

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Шмырова Анастасия Ивановна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ
С АДСОРБИРОВАННЫМИ ПЛЕНКАМИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф–м.н., доцент Мизев А.И.

Пермь – 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	13
1.1 . Обзор литературы	13
1.2 . Выбор ПАВ и изучение их поверхностно-активных свойств	35
1.2.1 Экспериментальное изучение поверхностно-активных свойств растворов лаурата и каприлата калия методом максимального давления в пузырьке	42
1.2.2 Исследование поверхностной фазы растворов ПАВ, находящихся в равновесном состоянии, методом отрыва кольца и методом пластинки Вильгельми	48
1.2.3 Исследование поверхностной фазы растворов ПАВ на барьерной системе Ленгмюра	60
Заключение к Главе 1	72
ГЛАВА 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ С АДСОРБИРОВАННЫМИ ПЛЕНКАМИ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	73
2.1 Обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию термо- и концентрационно-капиллярной конвекции Марангони в задачах различной постановки	73
2.2 Экспериментальная установка, методика проведения эксперимента.....	112
2.3 Результаты экспериментального исследования	124
2.3.1 Нерастворимый ПАВ	124
2.3.2 Растворимый ПАВ	128
2.4 Обсуждение результатов и предложение физического механизма образования вихревой структуры	139
Заклучение к Главе 2	171

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НОВОГО НЕИНВАЗИВНОГО МЕТОДА СБОРА ЛЁГОЧНОГО СУРФАКТАНТА И ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ СУРФАКТАНТНОЙ СИСТЕМЫ ЛЕГКИХ ЧЕЛОВЕКА.....	173
3.1 Обзор литературы по методам сбора и изучению поверхностно- активных свойств легочного ПАВ	173
3.2 Описание установки и методики измерений.....	184
3.3 Результаты исследования	188
Заключение к Главе 3	195
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	197
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	199

Введение

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**:

1. экспериментально исследованы поверхностно-активные свойства веществ, используемых в конвективной задаче;
2. создана экспериментальная установка и разработана методика исследования структуры и устойчивости концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника ПАВ на поверхности жидкости, содержащей сурфактант;

3. проведены эксперименты с системами, содержащими на границе раздела как нерастворимый сурфактант, так и растворимые ПАВ с различным типом кинетики адсорбционных процессов;

4. предложен и апробирован новый неинвазивный метод сбора легочного сурфактанта человека путем барботирования выдыхаемого воздуха;

5. 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 статической 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.). Результаты исследований были 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.

Первая глава диссертации посвящена выбору и исследованию свойств поверхностно-активных веществ, используемых в дальнейшей работе, различными методами тензиометрии. Представлены результаты численных

значении объемных и поверхностных концентраций насыщенного монослоя, значений критических концентраций мицеллообразования, дана оценка характерных времен выхода систем на равновесное состояние, определен тип адсорбционно-десорбционной кинетики для всех растворов ПАВ. Предложен новый метод определения константы Ленгмюра-Шишковского, который наиболее эффективен при исследовании сурфактантов с большими временами адсорбционно-десорбционных процессов. Проведено сопоставление полученных результатов с работами других авторов.

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 примеси различного типа. Впервые проведенное систематическое экспериментальное исследование показало, что существование радиального осесимметричного течения возможно на поверхности свободной от молекул сурфактанта. Внесение в систему ПАВ любой поверхностной плотности, вне зависимости от его растворимости, приводит к формированию двух зон течения: радиальной зоны с осесимметричным течением в центре и многовихревого, периодического в азимутальном направлении, течения в зоне занятой сурфактантом. 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. Экспериментально показано, что в системах с растворимыми сурфактантами наблюдается лучшая сжимаемость адсорбированного слоя по сравнению с пленками нерастворимого ПАВ в силу меньшей поверхностной плотности растворимых сурфактантов, при которой достигается одинаковое поверхностное давление.

Третья глава посвящена описанию разработанной методики сбора аэрозольных частиц легочной жидкости, содержащей поверхностно-активные компоненты (легочный сурфактант), путем барботирования выдыхаемого воздуха через физиологический раствор. С помощью указанного метода был проведен сбор нативного материала в группе здоровых людей и группе больных с различными стадиями заболевания туберкулезом легких. Приведены результаты экспериментального исследования поверхностно-активных свойств собранного физиологического материала и систем, содержащих искусственный легочный сурфактант, полученные методами динамической тензиометрии с использованием лотка Ленгмюра. На основе имеющихся данных с помощью сравнительного анализа дана оценка состояния сурфактантной системы легких для двух референтных групп, предложен новый метод экспресс диагностики.

В заключении диссертации изложены основные результаты диссертационного исследования и определены перспективные направления дальнейшей работы.

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 результатов, обсуждение и анализ осуществлен совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доценту, кандидату физико-математических наук Мизеву А.И. за поддержку и помощь, оказанную при работе над диссертацией.

Автор благодарен кандидату физико-математических наук заведующему лабораторией Костареву К.Г. за постоянное внимание к работе, полезные советы и замечания.

Автор искренне признателен доктору медицинских наук, профессору Пеленёвой И.М. и кандидату физико-математических наук Мизевой И.А. за помощь, оказанную при работе над материалом третьей главы диссертации.

Автор благодарен доктору физико-математических наук, заведующему кафедры прикладной физики ПНИПУ Брацуну Д.А. и сотруднику ИТХ УрО РАН ведущему-инженеру Лысенко С.Н. за консультацию и помощь при работе над материалом первой главы диссертации.

Автор отдельно выражает благодарность мужу Шмырову А.В. за оказанную поддержку и помощь на всех этапах работы над диссертацией.

Глава 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1 Обзор литературы

Основные понятия физической химии

Для введения понятия поверхностного натяжения рассмотрим строение поверхности раздела на примере случая контакта жидкой и газообразной фазы. Молекулы жидкости, находясь в объемной фазе, испытывают действие сил притяжения (когезии) со стороны окружающих молекул. Эти силы уравнивают друг друга и равнодействующая их равна нулю. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела “воздух-вода”, испытывают со стороны граничащих фаз действие разных по величине сил и обладают некоторым избытком энергии по сравнению с молекулами, находящимися внутри жидкой фазы. Следствием этого является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v . Для описания состояния поверхностной фазы вводится понятие поверхностной энергии (поверхностная энергия Гиббса) G_s , равной

$$G_s = n_i (g_s - g_v), \quad (1.1)$$

где n_i – число частиц на поверхности [1].

Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил обладает избыточной поверхностной энергией. Отношение последней к единице поверхности S , называют удельной свободной поверхностной энергией или *поверхностным натяжением* (σ):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial S} \right)_{p,T,n_i} \quad (1.2)$$

Введение понятия поверхностного натяжения исторически обусловлено сложившимся принципом описания систем, содержащих поверхности жидкостей. Свободная поверхностная энергия является неотъемлемой характеристикой поверхности, в то время как поверхностное натяжение представляет собой лишь математическое понятие, эквивалентное ей.

Для ввода термодинамического определения поверхностного натяжения запишем фундаментальное уравнение для энергии малого равновесного участка поверхности U с прилегающими равновесными фазами жидкость – газ или жидкость – жидкость, принимая толщину поверхностного слоя бесконечно малой;

$$dU = Tds + dA = \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.3)$$

где s – энтропия; N_i и μ_i – количество (число молекул или молей) и химический потенциал i -ой компоненты в рассматриваемой системе соответственно; dA – работа; T – температура [2].

Поверхностное натяжение σ определим, как работу образования единицы площади новой поверхности путем растяжения старой при неизменном состоянии объемной фазы:

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_V, \quad (1.4)$$

где S – площадь поверхности, V – объем жидкости.

Выражая работу из уравнения (1.3) и вводя понятие большого термодинамического потенциала Ω :

$$\Omega = U - Ts - \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.5)$$

получаем термодинамическое определение поверхностного натяжения как работы образования единицы новой поверхности при заданном состоянии объемов фаз (т.е. при заданных значениях температуры и химических потенциалов), или как поверхностную плотность избыточного большого термодинамического потенциала:

$$\sigma = \frac{\Omega}{S}. \quad (1.6)$$

Как упоминалось выше, поверхностная энергия G_s и поверхностное натяжение σ связаны между собой. В результате стремления системы к минимуму энергии G_s может уменьшаться как вследствие сокращения межфазной поверхности, так и в связи со снижением межфазного поверхностного натяжения. Уменьшение площади поверхности раздела фаз может происходить за счет образования сферических капель, укрупнения частиц при коагуляции, коалесценции, изотермической перегонке и т.д. Снижение поверхностного натяжения может наблюдаться в ходе таких поверхностных явлений, как адгезия, смачивание, образование новой поверхности раздела фаз при появлении на границе новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества, адсорбции или десорбции. *Адсорбция* определяется, как процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз. Обратным процессом адсорбции является *десорбция* [1]. В общем случае поверхностное натяжение водных растворов, в зависимости от природы растворённого вещества, может быть как выше, так и ниже поверхностного натяжения чистой воды. Вещества, снижающие её поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ), а повышающие – поверхностно-инактивными веществами (ПИАВ) [3].

Поверхностно–активные вещества (ПАВ) – это вещества с асимметричной молекулярной структурой, молекулы которых содержат одну или несколько гидрофильных групп и один или несколько гидрофобных радикалов. Такая структура, называемая дифильной, обуславливает поверхностную (адсорбционную) активность ПАВ, т.е. их способность концентрироваться на межфазных поверхностях раздела (адсорбироваться), изменяя их свойства. ПАВ применяют для самых разнообразных целей: в качестве моющего агента, для стабилизации эмульсий, пен, суспензий, для защиты от испарения, флотации, понижения прочности обрабатываемых

материалов. Теоретически любое химическое соединение, имеющие в молекуле гидрофобные и гидрофильные участки, будет поверхностно-активным, т.к. такие вещества способны понижать поверхностное натяжение. Однако, только некоторые из них, обладающие определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью являются достаточно эффективными. Поверхностной активностью в отношении неполярной фазы (газ, углеводородная жидкость, неполярная поверхность твердого тела) обладает углеводородный радикал, который выталкивается из полярной среды. В водном растворе ПАВ на границе с воздухом образуется адсорбционный мономолекулярный слой с углеводородными радикалами, ориентированными в сторону воздуха. По мере его насыщения молекулы ПАВ, уплотняясь в поверхностном слое, располагаются перпендикулярно поверхности (нормальная ориентация) или близко к нему [4]. Различают два основных класса ПАВ, образующих растворимые и нерастворимые пленки на свободной поверхности жидкости.

Физико-химические свойства нерастворимых ПАВ

Рассмотрим сначала случай *нерастворимых ПАВ*. Если работа адгезии между молекулами ПАВ и воды больше чем работа когезии между молекулами самого вещества, то нанесенное практически нерастворимое и нелетучее вещество на поверхность с бóльшим поверхностным натяжением, растекаясь, образует поверхностную пленку толщиной в одну молекулу. Такими веществами по отношению к воде являются жирные кислоты, высшие спирты, амины и т.д. Если же площади свободной поверхности недостаточно для образования монослоя, то после растекания избыточная часть молекул собирается в капли большей толщины. Процесс образования устойчивого поверхностного монослоя молекул ПАВ можно рассматривать как процесс растворения гидрофильной группы в воде при сопротивлении погружению ее гидрофобной части. Существующая тангенциальная когезия

между длинными цепями, препятствует проникновению молекул в объем, содействуя их плотной упаковке на поверхности. В общем случае мономолекулярные пленки могут существовать в различных видах, соответствующих трем агрегатным состояниям вещества в объеме – твердое, жидкое и газообразное. Также в настоящее время различают следующие типы нерастворимых пленок, классификацию которых осуществляют по величине тангенциальной когезии между молекулами на поверхности [5, 6]:

- 1) *конденсированные пленки* – пленки с плотно упакованными молекулами, круто ориентированными к поверхности (пленки спиртов и ряда кислот)
- 2) *жидко-растянутые* – всё ещё сплошные, но имеющие значительно большее значение относительной площади, приходящейся на одну молекулу.
- 3) *газообразно(парообразно)-растянутые* – пленки обладающие меньшей когезией, чем жидко-растянутые и не имеющие области постоянного давления
- 4) *газообразные* – пленки, в которых молекулы движутся независимо друг от друга, а тангенциальную когезию можно считать равной нулю.

Ранее считалось, что одно и то же вещество в зависимости от внешних условий может образовывать любую из вышеописанных типов пленку, но не пару или более из них одновременно [5,6], однако позже было обнаружено, что есть пленки с переходным состоянием, в котором островки конденсированного слоя могут находиться в окружении газового [7]. Существуют и другие классификации, такие как классификация Д.Г. Дервичина [8], В.Д. Харкинса [9], однако, наименее распространенные в виду наиболее их тонкой градации и отсутствия точных методов определения.

Рассмотрев определение поверхностного натяжения через работу, необходимую для изменения площади на единицу поверхности, приведем определение такого физического понятия, как поверхностное давление π .

Последние есть разность поверхностных натяжений чистой поверхности – σ_0 и поверхности, содержащей примесь – σ :

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (1.7)$$

Поверхностное давление является характеристикой мономолекулярного слоя и связано с состоянием границы раздела, содержащей молекулы ПАВ. Поверхностное давление также может быть выражено через работу, совершаемую подвижным барьером, сжимающим поверхностный слой на единицу площади [7].

Для определения агрегатного состояния вещества в пленке заданной концентрации используют графики изменения поверхностного давления от относительной площади, приходящейся на одну молекулу, так называемые изотермы Ленгмюра. На рис. 1.1 представлены описанные изотермы для идеализированного вещества (рис. 1.1–1), абсолютно нерастворимого и не растекающегося по поверхности воды, миристиновой кислоты (рис. 1.1–2), олеиновой кислоты (рис. 1.1–3), взятые из работы [4].

Известно, что каждый участок изотермы соответствует определенному типу монослоя. Так, например, жидкая пленка миристиновой кислоты, находясь в разряженном состоянии (рис. 1.1, кривая 2а), при сжатии переходит в другое агрегатное состояние, образуя твердые конгломераты, что соответствует горизонтальному участку б на кривой 2 (рис. 1.1). Дальнейший рост давления приводит к тому, что пленка полностью переходит в конденсированное состояние – вертикальный участок с. Известно, что состояние пленки зависит от природы головной группы и от длины углеводородной цепи. Если молекула ПАВ содержит более 20 углеродных атомов, то пленка обычно находится в твердом состоянии. Размеры же головных групп при этом мало влияют на состояние пленки, однако определяют степень ее сжатия при внешнем воздействии.

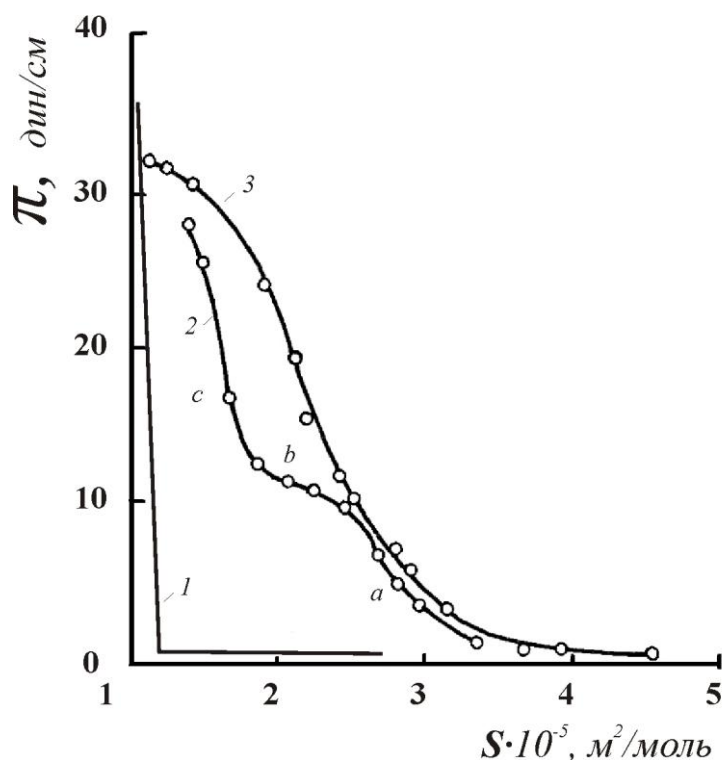


Рис. 1.1. Зависимость поверхностного давления от площади поверхности (изотермы Ленгмюра): 1 – идеализированное вещество, абсолютно нерастворимое и не растекающееся по поверхности воды; 2 – миристиновая кислота; 3 – олеиновая кислота [4]

Еще в 1917 году Ленгмюром была описана методика изучения микроструктуры пленок ПАВ [10]. В основе данной методики лежало измерение поверхностного давления монослоев нерастворимых ПАВ, адсорбированных на границе раздела вода-воздух. Плёнка наносилась на поверхность воды, заполняющей до краев экспериментальную кювету – лоток Ленгмюра. Для очистки поверхности по методу Покельс, лоток был снабжен специальными барьерами [11, 12, 13]. Измеряя зависимость изменения поверхностного давления от относительной площади, приходящейся на одну молекулу плёнки, Ленгмюр показал, что для ряда жирных кислот, находящихся в конденсированном состоянии, изменение углеводородной цепи в молекулах практически не ведет к изменению относительной площади. Данный факт свидетельствует о том, что молекулы на поверхности ориентированы под одним и тем же углом, близкому к нормали. Для слаборастворимых кислот с более коротким хвостом было показано, что молекулы находятся почти в горизонтальном положении и

способны свободно двигаться по поверхности, не будучи связанными между собой. Тогда же Ленгмюр ввел уравнение состояния, описывающее связь *поверхностного двумерного давления* и относительной площади поверхности, приходящаяся на одну молекулу:

$$\pi S = kT, \quad (1.8)$$

где π – поверхностное давление пленки, S – площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в монослое, k – константа Больцмана, T – температура.

Несмотря на неоспоримую значимость для анализа плёнок ПАВ графиков зависимости поверхностного давления от относительной площади на одну молекулу, более удобными являются изотермы, построенные в координатах $\pi(S_m/S)$ [7]. Где параметр S_m равен площади поверхности, приходящейся на одну молекулу в предельном случае максимально заполненного монослоя. Характерные зависимости поверхностного давления от относительной площади поверхности для веществ, взятых из разных гомологических рядов (площадь поперечного сечения на молекулу максимально заполненного монослоя различна), но с одинаковой длинной углеводородного хвоста: олеиновой кислоты, моноолеата пентаэритрита, диолеата пентаэритрита и триолеата пентаэритрита представлены на рис. 1.2, а. Из графика видно, что в координатах $\pi(S_m/S)$ кривые выпрямляются и совпадают, а значит давление в этих пленках пропорционально отношению площади, занимаемой молекулой в предельно насыщенном монослое, к площади поперечного сечения молекулы в данном состоянии. Изотермы $\pi(S)$ для веществ одного гомологического ряда ненасыщенных карбоновых кислот с различным числом углеродных атомов в молекуле от 16 до 24 представлены на рис. 1.2, б [14, 15]. Видно, что изотермы лежат в очень узкой области, значение S_m у них одинаково и не зависит от длины молекулы.

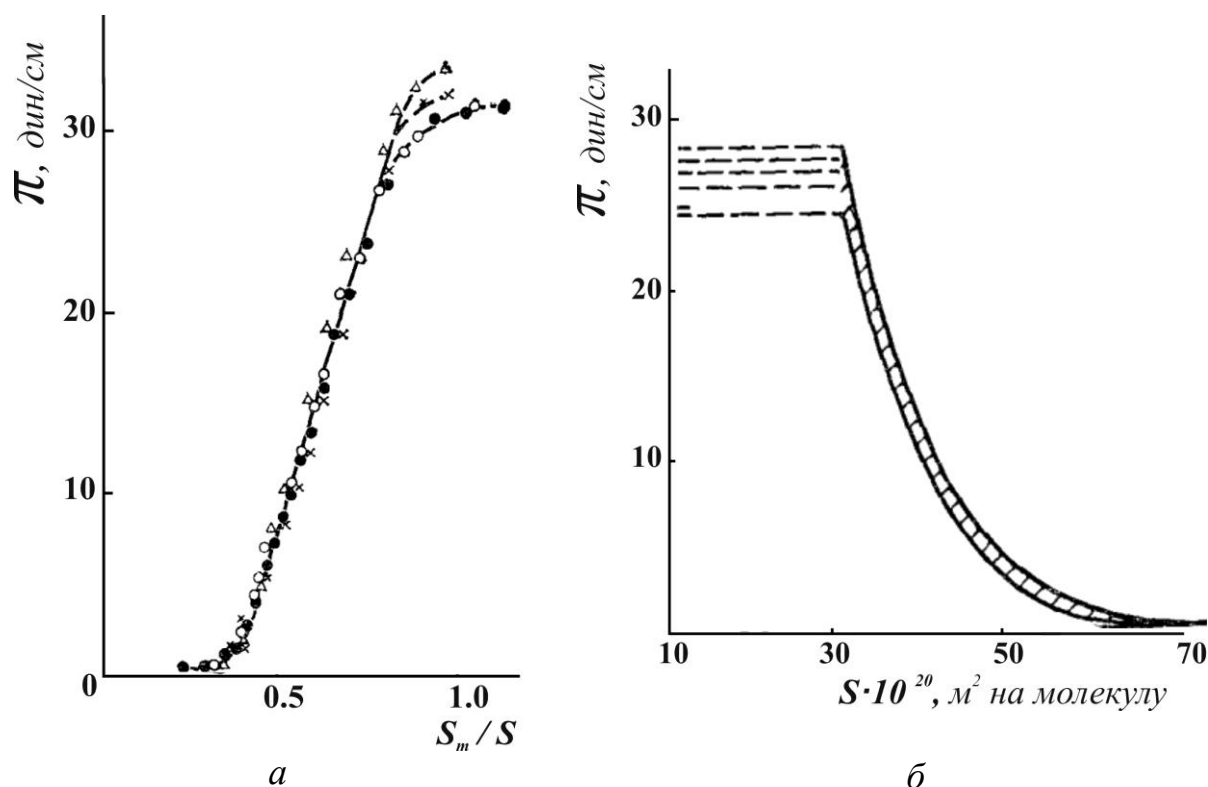


Рис. 1.2. Зависимость поверхностного давления от (а) относительной площади поверхности: ● – олеиновая кислота, × – моноолеат пентаэритрита, Δ – диолеат пентаэритрита, ○ – триолеат пентаэритрита и (б) площади, приходящейся на одну молекулу монослоев ненасыщенных карбоновых слоев [4]

Еще одним характерным параметром в задачах с адсорбированными пленками ПАВ является концентрация молекул сурфактанта на границе раздела – Γ . Данная величина определяется, как обратная площадь, занимаемая одной молекулой $\Gamma = 1/S$. В случае заполненного монослоя Γ принимает вид:

$$\Gamma_e = 1/S_m. \quad (1.9)$$

В дальнейшем величина Γ_e будет использована в качестве одного из основных параметров в концентрационно-капиллярной задаче. Переход от геометрического (S_m) к физико-химическому (Γ_e) определению состояния поверхностной фазы обусловлен стремлением ввести единое описание систем, содержащих молекулы как растворимых, так и нерастворимых ПАВ. Для таких систем Γ является одним из основных параметров, что более подробно будет рассмотрено ниже.

Физико-химические свойства растворимых ПАВ

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию устойчивости и структуры концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности жидкости, содержащей адсорбированный слой молекул как нерастворимого, так и растворимых сурфактантов и поиску единого способа описания поведения систем, содержащих поверхностно-активные примеси различного типа. Данная часть главы содержит описание основных физико-химических процессов, протекающих на границе раздела в системах с растворимыми ПАВ с различными типами кинетики адсорбционно-десорбционных процессов. Приведены основные термодинамические соотношения, связывающие поверхностную концентрацию ПАВ – Γ , поверхностное натяжение – σ и объемную концентрацию растворенного вещества – C . Введены понятия предельной адсорбции и значения объемной (C_e) и поверхностной (Γ_e) концентрации насыщенного монослоя, константа Ленгмюра-Шишковского (K), а также описан процесс фазового перехода с формированием в объемной фазе устойчивых конгломератов – мицелл, при концентрации равной критической концентрации мицеллообразования ($C_{ККМ}$).

Система, в которой поверхностно-активный компонент растворим, является более сложной, так как многие явления в таких системах вызваны неравновесным состоянием поверхностного слоя. В образовании поверхности начинают участвовать адсорбционно-десорбционные процессы, которые определяют равновесное состояние поверхности и скорость его достижения. Так как молекулы ПАВ обладают меньшим значением поверхностного натяжения, то адсорбируясь на поверхности, они замещают более полярные молекулы менее полярными, при этом создавая градиент концентрации в приповерхностном слое. В свою очередь диффузионные процессы стремятся восстановить равенство концентраций во всей системе. Окончательное равновесие наступает, когда осмотические силы (диффузия), стремящиеся

выровнять концентрацию, уравниваются поверхностными молекулярными силами, стремящимися целиком заполнить поверхность молекулами, обладающими наименьшей свободной поверхностной энергией [5, 16].

Интерес к данным системам всё время растёт вследствие их широкого распространения в природе, многочисленных приложениях и технологических процессах – флотации, повышении нефтеотдачи пластов, производства волокна, процессов нанесения покрытий, всплывающих пузырьков в растворах ПАВ, поверхностных волнах, динамических углах смачивания, текучести и истончении жидких пленок, массопереносе, осаждении и фильтрации, осуществлении очистки в энергетике, в химической промышленности, в медицине и т.д. [17, 18, 19].

Для растворов ПАВ важно различать статическое и динамическое поверхностное натяжение (ПН). Неравновесное поверхностное натяжение часто называют динамическим, а равновесное – статическим. Если предположить, что свежая поверхность образуется мгновенно, то в начальный момент времени структура и состав объемной фазы распространяются вплоть до границы раздела. Однако уже в такой, на первый взгляд, абсолютно однородной системе формируется неоднородность компонентов по давлению, температуре и химическим потенциалам в поверхностной зоне, которая так же мгновенно переходит в возмущенное состояние и в дальнейшем стремиться к равновесию. Механическое равновесие (однородность нормальной составляющей тензора давления) устанавливается наиболее быстро, за время порядка $10^{-12} \div 10^{-11}$ с. Затем устанавливается тепловое равновесие (выравнивается температура), происходит адсорбция и десорбция (поверхностно-инактивных) растворённых веществ, а так же идет процесс ориентации молекул и ионов в поверхностном слое. В начальный момент адсорбции еще нет, но поверхностное натяжение уже есть, поскольку образование свежей поверхности требует определенной работы. Такое натяжение в отсутствии адсорбции (но обычно уже при установлении механического и теплового

равновесия) называют часто динамическим поверхностным натяжением. Расчет последнего значительно проще, чем статического, а потому оно чаще встречается в теоретических моделях [20]. Известно, что скорость насыщения поверхностного слоя молекулами ПАВ при адсорбции зависит от природы растворенного вещества и равновесное значение поверхностного натяжения наступает лишь через некоторый промежуток времени, определяемый диффузионной подвижностью молекул. Достигаемое при этом статическое ПН всегда меньше ПН, измеренного до установления равновесия. Для установления адсорбционного равновесия в некоторых случаях требуется продолжительное время, измеряемое многими часами и даже сутками [21]. Данное утверждение еще раз будет показано экспериментально в ходе исследования поверхностно-активных свойств растворов некоторых ПАВ.

По скорости релаксационных процессов, протекающих на поверхности, различают три типа кинетики: адсорбционную, диффузионную и смешанную. К первому типу кинетики относятся вещества, для которых времена адсорбционных процессов гораздо больше диффузионных времен. В силу медленной адсорбции по сравнению с диффузией концентрацию молекул ПАВ в приповерхностном слое можно считать константой. Диффузия успевает отвести от поверхности лишние молекулы в случае десорбции или подвести туда новые в случае адсорбции [22, 23]. Если же характерное время установления равновесия между поверхностным и приповерхностным слоем за счет адсорбции много меньше времени диффузии, то говорят о диффузионной кинетике [22, 23]. В этом случае при любых изменениях в толще раствора доставка молекул ПАВ на поверхность происходит практически мгновенно, а система находится в состоянии термодинамического равновесия. Если отдать предпочтение какому-то процессу переноса невозможно, то говорят о смешанной кинетике [22, 23].

Рассматривая межфазную границу необходимо также отметить тот факт, что при переходе из одной среды в другую термодинамические величины

изменяются плавно, что свидетельствует о том, что граница обладает некоторой толщиной. Однако, для удобства работы и описания свойств системы Гиббс разработал подход, который позволяет построить термодинамику поверхностных явлений без учета толщины граничных слоев [24]. Вместо реальной межфазной границы Гиббс предложил ввести математическую модель *разделяющей поверхности*, к которой можно отнести те или иные поверхностные характеристики. В общем случае разделяющая поверхность выбирается таким образом, чтобы она была нормальной к градиенту плотности в переходной зоне и, следовательно, в случае плоской границы ее можно заменить плоскостью. Гиббс показал [25], что в общем случае выбор положения поверхности произволен и определяется обращением в нуль различных экстенсивных характеристик поверхностного слоя, пропорциональных площади межфазной поверхности. Случаю эквимолекулярной разделяющей поверхности соответствует такое положение введённой плоскости, при котором величина избыточной массы обращается в нуль. Поверхностный избыток массы – это масса поверхностного слоя, определяемая разностью истинных и экстраполированных распределений плотности в граничных слоях, на рис 1.3 это соответствует заштрихованной области.

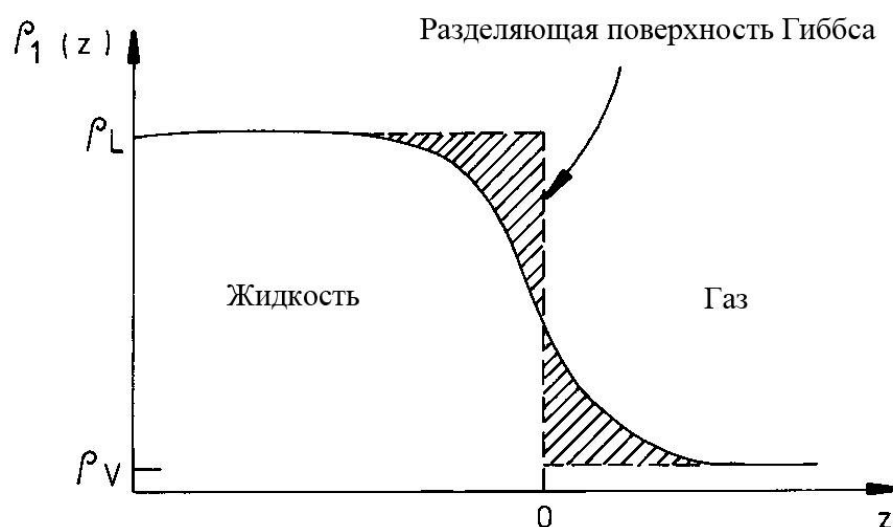


Рис. 1.3 определение положения разделяющей поверхности через поверхностный избыток массы [25]

Другим выбором определения положения разделяющей поверхности является условие обращения в нуль избыточного числа частиц в граничном слое. В этом случае поверхность называется эквимольарной, а избыточная свободная энергия принимает вид $G_s = \sigma S$. Гиббс также показал, что с помощью так называемого механического определения поверхностного натяжения через интеграл разности давлений вблизи межфазной поверхности и вдали от нее, можно найти такое положение поверхности, на которой поверхностное натяжение будет действовать наиболее эффективно (поверхность натяжения).

Универсальным термодинамическим соотношением, связывающим поверхностную концентрацию ПАВ и поверхностное натяжение при изменении объемной концентрации растворенного вещества, можно считать уравнение Гиббса. Для разбавленных растворов оно имеет вид [5, 7, 16, 21]:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln C}, \quad (1.10)$$

где Γ – поверхностная концентрация молекул ПАВ, σ – поверхностное натяжение, C – концентрация ПАВ в объеме; R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Наиболее часто в работах используют зависимость поверхностного натяжения от объемной концентрации ПАВ в растворе (рис. 1.4). Используя график зависимости поверхностного натяжения от объемной концентрации, построенный в полулогарифмическом масштабе (рис. 1.4), и уравнение Гиббса (1.10) можно получить связь между объемной C и поверхностной Γ концентрацией растворимого сурфактанта – изотерму адсорбции. В общем случае в уравнении состояния связь между поверхностным давлением и концентрацией может быть различной. На сегодняшний день существует около шести соотношений, каждое следующее учитывает все более сложные физико-химические процессы в приповерхностном слое.

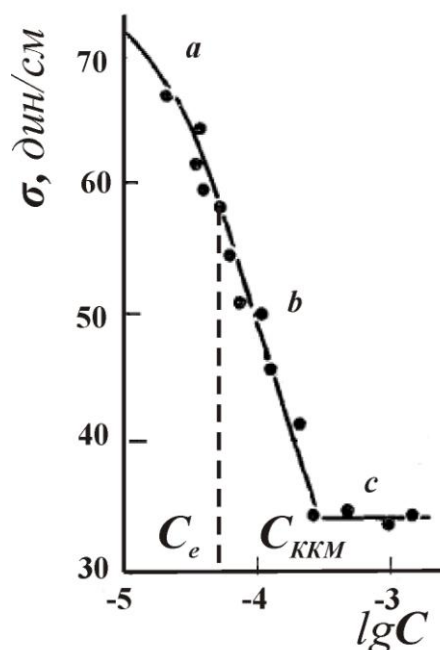


Рис. 1.4 Изотерма поверхностного натяжения деканола в системе вода-воздух [4]

Наиболее часто используемой изотермой, учитывающей процессы формирования монослоя, но остающейся достаточно простой является изотерма Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_e \frac{C}{K+C}, \quad (1.11)$$

где Γ_e , как и в случае с нерастворимыми ПАВ, обозначена предельная концентрация вещества, адсорбированного на границе раздела (предельная адсорбция). K – константа адсорбционного равновесия, (*константа Ленгмюра-Шииковского*), которая равна отношению коэффициентов адсорбции и десорбции.

$$K = \frac{k_{desorption}}{k_{adsorption}} \quad (1.12)$$

Уравнение Ленгмюра (1.11) справедливо в пределе уже установившейся кинетики, т.е. в случае достигнутого равновесия между объемной и поверхностной фазами. В отличие от нерастворимых ПАВ, предельная концентрация насыщенного монослоя для растворимых сурфактантов может быть достигнута и при не полностью заполненном поверхностном слое. На

изотерме поверхностного натяжения (рис. 1.4) данному состоянию соответствует точка перехода криволинейного участка зависимости (*a*) в линейный (*b*), что говорит о достижении на границе раздела предельной адсорбции. Значение C_e соответствует концентрации сурфактанта в объеме, при которой происходит насыщение границы раздела молекулами ПАВ. При $C > C_e$ поверхностное натяжение падает с ростом значения $\ln C$ по линейному закону (участок *b* на рис. 1.4). Используя уравнение Гиббса (1.10), по наклону данной части изотермы можно рассчитать поверхностную концентрацию насыщенного монослоя – Γ_e .

Исходя из состояния молекул сурфактанта в растворе условно различают истинно растворимые (молекулярно-диспергированные) и коллоидные ПАВ. Условность такого разделения состоит в том, что одно и то же вещество может относиться к обеим группам в зависимости от условий и химической природы растворителя. Обе группы ПАВ адсорбируются на фазовых границах, в то время как объемные свойства, связанные с возникновением мицеллярной фазы, проявляют лишь коллоидные ПАВ [21]. Указанные группы ПАВ отличаются значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), зависящего от числа углеродных групп. В 60-х годах XX века Дж. Девисом [26] была разработана шкала ГЛБ со значениями от 0 до 40. ПАВ, имеющие низкие значения ГЛБ, обладали липофильными (гидрофобными) свойствами, высокие – гидрофильными. Гидрофильность определяет интенсивность молекулярного взаимодействия вещества с водой, т.е. стремление создания адсорбционных связей молекул вещества с молекулами воды. Гидрофобность, напротив, является мерой отталкивания. Данное свойство позволяет молекулам вещества избегать контакта с водой. Предел растворимости ПАВ связан с критической концентрацией мицеллообразования – $C_{ККМ}$, при достижении которой добавление молекул сурфактанта в раствор не приводит к росту концентрации на границе раздела фаз – она остается постоянной, но, в то же время, происходит самоорганизация молекул ПАВ в объеме раствора (процесс

мицеллообразования или агрегации). В результате такой агрегации образуются устойчивые структуры – мицеллы. Отличительным признаком мицеллообразования является помутнение раствора, изменение электропроводности, поверхностного натяжения, вязкости, светорассеяния и др. Число молекул, образующих мицеллу, может варьироваться от нескольких десятков до сотен молекул. С ростом концентрации ПАВ в растворе растет не столько общее число мицелл, сколько увеличивается размер и изменяется форма отдельно взятой мицеллы [21]. При объемных концентрациях больших C_e в случае неограниченной растворимости примеси в растворителе, поверхностное натяжение падет до собственного значения поверхностного натяжения ПАВ, если же растворимость вещества ограничена, то поверхностное натяжение понижается до момента, пока растворение не прекратится. На изотерме данный фазовый переход соответствует значению $C = C_{KKM}$ и переходу в горизонтальный участок графика зависимости $\sigma(C)$.

Выяснить ориентацию молекул ПАВ на границе раздела можно, используя *правило Дюкло–Траубе*, которое гласит, что в одном гомологическом ряду в слабых растворах ПАВ поверхностная активность молекул возрастает примерно втрое при переходе от одного гомолога к другому, т.е. при увеличении длины углеводородного радикала на группу CH_2 . Как показал Ленгмюр, это соответствует росту работы адсорбции в арифметической прогрессии при удлинении цепи на каждую группу CH_2 . Последнее свидетельствует о том, что все группы CH_2 в цепи расположены одинаково по отношению к поверхности, что возможно только при параллельной ориентации молекул к границе раздела. Из чего Ленгмюр и сделал вывод, что правило о концентрациях гомологов, соответствующих одинаковому адсорбционному эффекту (правило Траубе) равносильно утверждению о параллельной ориентации молекул в разряженных газообразных пленках.

Методы исследования поверхностных свойств жидких систем, содержащих ПАВ

Наиболее развитыми методами изучения поверхностных свойств жидкостей на сегодняшний день являются физико-химические методы, основанные на применении тензиометрии – исследовании поверхностных свойств межфазной границы путем измерения поверхностного натяжения. Существует два типа методов измерения поверхностного натяжения: статические и динамические. Первые предназначены для измерения характеристик границы раздела в равновесном состоянии, когда поверхностный слой полностью сформировался. Динамические методы применяются для исследования поверхностной фазы во время ее становления, когда процессы адсорбции/десорбции формируют слой ПАВ на вновь образованной поверхности [27]. Существует множество источников, объединяющих в себе описание методов измерения поверхностных свойств различных веществ [23, 28, 29, 30, 31]. Только в работе А.И. Русанова и В.А. Прохорова [20] представлено детальное описание более чем тридцати методов определения поверхностного натяжения различных жидкостей. Рассмотрим наиболее часто из них встречающиеся.

К статическим методам относятся: классический *метод капиллярного поднятия, втягивающейся пластинки Вильгельми и метод отрыва кольца дю Нуи*.

Методы, основанные на анализе капиллярных эффектов, являются одними из старейших методов измерения поверхностного натяжения и обычно считают наиболее точным, однако существуют различные технические трудности, связанные с его реализацией. Одной из таких проблем является изготовление капилляра единого радиуса по всей длине и точного определения его внутреннего диаметра. Жидкость должна полностью смачивать стенки капилляра, чтобы не было неопределенности, связанной с краевым углом смачивания. Капилляр следует устанавливать

строго вертикально. Кроме того, метод капиллярного поднятия не очень удобен для измерения межфазного поверхностного натяжения между двумя жидкостями. Различные варианты метода капиллярного поднятия рассмотрены в работах [2, 6, 28, 32, 33, 34, 35].

Впервые метод измерения поверхностного натяжения с помощью тонкой пластинки был предложен Вильгельми еще в 1863 году [36]. Аналогичный ему метод отрыва кольца впервые разработал дю Нуи [37]. Суть метода заключается в измерении силы втягивания пластинки, частично погруженной в исследуемую жидкость. В дальнейшем измеренная сила используется для расчета межфазного натяжения. Что касается метода отрыва кольца, то это классический метод для определения поверхностного/межфазного натяжения, основанный на измерении максимального усилия, которое требуется для отрыва кольца с известной геометрией, сделанного из хорошо смачиваемого материала, при его вытягивании из жидкости [38, 39].

Необходимо также упомянуть методы, основанные на анализе баланса между капиллярными силами и гравитационными. К ним относятся *метод измерения веса падающей капли, метод определения формы лежащей и висящей капли, метод вращающейся капли*. Все выше перечисленные методы, относящиеся к равновесным, можно использовать для изучения медленных изменений структуры поверхностного слоя, в случаях, когда поверхностное натяжение определяется у сформировавшейся поверхности. Однако, для изучения динамически меняющейся границы раздела, при исследовании релаксационных эффектов в растворах ПАВ на малых временах жизни поверхности необходимо использовать динамические методы. К таковым относится *метод Ленгмюра и метод максимального давления в пузырьке* (метод Кантора–Ребиндера). Более подробно данные методы будут описаны в основной части данной главы.

Еще одним способом определения динамического поверхностного натяжения можно считать так называемые поточные методы. К ним

относятся *метод колеблющейся струи* и *метод капиллярных волн*. Впервые математическая теория колебаний в струе была разработана Рэлеем в 1879 г. Бор предложил более строгую теорию, которая позднее была уточнена К.Л. Сатерлендом [40]. Как было показано, данный метод не пригоден для исследования поверхностей раздела жидкость — воздух, которые стареют в течение десятых долей секунды. Эта задача решается с помощью метода, основанного на изменении формы падающего столбика жидкости от его поверхностного натяжения. Этот метод, разработанный С.С. Эдисоном и Т.А. Элиотом [41], подробно обсуждается в работе Ф.Х. Гарнера и П. Мина [42]. Обзор работ по капиллярным волнам можно найти в статье Дж. Лукассена и Р.С. Хансена [43].

Как показывают наблюдения, наличие в многокомпонентных системах диффундирующих поверхностно-активных веществ приводит к развитию капиллярных эффектов, нередко сопоставимых по интенсивности воздействия с гравитационной конвекцией. Соответственно, результат конкуренции объемных и поверхностных сил определяется не только уровнем гравитации, но и геометрией системы жидкостей и состоянием границы раздела фаз. В этих условиях описание массопереноса и движения вблизи межфазной границы невозможно без учета динамики формирования и эволюции поверхностной фазы ПАВ. Модели нестационарного массопереноса, существующие на сегодняшний день, предполагают тщательную проверку в экспериментальных исследованиях. Множество публикаций, посвященных исследованию поверхностных свойств смешанных систем, базируются на изучении равновесных состояний [44]. Однако при таком подходе теряется информация о процессах формирования поверхностной фазы. Недостаточность равновесного подхода становится особенно очевидной в технологических процессах с динамически меняющимися условиями существования свободной поверхности. Более плодотворным видится другой подход, который нашёл своё воплощение в монографиях Йоссе [22, 23]. В работе [45] решение, полученное в [46], было

обобщено на случай динамического изменения поверхности. В работе [47] было предложено в уравнении для концентрации ПАВ в толще жидкости учесть конвективное слагаемое, возникающее из-за движения барьера. Показано, что в случае расходящихся по определенному (нелинейному) закону барьеров скорость дилатации поверхности сохраняется постоянной, а вся система быстро выходит на стационарный режим, для которого было получено аналитическое решение, хорошо согласующееся с экспериментом, поставленным теми же авторами.

Первой общепризнанной работой П. Йоссе можно считать описание равновесного состояния поверхности, содержащей ПАВ, в рамках термодинамической модели [48]. В совместных работах М. Ван Уффелена и П. Йоссе наблюдается хорошее согласование теории с экспериментом по определению диффузионного времени релаксации при изучении процесса достижения равновесного поверхностного натяжения [49, 50]. В данных исследованиях П. Йоссе впервые применил модернизированный динамический метод Ленгмюра. Позже новый экспериментальный подход был использован М. Ван Уффеленом в, так называемой, пик-тензиометрии. Очищенный лоток заполняется исследуемой жидкостью, в которую погружается пластинка Вильгельми. Движущийся барьер в начальный момент времени находится максимально близко к краю кюветы, ограничивая область от основной площади поверхности с частично погруженной в жидкость пластинкой. При движении барьера площадь увеличивается, а весы Вильгельми фиксируют изменение поверхностного натяжения. Данный феномен базируется на эффекте расширения поверхности и одновременной адсорбции сурфактанта из приповерхностных слоев. В то время как расширение границы раздела ведет к росту поверхностного натяжения, адсорбционный процесс приводит к его снижению. Когда эти два эффекта уравниваются друг друга, наблюдается максимум на графике зависимости $\sigma(S)$. Положение и высота пика характеризуют изучаемый сурфактант (десорбционные процессы) и скорость его выхода на поверхность

(адсорбционные процессы). Разработав теорию конвективной адсорбции и десорбции ПАВ, которая наблюдается в системах с изменяющейся площадью поверхности, П. Йосс показал, что процессы, протекающие на межфазной границе, уменьшают время перераспределения сурфактанта и приводят систему к равновесному состоянию гораздо быстрее. Также он получил хорошее согласование аналитических кривых с экспериментальными данными [49, 50, 51, 52, 53]. В работах также было получено аналитическое решение для произвольного закона движения барьеров как для случая расходящихся [49,50 ,51,52], так и сходящихся барьеров [53]. При этом было показано, что задачу с конвективным слагаемым, сильно усложняющим получение решения, посредством применения преобразования В.Г. Левича [54], можно свести к задаче со сложным законом диффузии, но уже без конвекции. Акцент был сделан на том факте, что задачи о сжимающейся поверхности существенно отличаются от задач с расширяющейся поверхностью, так как в первом случае конвективная поправка, введенная в [47], требует коррекции, которая подробно обсуждается в работе [50]. Интерес исследователей к изучению расширяющейся поверхности был вызван тем, что именно такой процесс протекает при определении динамического поверхностного натяжения с использованием метода растущего пузырька, висячей капли[23].

В работах [51, 52, 53] представлены результаты измерения поверхностного натяжения методом пик-тензиометрии для различных концентраций раствора каприновой кислоты от времени при различной скорости движения барьера. Лишь одна работа, посвященная сжимающейся поверхности, которая меняется по специальному закону – удельная площадь поверхности (отношение только что закрытой барьером площади к оставшейся еще свободной поверхности) меняется с постоянной скоростью [53], что значительно упрощает расчеты. Полученный опыт позволил интерпретировать результаты по измерению динамического натяжения различных веществ, таких как: каприновая кислота, Triton X-100, Brij 58, и

описать их поведение теоретически [55, 56]. В работе [57] П. Йосс и Г. Серриен одними из первых показали существование адсорбционно/десорбционной кинетики на примере экспериментальных результатов по изучению динамического поверхностного натяжения, полученных методом осциллирующей струи для *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола и *n*-гексанола.

Лишь в девяностых годах XX века в работах [58, 59] была показана возможность использования модифицированного метода колеблющейся струи для одновременно измерения динамического поверхностного натяжения и поверхностного потенциала. Проведен сравнительный анализ экспериментальных результатов для желатина и различного рода ПАВ, находящихся на поверхности воды и водно-глицериновой смеси при различных температурах, полученных методом максимального давления в пузырьке и методом осциллирующей струи. Благодаря работам П. Йосса, А.В. Макиевского и В.Б. Файнермана [60, 61] метод максимального давления в пузырьке претерпел значительное изменение и стал более универсальным. При исследованиях было установлено понятие эффективного возраста поверхности, что сделало этот метод одним из самых надежных измерений динамического поверхностного натяжения на малых временах адсорбции. Наиболее полно результаты изучения динамических свойств формирования поверхностной фазы как экспериментально, так и теоретически представлены в монографии [22]. В первой главе диссертации изложены результаты исследования по изложенной выше тематике, которые также были опубликованы в следующих статьях [62, 63, 64, 65, 66].

1.2 Выбор ПАВ и изучение их поверхностно-активных свойств

Основная задача, решению которой посвящена данная диссертация, заключается в исследовании устойчивости капиллярного течения от сосредоточенного источника в присутствии ПАВ известной концентрации,

адсорбированного на границе раздела. Во второй главе подробно описаны экспериментальные результаты, полученные в ходе наблюдения и поиска способа единого описания поведения систем, содержащих примеси различной природы, путем введения безразмерного параметра. Однако, прежде чем приступить к выполнению основной задачи, необходимо осуществить выбор используемых в дальнейшем веществ, а также провести дополнительные исследования их поверхностно-активных свойств. В работе была исследована устойчивость концентрационно-капиллярного течения на свободной границе раздела при наличии на ней сурфактантов различного рода: нерастворимый и растворимый ПАВ.

В качестве нерастворимого сурфактанта, наносимого на границу раздела, была использована олеиновая кислота, относящаяся к гомологическому ряду непредельных карбоновых кислот. Это маслянистая полупрозрачная жидкость без запаха с химической формулой $C_{17}H_{33}COOH$. Данная кислота является первой жидкой из ряда жирных кислот, не образующих твердых пленок на границе раздела при сжатии поверхностного слоя, о чем свидетельствует характерный график зависимости поверхностного давления от площади поверхности (рис. 1.1, кривая 3) и давления от степени насыщения поверхности молекулами ПАВ (рис. 1.5) [7].

На рис. 1.1 кроме изотермы для олеиновой кислоты также приведены зависимости для идеализированного вещества, абсолютно нерастворимого и не растекающегося по поверхности воды (кривая 1), и миристиновой кислоты (рис. 1.1, кривая 2). Ниже приведем более подробное описание состояний и процессов, протекающих в монослоях данных веществ, находящихся на жидкой подложке при изменении площади свободной поверхности. Твердые вещества с низкой температурой плавления (миристиновая, тридециловая кислота) при небольших концентрациях на поверхности образуют жидко-разряженные пленки, а при высоких – конденсированные. Как уже было отмечено ранее жидкая пленка миристиновой кислоты при сжатии поверхности, т.е. увеличению поверхностной концентрации, постепенно

затвердевает и в конечном итоге полностью переходит в конденсированное состояние. Дальнейшее сжатие поверхности приводит к росту поверхностного давления и более плотной упаковке молекул.

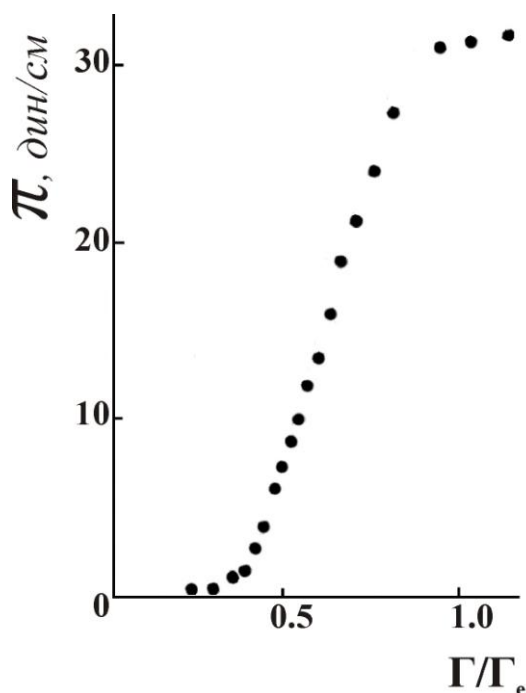


Рис 1.5 Зависимость поверхностного давления от степени насыщения поверхности молекулами ПАВ [4]

Известно, что чем вещество менее растворимо, тем ближе к оси ординат сдвинута изотерма в координатах $\pi(S)$, а ее вид приближается к вертикальной линии (кривая 1 на рис. 1.1), которая является изотермой для абсолютно нерастворимых и не растекающихся веществ такие как карбоновые кислоты, соли серебра. Из сравнения зависимостей, представленных на рис. 1.1 в силу отсутствия горизонтального участка на изотерме для олеиновой кислоты (кривая 3), можно сделать вывод, что данное вещество на всем диапазоне приведенных площадей находится в состоянии жидко-разряженной пленки и не образует твердых конгломератов. Более наглядным для восприятия можно считать график зависимости поверхностного давления от степени насыщения поверхности молекулами ПАВ – Γ/Γ_e (рис. 1.5) [7].

Из литературы известно, что поверхностная концентрация, при которой монослой можно считать полностью заполненным для случая олеиновой кислоты, равна $0.714 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$ [7], данная величина в дальнейшем была использована для расчета степени насыщения поверхностного слоя.

Приведя параметры и описание свойств олеиновой кислоты, как нерастворимого сурфактанта, перейдем к рассмотрению следующего ряда веществ, используемых в работе – растворимых ПАВ. Как уже было отмечено, существует огромное множество различных веществ, которые, попадая на поверхность границы раздела, способны понижать поверхностное натяжение в зависимости от своих физико-химических свойств. Однако, чтобы ограничить набор управляющих параметров системы в работе были выбраны ПАВы, относящиеся к одному гомологическому ряду. Данные вещества отличаются друг от друга длиной цепочки углеродного радикала в молекуле. Различие в строении должно приводить к изменению характерных параметров при переходе от одного гомолога к другому. В нашем случае это вызывает различия в поверхностной активности, которая обусловлена разницей в растворимости членов ряда, а также различным временем выхода молекул на поверхность раздела. Объяснение данного явления, связанного с изменением коэффициентов диффузии, адсорбции и десорбции вследствие нарастания длины молекулы в гомологическом ряду, будет более подробным образом приведено в части обсуждения результатов данной главы. В качестве объекта исследований были выбраны 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, имеющие 2, 3, 8 и 12 атомов углерода в молекуле соответственно. Все эти вещества представляют собой растворы калиевых солей жирных (органических) кислот. Известно, что уксусная (CH_3COOH) и пропионовая (CH_2COOH) кислоты неограниченно растворимы в воде. По мере возрастания длины радикала в молекуле растворимость карбоновых кислот падает, и высшие жирные кислоты практически нерастворимы в ней, что

непрерывно должно отразиться на поверхностно-активных свойствах конечного продукта – их солях.

Предмет исследований представляет собой водный раствор приведенных выше солей известной концентрации. Поскольку для изготовления растворов необходимо использование воды, то начальным этапом проведения экспериментов является ее тщательная подготовка. Известно, что в обычной технической воде содержится множество примесей как органического, так и неорганического происхождения, которые, как правило, выступают в роли ПАВ по отношению к ней, т.к. она обладает наибольшим из обычных жидкостей поверхностным натяжением. Для удаления примесей вода проходила многоступенчатую процедуру очистки: бидистилляцию и деионизацию. Для удаления остаточных примесей бидистиллят трижды пропускался через ионообменные фильтры (деионизатор «Водолей», Химэлектроника, Москва). На выходе получали воду первой степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005. Вода, в основном свободная от растворимых или коллоидных ионных неорганических примесей и отвечающая жестким аналитическим требованиям. Удельная электрическая проводимость при температуре 25 °C составляла не более 1.0 мкСм/м.

Для контроля чистоты, получаемой воды, были проведены дополнительные исследования поверхностного натяжения от времени жизни поверхности методом максимального давления в пузырьке (рис. 1.6, кривая 1). Измерения осуществлялись на лабораторном тензиометре ВРА-800Р (KSV Ltd., Финляндия) более подробное описание, которого будет приведено в п. 1.6. Из графика видно, что поверхностное натяжение имеет среднее значение порядка $\sigma = 72.16 \pm 0.04$ дин/см, табличное значения для воды составляет 72.28 дин/см при 23 °C. Постоянное значение поверхностного натяжения в пределах погрешности в интервале времени от 0.01 с до 10 с свидетельствует об отсутствии поверхностно-активных примесей в системе.

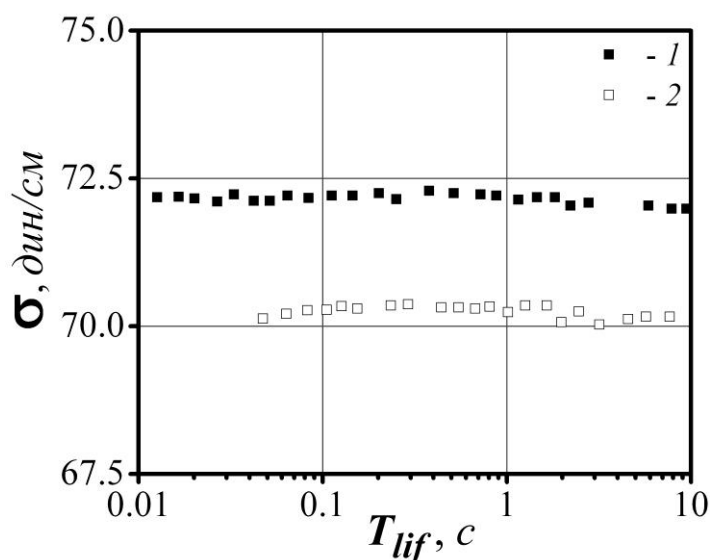


Рис. 1.6 Зависимость поверхностного натяжения от времени жизни поверхности для дионизированной воды (1) и для одномольного водного раствора калиевой щелочи (2)

На графике также приведены значения поверхностного натяжения одномольного раствора калиевой щелочи в воде (один моль вещества на литр воды) от времени жизни поверхности (рис. 1.6, точки 2), полученные также на тензиометре ВРА–800Р. Данные измерения были проведены после того, как предварительные исследования показали, что в растворе исследуемых солей в воде со временем образуется осадок, приводящий к невоспроизводимости результатов. Обзор литературы свидетельствует о том, что такое поведение системы связано с протеканием реакции гидролиза [67, 68]. Часть ионов соли вступает в реакцию с молекулами воды, образуя щелочи и кислоты. Молекулы последней образуют с молекулами исходной соли нерастворимое соединение, что делает реакцию необратимой. Часть молекул сурфактанта оказывается связанной и не участвует в образовании поверхностной фазы, а объемная концентрация сурфактанта в растворе меняется со временем из-за постоянно протекающей реакции гидролиза. Последнее приводит к невоспроизводимости результатов. Создание щелочной среды препятствует протеканию данной реакции, поэтому все эксперименты проводились с растворами солей в одномольном растворе калиевой щелочи. Среднее значение поверхностного натяжения калиевой щелочи по результатам измерений составило $\sigma = 70.24 \pm 0.06 \text{ дин/см}$.

Поскольку свойства исследуемых растворов (поверхностное натяжение, растворимость ПАВ в воде, коэффициент диффузии, скорость адсорбции и т.д.) зависят от температуры, измерения проводились с использованием термостата при постоянном контроле температуры образцов, которая составляла $(23.0 \pm 0.3) ^\circ\text{C}$.

Как показал обзор литературы, на сегодняшний день не существует единого комплексного подхода в описании и определении поверхностно-активных свойств используемых в исследованиях растворимых ПАВ. В доступных источниках не удалось найти необходимых в дальнейшей работе данных, таких как объемная концентрация, при которой наступает насыщение поверхностного монослоя, критическая концентрация мицеллообразования, коэффициентов адсорбции и десорбции, а также класса кинетики выбранных нами веществ.

Таким образом, прежде чем приступить к проведению основных исследований по изучению взаимодействия концентрационно-капиллярного течения с пленками поверхностно-активных примесей, адсорбирующихся на свободной границе раздела жидкость–газ, необходимо провести дополнительные измерения перечисленных выше параметров. Определение поверхностного натяжения – наиболее распространенное исследование при работе с ПАВ, так как на основе этих данных рассчитываются многие характеристики (адсорбция, работа адсорбции, поверхностная активность). Как уже было отмечено, на сегодняшний день общепризнанным стандартом исследования растворов ПАВ являются тензиометрические методы. Поверхностное натяжение является функцией межмолекулярных сил, геометрии молекулы и числа атомов в ней. Именно различные методы тензиометрии и будут использованы для определения поверхностно-активных свойств выбранных нами веществ.

1.2.1 Экспериментальное изучение поверхностно-активных свойств растворов лаурата и каприлата калия методом максимального давления в пузырьке.

Исследование поверхностных свойств растворов выбранных в работе солей на первом этапе осуществлялось методом максимального давления в пузырьке. Данный метод измерения поверхностного натяжения имеет ряд преимуществ, делающих его наиболее пригодным для достижения целей, сформулированных выше. Во-первых, метод позволяет проводить измерения динамического поверхностного натяжения, т.е. исследовать свойства межфазной поверхности в зависимости от времени жизни поверхности. Формирование пузырьков с различной скоростью позволяет получать границу раздела с разными возрастами на момент достижения максимального давления в них. Во-вторых, для проведения измерений достаточно малого (порядка миллилитра) объема жидкости. К преимуществам метода также можно отнести отсутствие необходимости измерять краевой угол смачивания и следить за мениском, что необходимо в других методах. Последнее позволяет проводить измерения даже в непрозрачных средах.

Метод максимального давления в пузырьке заключается в прямом измерении давления в выдуваемом через тонкий капилляр пузырьке газа для определения поверхностного натяжения исследуемой жидкости. Через тонкий, хорошо смачиваемый, капилляр, погруженный в исследуемую жидкость, выдуваются пузырьки инертного газа, как показано на рис. 1.7, а [2, 69, 70]

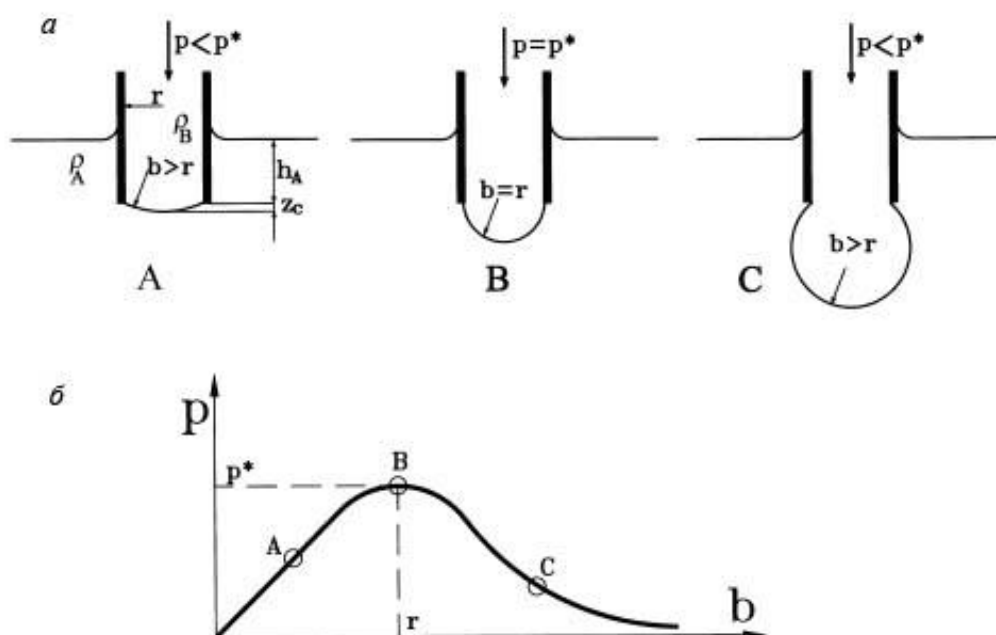


Рис. 1.7 Схематическое изображение процесса образования пузырька и соответствующее изменение давления в капилляре [2]

Малый диаметр капилляра необходим для того, чтобы растущий пузырек принимал форму сферы – радиус пузырька в этом случае минимален, а капиллярное давление наоборот максимально. Приборами фиксируется значение максимального давления p^* , которое является суммой капиллярного давления (ΔP), вызванного поверхностным натяжением, и гидростатического ($\rho_A g h_A$), вызванного столбом жидкости над отверстием в капилляре. Пузырек отрывается, когда давление в нем больше суммы гидростатического давления и давления, создаваемого поверхностным натяжением в соответствии с формулой Лапласа. График зависимости поверхностного давления от радиуса пузырька изображен на рис. 1.7,б. Данный метод также широко используется для определения поверхностного натяжения расплавов различных металлов [28]. Ранее применение метода максимального давления в пузырьке к исследованию сравнительно медленных процессов адсорбции и поверхностной релаксации (с временами более 0.1 с) не вызывало сложностей. Однако, первые же попытки перескочить в миллисекундный диапазон натолкнулись на серьезные

трудности, связанные как с измерением, так и интерпретацией данных [71]. На сегодняшний день современные приборы способны проводить измерения и для более быстрых – порядка миллисекунд процессов, протекающих на границе раздела различного рода веществ. Для проведения экспериментальных измерений в работе был использован лабораторный тензиометр ВРА-800Р (KSV Ltd., Финляндия), схема которого представлена на рис. 1.8.

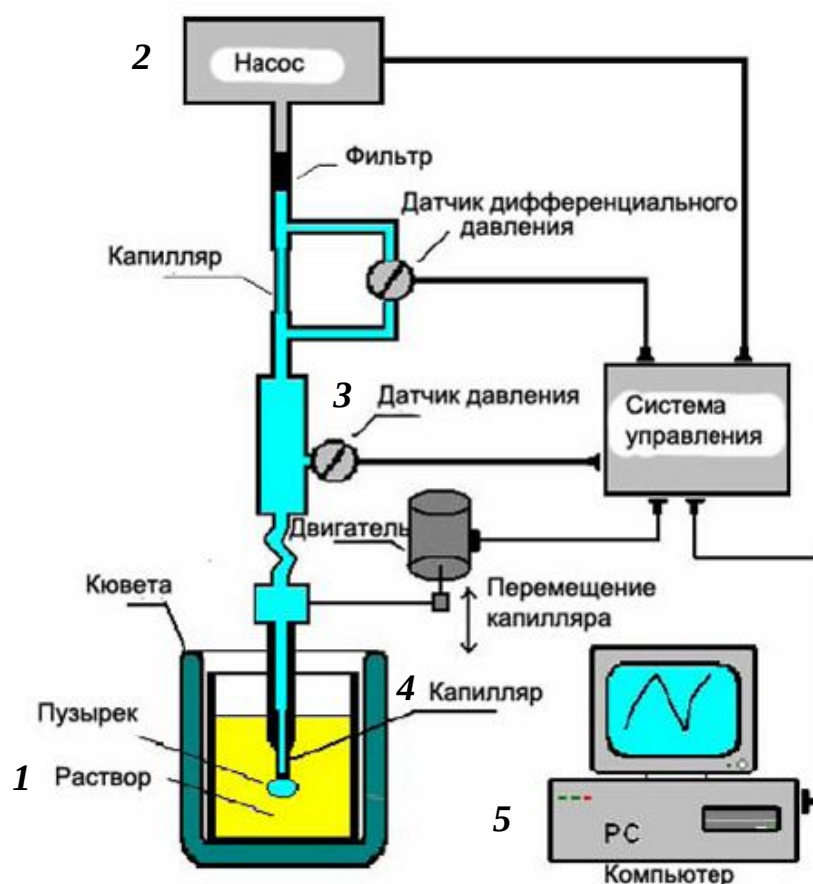


Рис. 1.8 Схема тензиометра ВРА-800Р: 1 исследуемая жидкость, 2 насос, 3 датчики измерения давления, 4 капилляр, 5 компьютер [72]

Прибор полностью автоматизирован и управляется с персонального компьютера, что позволяет в реальном времени получать и обрабатывать данные об изменении ПН от времени жизни поверхности для растворов ПАВ различной концентрации. Данный прибор способен создавать пузырьки с временем жизни от 10 мс до 10 с и проводить измерения поверхностного натяжения с точностью 0.1 дин/см. В ходе эксперимента через исследуемую

жидкость (1) насос (2) создает непрерывный поток газа, скорость которого измеряется датчиком (3). Наличие датчика дифференциального давления позволяет осуществить плавное и периодическое образование пузырьков через капилляр (4). Датчик (3) непрерывно измеряет давление внутри пузырьков, которое по причине достаточно большого объема пропорционально максимальному давлению на конце капилляра. По мере увеличения пузырька на кончике капилляра радиус кривизны поверхности уменьшается до полусферической формы, а измеряемое в этот момент давление достигает своего максимального значения p^* (рис. 1.7, б). После достижения максимального давления происходит быстрое увеличение пузырька и его отделение от капилляра. Следом за оторвавшимся пузырьком формируется следующий. Насос (2) и два датчика (3) управляются компьютером (5) с использованием электронной схемы с обратной связью, что позволяет регулировать скорость подачи газа, и, следовательно, менять время жизни поверхности. Компьютер (5) осуществляет сбор полученных данных, вычисляет динамическое поверхностное натяжение и эффективное время с представлением всех результатов на мониторе в реальном масштабе времени. Все данные также записываются на жесткий диск и в дальнейшем могут быть обработаны в любом удобном редакторе. Далее рассмотрим экспериментальные результаты, полученные методом максимального давления в пузырьке на тензиометре ВРА–800Р, для растворов лаурата и каприлата калия и проведем анализ полученных данных.

На рис. 1.9 представлен график зависимости поверхностного натяжения от времени жизни поверхности для лаурата калия при различных объемных концентрациях ПАВ в одномольном растворе калиевой щелочи. Из графика видно, что скорость изменения поверхностного натяжения зависит от объемной концентрации сурфактанта. При малых значениях C (рис.1.9, точки 1–3) σ довольно сильно уменьшается с ростом жизни поверхности. С увеличением содержания ПАВ в растворе изменения становятся менее заметны, а начальное значение ПН падает (рис. 1.9, точки 4–5).

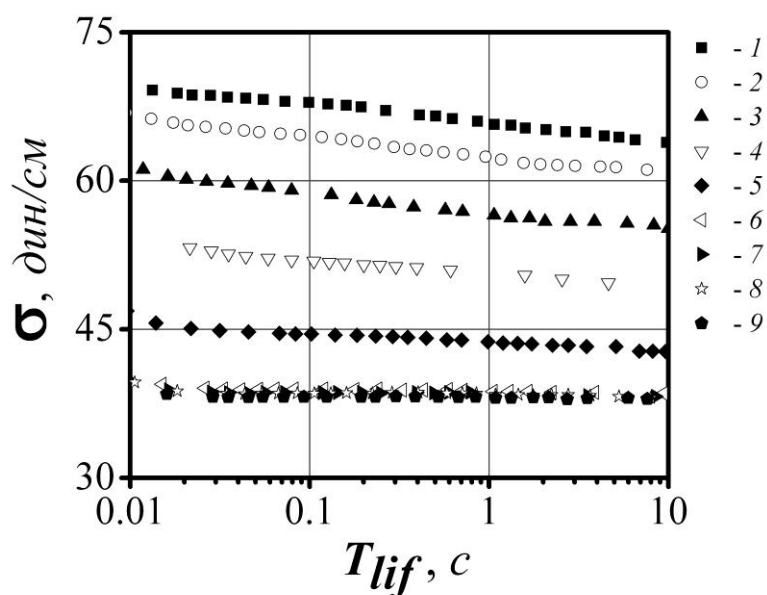


Рис. 1.9 Зависимость поверхностного натяжения от времени жизни поверхности T_{lif} для растворов лаурата калия в одномольном растворе КОН с различной молярной концентрацией C , моль/л: 1 – 0.00045; 2 – 0.0009; 3 – 0.0018, 4 – 0.0036; 5 – 0.0071; 6 – 0.01405; 7 – 0.0273; 8 – 0.0517; 9 – 0.1564

Наконец, после достижения некоторой критической концентрации, поверхностное натяжение перестает зависеть от времени жизни поверхности и от объемной концентрации сурфактанта (рис. 1.9, точки 6–9). Данное явление можно объяснить с помощью адсорбционных процессов, протекающих на границе раздела в момент образования и роста пузырьков через исследуемую жидкость. На начальном этапе, когда объемные концентрации ПАВ еще достаточно малы, молекулы сурфактанта выходят на свежесформированную поверхность за времена её жизни порядка 10 с. Начальная величина ПН при этом близка к значению σ для чистого щелочного раствора. По мере увеличения концентрации ПАВ в объеме начальное значение поверхностного натяжения уменьшается, а изменения все менее заметны, что возможно говорит о том, что часть молекул успевает адсорбироваться на поверхность за времена её жизни меньшие, чем 10 мс, т.е. меньше чем позволяет создать используемый в измерениях прибор. Дальнейший рост концентрации приводит к тому, что ПН достигает критического значения и перестает меняться. Таким образом, можно сделать вывод, что концентрация вещества в растворе достигла предельного значения, равного критической концентрации мицеллообразования.

Далее рассмотрим результаты, полученные для следующего в ряду выбранных веществ раствора каприлата калия. На рис. 1.10 представлен график зависимости поверхностного натяжения от времени жизни поверхности для различных растворов каприлата калия с объёмными концентрациями, равными концентрациям растворов лаурата из предыдущей серии опытов.

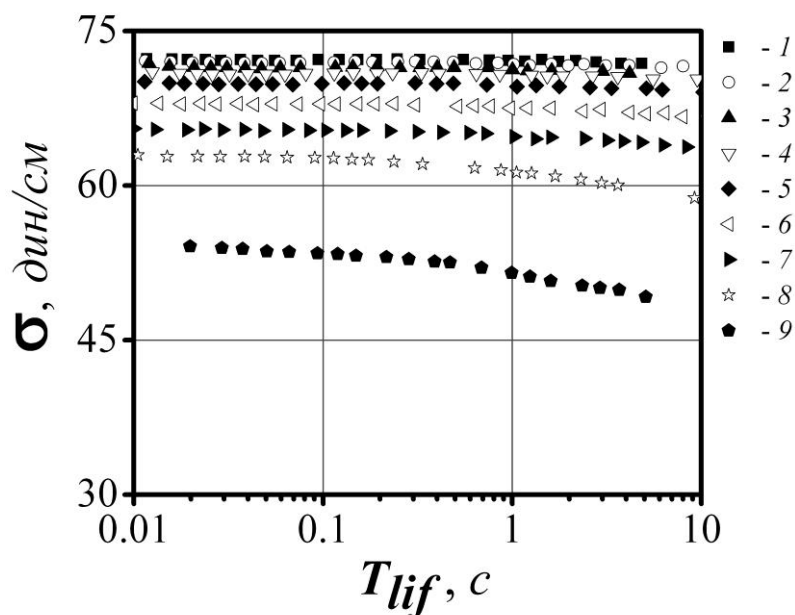


Рис. 1.10 Зависимость поверхностного натяжения от времени жизни поверхности T_{lif} для растворов каприлата калия в мольном растворе КОН с различной молярной концентрацией C , моль/л: 1 – 0.00045; 2 – 0.0009; 3 – 0.0018, 4 – 0.0036; 5 – 0.0072; 6 – 0.01402; 7 – 0.0272; 8 – 0.0515; 9 – 0.1524

Из графика видно, что, в отличие от растворов лаурата калия, обладающего более длинными молекулами по сравнению с молекулами каприлата калия, изменения поверхностного натяжения последнего происходят более медленно с ростом объемной концентрации вещества в системе. При малых концентрациях кривые зависимости ПН практически совпадают друг с другом и не меняются с ростом жизни поверхности (рис. 1.10, точки 1–5). Последнее может говорить о меньшей поверхностной активности каприлата калия при указанных концентрациях – данное вещество является более «медленным» по сравнению с лауратом калия. При образовании чистой поверхности более коротким молекулам каприлата калия

требуется больший промежуток времени для выхода на границу раздела, который лежит за пределами тех, что позволяет получить выбранный нами прибор. С дальнейшим ростом объемной концентрации графики зависимости ПН от времени жизни расходятся, и интервал между ними растет (рис. 1.10, точки 6–8). Также при данных значениях C наблюдается незначительное уменьшение σ с ростом T_{lif} . Наибольшее изменение ПН от начального значения отмечается при объемной концентрации равной 0.15 моль/л (рис. 1.10, точки 9). Сравнение характера поведения данной зависимости с зависимостью для лаурата калия указанной концентрации свидетельствует о том, что для изменения ПН до значения $\sigma = 40$ дин/см требуется использование более высоких концентраций раствора каприлата калия. Также из рис. 1.9 и 1.10 можно сделать вывод, что метод максимального давления в пузырьке на приборе, доступном для использования, не позволит в полной мере определить все необходимые в дальнейшей работе физико-химические свойства растворов пропионата и ацетата калия. Последнее объясняется тем, что с уменьшением длины углеродного хвоста в молекуле время перехода поверхностной фазы в равновесное состояние, напротив, растет. В конечном итоге время релаксации начинает превышать измеряемое в эксперименте время жизни поверхности. Данное предположение также будет доказано ниже.

1.2.2 Исследование поверхностной фазы растворов ПАВ, находящихся в равновесном состоянии, методом отрыва кольца и методом пластинки Вильгельми.

Для дальнейшего изучения физико-химических свойств выбранных в работе веществ были проведены дополнительные исследования поверхностной фазы растворов ПАВ, находящихся в равновесном состоянии методом отрыва кольца и методом погруженной пластинки Вильгельми. Осуществлено сравнение полученных результатов с уже имеющимися данными.

Измерение поверхностного натяжения классическим методом отрыва кольца было проведено на тензиометре Sigma 701 (KSV Ltd., Финляндия). Для этого в хорошо очищенную бюретку объемом 50 мл заливался раствор ПАВ известной концентрации. Перед измерением поверхность жидкости находилась в покое порядка 1200 с. После истечения указанного времени поверхностное натяжение вычислялось по максимальному усилию, которое требуется для отрыва предварительно прокаленного платинового кольца, подвешенного к высокоточным весам прибора. При поднятии кольца жидкость стремится стечь с него, что приводит к постепенному утончению плёнки жидкости и отрыву кольца. Сила межфазного натяжения рассчитывается на основе разницы между максимальным усилием, приложенным для отрыва кольца, и гидростатического давления столба жидкости под кольцом. Краевой угол между жидкостью и стандартным кольцом тензиометра Sigma 701 равен нулю для большинства общеизвестных жидкостей. Современные методы анализа показали, что максимальное натяжение фиксируется в момент, когда под кольцом образуется тонкая плёнка жидкости с углом смачивания $\theta=0$. В момент отрыва кольца плёнка истончается, и поверхностное/межфазное натяжение уже не максимально. Современные тензиометры позволяют несколько раз растянуть/сжать тонкий слой плёнки без отрыва и, на основе нескольких измерений, рассчитать среднее значение σ (метод тонкой плёнки). Так как во время измерения происходят небольшие изменения площади поверхности, то метод также называют "псевдостатическим" (частично статическим) [73, 74]. Все измерения регистрировались в реальном времени. Управление экспериментом осуществлялось через специальный интерфейс, поставляемый с тензиометром Sigma 701.

Для наглядного сравнения полученных различными методами результатов были построены графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации лаурата (рис. 1.11) и каприлата (рис. 1.12) калия в одномольном щелочном растворе при различных временах жизни

поверхности $T_{lif}=0.01, 0.1, 1, 10, 1200$ с (график приведен в полулогарифмическом масштабе). Зависимости для $T_{lif} \leq 10$ с были построены на основании экспериментальных данных, полученных методом максимального давления в пузырьке (рис. 1.9, 1.10). На рис. 1.11 и 1.12 представлены значения поверхностного натяжения, для различных значений T_{lif} . Сравнение результатов, как и в предыдущем случае, вновь показывает существенное различие в динамике образования поверхностного слоя данных веществ.

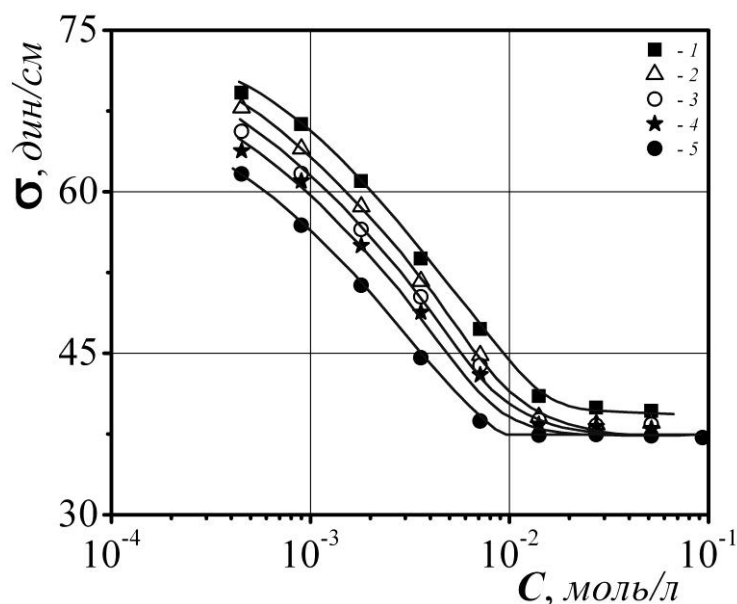


Рис. 1.11 Зависимость поверхностного натяжения от объемной концентрации лаурата калия в различные моменты времени жизни поверхности T_{lif} , с: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1; 4 – 10; 5 – 1200

Видно, что поверхностное натяжение с ростом концентрации сурфактанта меняется значительно быстрее в растворе лаурата калия, что говорит о его существенно большей поверхностной активности. Кривая для времени жизни $T_{lif}=10$ с близка к кривой, соответствующей равновесному поверхностному слою ($T_{lif}=1200$ с) (рис. 1.11). Последнее говорит о том, что характерное время формирования поверхностной фазы для раствора лаурата калия лежит в пределе от 10^2 до 10^3 с. При концентрациях, сравнимых и больших ККМ, равновесный поверхностный слой формируется ещё быстрее,

за время порядка 10 с, о чем говорит совпадение кривых, соответствующих всем временам жизни поверхности. Динамика формирования поверхностного слоя каприлата калия наоборот более медленная.

Из рис. 1.12 можно видеть, что кривая, соответствующая полностью сформировавшейся поверхностной фазе, лежит дальше от остальных зависимостей. Очевидно, что характерное время адсорбции каприлата на поверхность воды, и, следовательно, время образования равновесного поверхностного слоя существенно больше, чем позволяет реализовать пузырьковый тензиометр ВРА ($T_{lif} > 10$ с).

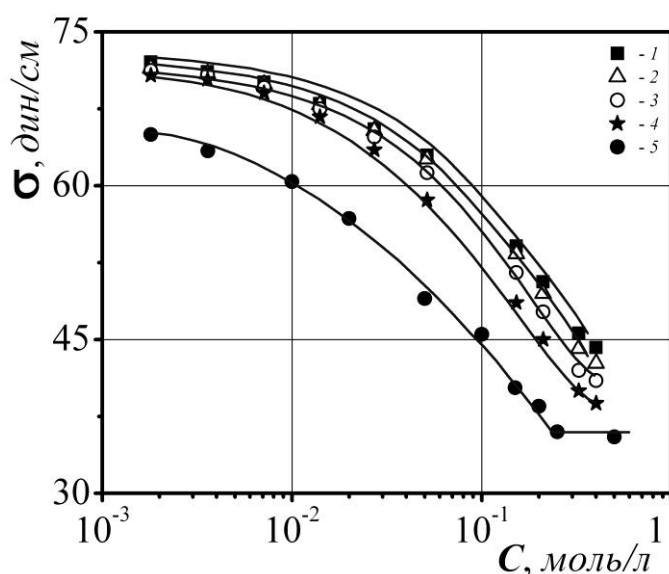


Рис. 1.12 Зависимость поверхностного натяжения от объемной концентрации каприлата калия в различные моменты времени жизни поверхности
 T_{lif} , с: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1; 4 – 10; 5 – 1200

Таким образом, исследованная пара сурфактантов существенно отличается друг от друга, как поверхностной активностью, так и характерными временами формирования поверхностной фазы. Проведенное сравнение еще раз доказывает предположение о том, что использование метода максимального давления в пузырьке не является целесообразным в изучении поверхностных свойств для ещё более коротких, чем каприлат, растворов пропионата и ацетата калия. Поэтому для данных веществ

дальнейшие измерения были проведены методом отрыва кольца на тензиометре Sigma 701. На рис. 1.13 представлены изотермы поверхностного натяжения от объемной концентрации растворов, построенные в полулогарифмическом масштабе. Растворы на момент начала измерения находились в равновесном состоянии. Из графиков видно, что при достижении концентрации $C \approx 0.01$ моль/л для лаурата и $C \approx 0.25$ моль/л для каприлата калия, как уже было отмечено ранее, поверхностное натяжение раствора перестает меняться. Вблизи данного значения объемной концентрации в растворе происходит фазовый переход второго рода, при котором образуются устойчивые конгломераты – мицеллы.

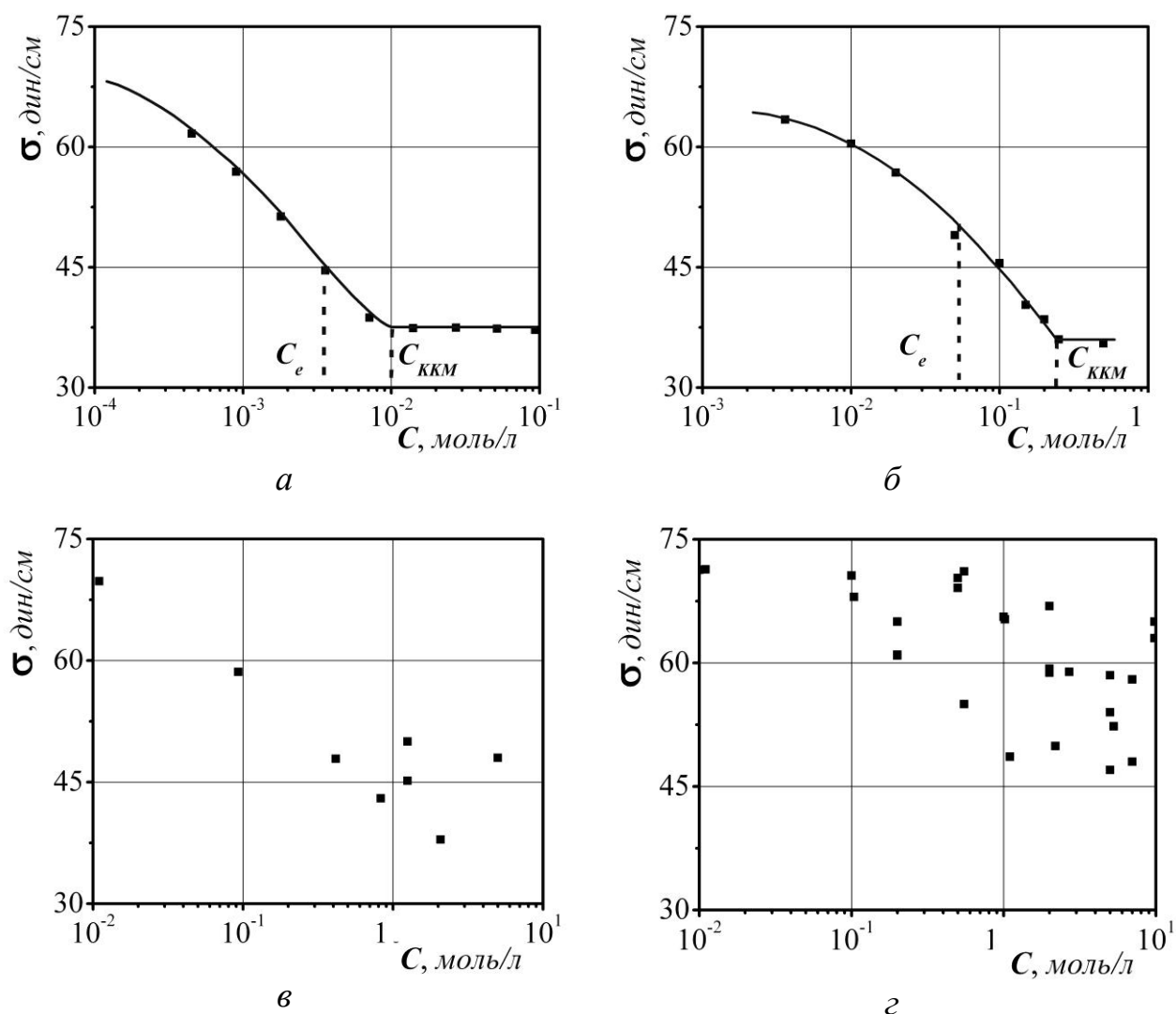


Рис. 1.13. Значения поверхностного натяжения в зависимости от концентрации лаурата (а), каприлата (б), пропионата (в), ацетата (г) калия, измеренные в равновесном состоянии методом отрыва кольца

Дальнейшее добавление вещества в раствор приводит к тому, что молекулы ПАВ присоединяются к уже существующим мицеллам, объемная концентрация свободных молекул, при этом, остается постоянной. Поскольку концентрация молекул ПАВ в поверхностной фазе напрямую зависит от их содержания в объеме, то при концентрациях, больших критической, поверхностное натяжение перестает меняться. В работах [75, 76] было показано, что поверхностно-активные вещества в процессе увеличения брутто-концентрации образуют в водных растворах разнообразные структуры сферические и цилиндрические мицеллы, сетки разветвленных мицелл, пластинчатые агрегаты, везикулы. Ассоциация молекул ПАВ, размеры и форма мицелл, подвижность гидрофобных фрагментов молекул ПАВ при мицеллообразовании и изменение межмолекулярных взаимодействий при этом зависят от конформации молекул ПАВ при воздействии гидрофобных взаимодействий, водородных связей и др. Переходы между этими структурами могут вызываться небольшими изменениями термодинамических параметров, однако такие переходы способны приводить к существенным изменениям поверхностных и объемных свойств раствора: поверхностного натяжения, электропроводности, вязкости, мутности и тд. Полученные в экспериментах значения ККМ для лаурата и каприлата калия немного ниже, найденного в литературе, что, скорее всего, объясняется присутствием щелочи в растворе, в то время как данные в литературе приводятся для чисто водных растворов [77].

Также из полученных зависимостей для растворов лаурата и каприлата калия можно определить численное значение объемной концентрации растворов C_e , при которой достигается предельная адсорбция: $d\sigma / d \ln C = \Gamma_e RT = const$ – точка перехода криволинейного участка изотермы, на котором действует уравнение Гиббса, в линейный (рис. 1.13 а, б). Эта концентрация соответствует поверхностной концентрации насыщения, т.е. формированию насыщенного монослоя молекул сурфактанта в поверхностной фазе. Существует точка зрения, что

предельная адсорбция наступает при объемной концентрации равной C_{KKM} , а не при C_e , однако в работе [78] показано, что предельная поверхностная концентрация достигается при концентрациях меньше, чем C_{KKM} [7]. Определение значений критической концентрации мицеллообразования и концентрации предельной адсорбции для пропионата и ацетата калия из графиков зависимости $\sigma(C)$, полученных методом отрыва кольца, оказалось невозможным. Экспериментальные данные поверхностного натяжения при изменении объемной концентрации сурфактанта в растворе не ложатся на одну кривую. Показания прибора менялись от измерения к измерению и не зависели от времени жизни поверхности и условий проведения эксперимента (рис. 1.13 в, з).

Причину такого результата можно объяснить принципами измерения поверхностного натяжения методом отрывом кольца. Определение σ описанным методом подразумевает периодическое погружение и поднятие кольца вблизи границы раздела жидкость/газ. Последнее позволяет несколько раз растянуть и сжать тонкий слой плёнки без ее разрыва и рассчитать среднее значение σ . Не смотря на то, что данный метод и относится к классу статических методов тензиометрии, т.е. к методам, измеряющим поверхностное натяжение в равновесном состоянии, при описанном способе измерения происходит изменение площади границы раздела, что очевидно влияет на формирование поверхностного слоя в системах с медленными адсорбционно/десорбционными процессами. Также описанный метод не позволяет отследить временную динамику формирования поверхностного слоя в подобных системах. В силу чего, для получения необходимой в дальнейшей работе изотермы адсорбции для коротких гомологов данного ряда был применен классический статический метод с погружением пластинки Вильгельми, используемый еще А.В. Ньюэном и В. Тэннором [79], которые изучали временную динамику установления поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия (рис. 1.14).

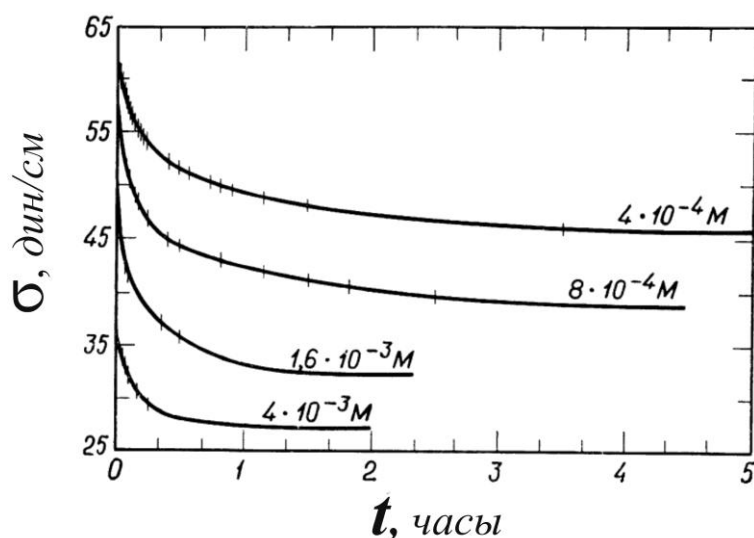


Рис. 1.14 Изменение во времени поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия различной концентрации [79]

Из рисунка видно, что поверхностное натяжение способно значительно изменяться со временем до установления полного равновесия. Также необходимо отметить, что наиболее длинные времена выхода на константу наблюдаются в растворах с меньшей концентрацией. Как отмечает А. Адамсон [6], данная методика особенно удобна при изучении адсорбции на поверхности жидкости по изменению поверхностного натяжения.

Уже на данном этапе из полученных экспериментальных данных (рис. 1.13) видны сильные отличия поверхностной активности, проявляемой веществами одного гомологического ряда. Так как для гидродинамической задачи необходимо выбрать вещества, наиболее отличающиеся по поверхностно-активным свойствам, к которым очевидно относятся лаурат и ацетат калия, то недостающая изотерма адсорбции была найдена только для ацетата калия (рис. 1.15). Результаты были получены методом втягивающейся пластинки Вильгельми, что позволило сократить разброс данных и построить классический график зависимости поверхностного натяжения от объемной концентрации ПАВ. Каждая точка на рис. 1.15 соответствует многочасовому процессу установления равновесного значения поверхностного натяжения.

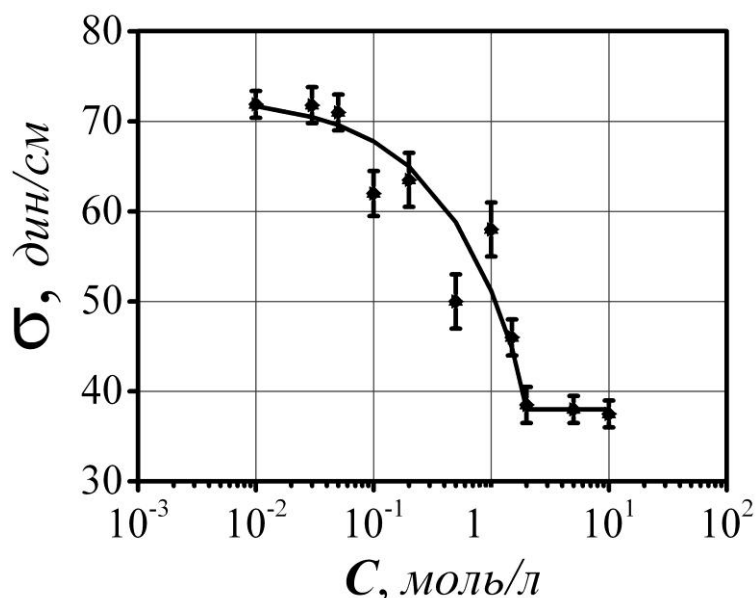


Рис. 1.15. Зависимость поверхностного натяжения растворов ацетата калия различной концентрации

Характерные графики изменения σ от времени для растворов ацетата калия различных объемных концентраций представлены на рис. 1.16 *а*. Как видно, кривые для концентраций 0.003, 1 и 2 *моль/л* подобны тем, что представлены на рис. 1.14. Поверхностное натяжение, стартуя с более высокого значения, за время порядка 10^5 с, постепенно уменьшается до более низкого – равновесного. Последнее свидетельствует о преобладании адсорбционного процесса над десорбционным, протекающем на свободной поверхности, т.к. σ падает со временем, что характерно при выходе молекул ПАВ на границу раздела. На рис. 1.16 *б* также приведен график зависимости поверхностного натяжения от времени жизни поверхности для раствора лаурата калия с объемной концентрацией $C=0.45 \cdot 10^{-4}$, *моль/л*. Оценки времени релаксации, для лаурата калия, показали, что поверхность достигает равновесного состояния за время порядка 10^3 секунд, что на два порядка меньше чем у ацетата калия. Кроме привычных кривых в ходе работы были также получены графики зависимости поверхностного натяжения от времени жизни поверхности, соответствующие десорбционному механизму установления равновесного значения σ (рис. 1.16 *а*, кривые 4 и 5).

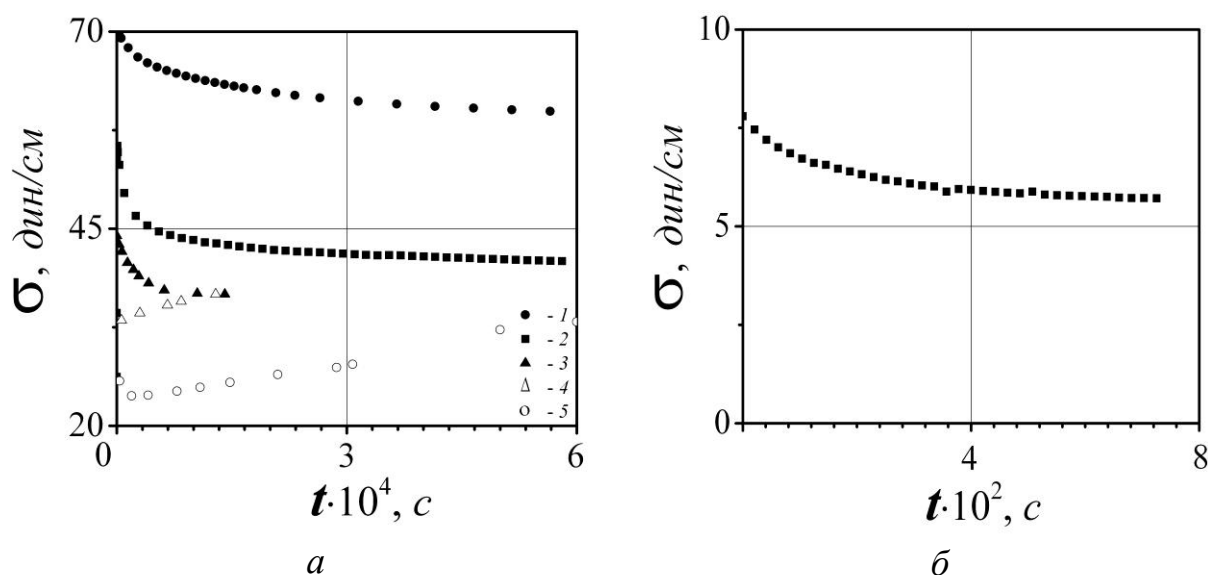


Рис. 1.16. Изменение поверхностного натяжения от времени жизни поверхности растворов (а) ацетата калия при объемной молярной концентрации C , моль/л: 1 – 0.03, 2 – 1, 3, 4 – 2, 5 – 5 и (б) лаурата калия при объемной молярной концентрации $C = 0.45 \cdot 10^{-4}$, моль/л

В начальный момент времени поверхностное натяжение раствора незначительно падает, однако, при дальнейшем увеличении возраста поверхности начинает расти. Уменьшение поверхностной концентрации ПАВ в преобладающем процессе десорбции может быть единственной причиной такого поведения системы. Наличие кривых 3 и 4 на рис. 1.16 а, соответствующих одной и той же объемной концентрации, равной 2 моль/л, полученных в двух различных реализациях, свидетельствует о том, что выбор системой сценария выхода на стационар (адсорбционный или десорбционный) зависит от неконтролируемых начальных условий на поверхности. Эти условия определяются всей историей создания и существования границы раздела к моменту начала измерений. Из полученных изотерм поверхностного натяжения для выбранных нами веществ (рис. 1.13а и 1.15) при помощи уравнений состояния Гиббса, изотерм Ленгмюра-Шишковского можно определить необходимые в дальнейшей работе значения концентраций насыщенного монослоя (Γ_e), а так же найти связь объемной и поверхностной концентраций. В физической химии широко известен метод, базирующийся на использовании уравнения Шишковского:

$$\Delta\sigma = RT\Gamma_e \ln(1 + KC) \quad (1.14)$$

В пределе адсорбции при $KC \gg 1$, единицей под знаком логарифма можно пренебречь. В этом случае уравнение (1.14) принимает вид:

$$\Delta\sigma = RT\Gamma_e \ln(K) + RT\Gamma_e \ln(C), \quad (1.15)$$

где $\Delta\sigma$ – разность поверхностного натяжения чистой поверхности и поверхности жидкости при наличии на ней молекул сурфактанта, K – константа адсорбционного равновесия.

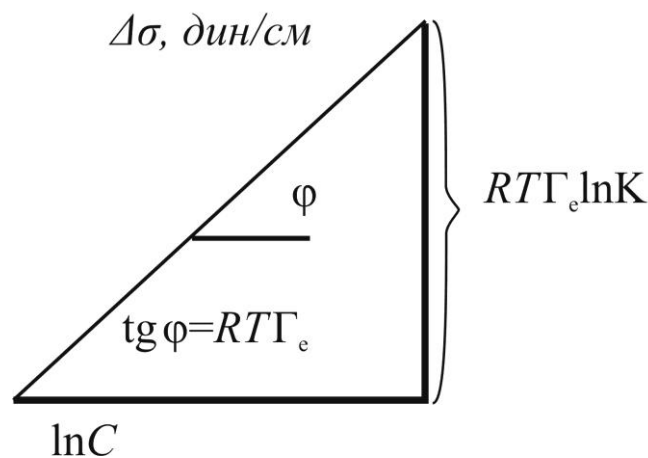


Рис. 1.17. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ в координатах уравнения Шишковского

Учитывая данное приближение, из графика зависимости разности поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ в полулогарифмическом масштабе (рис. 1.17) по наклону линейного участка находим численное значение концентрации насыщенного монослоя Γ_e , а по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при $\ln C = 0$ константу адсорбционного равновесия K . Наличие констант Γ_e и K позволяет определить связь между объемной C и поверхностной концентрацией Γ и построить изотерму адсорбции: $\Gamma = \Gamma_e C / (K + C)$.

Графики зависимости $\Gamma(C)$ для растворов лаурата и ацетата калия, представлены на рис. 1.18.

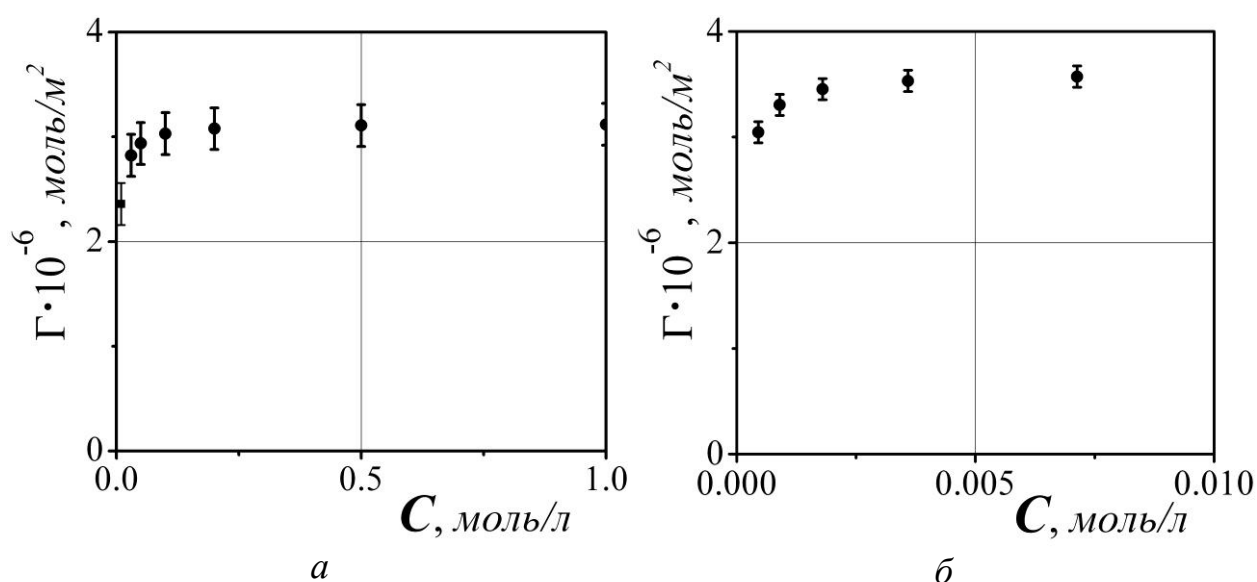


Рис. 1.18. Изотермы адсорбции для (а) ацетата и (б) лаурата калия

Видно, что полученные изотермы адсорбции для обоих веществ подобны. Степенной рост поверхностной концентрации при малых объемных концентрациях с увеличением C асимптотически стремиться к пределу $\Gamma = \Gamma_e$. Из проведенного обзора литературы следует, что величина Γ_e для растворимых веществ одного гомологического ряда, может быть как константой, так и меняться с ростом длины углеродного хвоста в молекуле в зависимости от их ориентации на поверхности [6, 7]. Как видно из рис. 1.18 последнее для результатов, полученных методом погруженной пластинки для ацетата и методом отрыва кольца для лаурата калия, полностью выполняется. Концентрации насыщенного монослоя имеют значения $\Gamma_e = (3.13 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$, моль/м² для ацетата калия и $\Gamma_e = (3.61 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$, моль/м² для лаурата соответственно. Наличие изотерм адсорбции позволяет в дальнейшем свободно определять поверхностную концентрацию монослоя ПАВ при известном значении объемной концентрации. Все выше перечисленные методы, относящиеся к равновесным, можно использовать для изучения медленных изменений структуры поверхностного слоя, т.е. в случаях, когда поверхностное натяжение определяется у уже сформировавшейся поверхности. Однако, для изучения динамически меняющихся поверхностно-активных свойств границы раздела и

исследования релаксационных процессов в растворах ПАВ на малых временах жизни поверхности необходимо использовать динамические методы. Применение другой методики с использованием лотка Ленгмюра и пластинки Вильгельми, описанной в следующей части главы, позволило получить значение характерных чисел, описывающих поведение солей калия при различных объемных концентрациях и дать характеристическую оценку всему ряду выбранных для исследования веществ в целом.

1.2.3 Исследование поверхностной фазы растворов ПАВ на барьерной системе Ленгмюра

Данная часть главы посвящена описанию результатов экспериментального исследования динамического поверхностного натяжения растворов ПАВ, которые были получены на барьерной системе Ленгмюра производства фирмы KSV Ltd., Финляндия [80]. Используемая в работе экспериментальная установка позволяет изучать поверхности жидкостей в довольно широком диапазоне времен жизни границы раздела: от нескольких секунд и выше, и отличается большой чувствительностью на концентрациях, много меньших концентраций мицеллообразования. Первоначально данный метод был разработан для исследования свойств поверхностей, содержащих нерастворимый ПАВ. [81, 82, 83]. Однако, как уже было отмечено ранее в разделе 1.4 и будет показано ниже, данный метод также может быть успешно использован и для изучения динамических свойств, при формировании поверхностей в системах жидкостей, содержащих растворимый сурфактант. В разделах 1.6, 1.7 применяя метод максимального давления в пузырьке, метод отрыва кольца и втягивающейся пластинки Вильгельми, были экспериментально исследованы поверхностные свойства и динамика формирования поверхностной фазы в водных растворах лаурата, каприлата, пропионата и ацетата калия. Отмечено, что проведение измерений методом максимального давления в пузырьке и методом отрыва

кольца для более коротких в ряду веществ: ацетата и пропионата калия, не позволяет получить необходимые в дальнейшей работе данные о их поверхностно-активных свойствах. Используемый метод втягивающейся пластинки Вильгельми, описанный в разделе 1.7, дает такую возможность, однако, значительно увеличивает время получения необходимых данных и не дает точных результатов. Последнее требует поиска иного способа изучения свойств выбранных в работе солей. Можно предположить, что исследование динамики формирования поверхностной фазы раствора сурфактантов при изменении площади поверхности на барьерной системе Ленгмюра, позволит оценить характерные времена массообменных процессов между объемной и поверхностной фазой, а также определить и интерпретировать различные другие характерные параметры для всех ранее выбранных веществ.

Барьерная система напрямую связана с методом втягивающейся пластинки Вильгельми. Как известно, граница раздела жидкость/газ содержит избыточную свободную энергию, происхождение которой обусловлено различием сил взаимодействия между молекулами на поверхности и в объеме. Постоянно погруженная в раствор тонкая, хорошо смачиваемая пластинка, подвешенная к высокоточным весам, регистрирует величину капиллярной силы, действующей со стороны поверхности раствора с точностью до константы – длины линии контакта пластины с раствором (рис. 1.19).

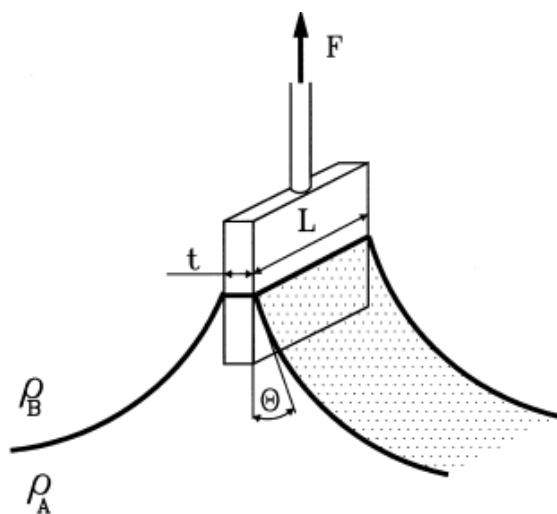


Рис. 1.19 Схематическое изображение втягивающейся пластинки Вильгельми [2]

На рис. 1.20. представлена схема (рис. 1.20 а) и фотография экспериментальной установки (рис. 1.20 б), используемой в работе. Ее основной частью является неглубокий прямоугольный лоток (2), заполненный искомым раствором сурфактанта, на поверхности которого и формируется исследуемый монослой. Лоток (2) изготовлен из гидрофобного материала Teflon, что позволяет создать выпуклый мениск на границе раздела между жидкостью и стенками кюветы, при этом удавалось получить уровень жидкости более чем на 3 мм превышающий высоту краев резервуара. Термостатирование лотка обеспечивается циркуляцией воды по каналам, находящимся под ним, а контроль температуры жидкости осуществляется термопарой, погруженной в раствор. Площадь свободной поверхности жидкости, находящейся в лотке, может меняться в пределах от 90 мм² до 20 мм² с помощью подвижных барьеров (3), изготовленных из гидрофильного материала Delrin. Поверхностное давление измеряется, частично погруженной в раствор заранее очищенной платиновой пластинкой Вилгельми (4). Сила втягивания пластинки измеряется с помощью электронных весов (5), показание которых передается на персональный компьютер с последующей обработкой специализированным программным обеспечением, поставляемым с прибором, которое также позволяет задавать, управляющие экспериментом параметры (скорость и временной закон движения барьеров, начальную и конечную площадь поверхности и т.д.). Перед началом каждого эксперимента лоток и барьеры подвергались тщательной очистке по следующей схеме: лоток и барьеры промывались теплой проточной водой с использованием специализированного моющего средства. После чего они последовательно замачивались в дистиллированной и деионизированной воде. Вся работа проводилась в резиновых перчатках, для исключения загрязнения аппаратуры кожным жиром. Дальнейшая очистка системы проводилась при заполненном субфазой лотке. Для этого очищенный лоток заливался деионизированной водой с максимально возможным уровнем жидкости.

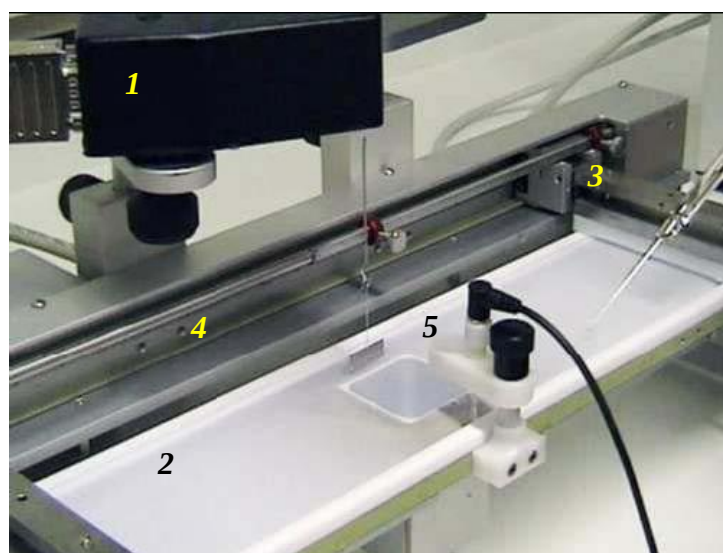
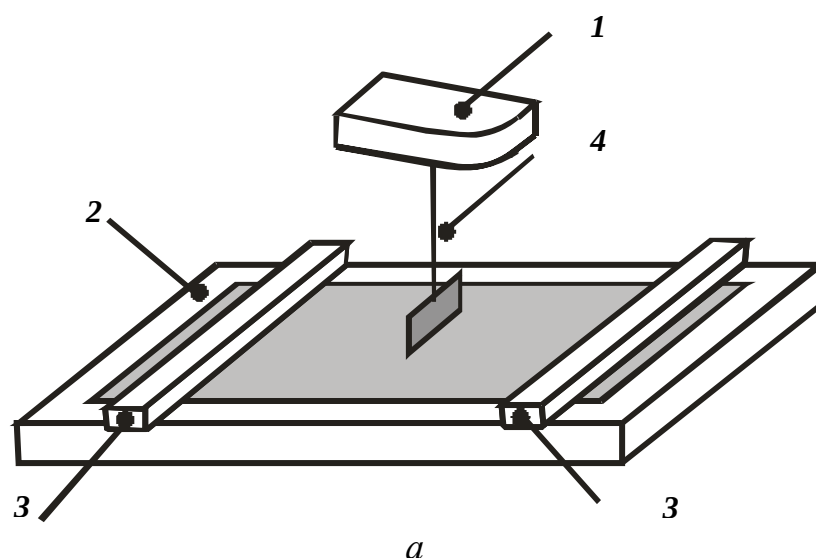


Рис. 1.20. (а) Схема барьерной системы Ленгмюра, (б) Внешний вид установки KSV: 1 – электронные весы, 2 – лоток с субфазой, 3 – барьеры, 4 – пластинка Вильгельми, 5 – температурный датчик [80]

На поверхность помещались барьеры, изначально находившиеся в крайнем раздвинутом положении. После того, как система приходила в равновесие, спустя несколько минут, на границе раздела образовывался адсорбированный слой из оставшихся в системе молекул неконтролируемой примеси. Для его удаления барьеры из крайнего положения двигаются к центру лотка с минимально возможной скоростью, собирая остаточный на поверхности ПАВ. Благодаря гидрофильным свойствам барьеров, при контакте с водой на их поверхности образуется вогнутый мениск на котором

концентрируется остаточная примесь. Для очистки поверхности достаточно несколько раз провести вдоль барьеров кончиком аспиратора, что позволяет удалить примесь вместе с некоторым количеством воды (рис. 1.21).

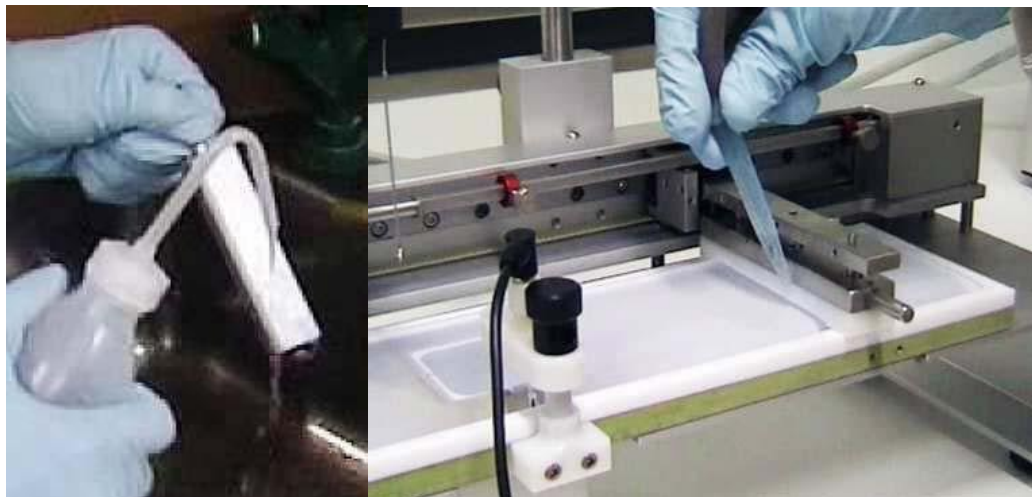


Рис. 1.21. Промывка лотка и процедура очистки поверхности [80]

Чистота границы раздела проверялась по показаниям весов, определяющих силу втягивания погруженной в воду предварительно очищенной пластинки Вильгельми при сближении барьеров на минимальное между ними расстояние. Для очистки самой пластинки последняя перед измерением нагревалась над пламенем горелки до температуры порядка 1200°C . Чистая вода не вызывает изменения поверхностного давления при изменении площади свободной поверхности; поэтому любое изменение поверхностного давления указывало на наличие примесей на границе раздела. Если изменение поверхностного давления при сжатии поверхности не превышало 0.2 дин/см , что сравнимо с погрешностью самого прибора, то поверхность воды, а значит и вся система считалась достаточно чистой для дальнейшего проведения исследований. При бóльшем изменении показаний весов, экспериментальная установка считалась недостаточно очищенной, и процедура подготовки системы повторялась заново. После всех вышеописанных манипуляций и проверки чистоты вода из лотка удалялась, а лоток заполнялся исследуемым раствором, который выстаивался перед каждым измерением в течение 20 мин , для достижения частичного

распределения сурфактанта между поверхностной и объёмной фазами. После указанного времени показания весов обнулялись, а барьеры, расположенные на поверхности лотка, заполненного исследуемым раствором, сначала сближались с некоторой фиксированной скоростью, а затем, после достижения заданного положения (50 мм от края лотка), останавливались и, без ожидания, начинали двигаться с той же скоростью в противоположном направлении. Все эксперименты проводились с постоянной скоростью движения барьеров, варьируемой в пределах от 10 до 100 мм/мин. Показания весов и положение барьеров передавались в реальном времени на компьютер. Постоянно погруженная в раствор пластинка весов Вильгельми регистрировала величину капиллярной силы, действующей со стороны поверхности раствора. Таким образом, в процессе измерения весы фиксируют изменения поверхностного натяжения по сравнению с начальным значением, обусловленные вариациями поверхностной плотности ПАВ вследствие увеличения или уменьшения площади поверхности раствора.

На первом этапе исследования были проведены стандартные эксперименты получения зависимости изменения поверхностного давления от площади за один цикл сжатия–растяжения свободной поверхности, заключенной между барьерами, для различных молярных концентраций исследуемых мономеров (изотермы Ленгмюра). На рис. 1.22 приведены характерные зависимости для растворов лаурата (а) и каприлата (б) калия с молярной концентрацией $C = 0.0036$ моль/л, а также пропионата (в) и ацетата (г) калия с молярной концентрацией $C = 1.5$ моль/л для скоростей движения барьеров: V мм/мин: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50, 4 – 100. Из графиков видно, что сближение барьеров ведет к увеличению поверхностного давления, это связано с увеличением поверхностной концентрации ПАВ при уменьшении площади. Однако кривые, соответствующие сжатию и растяжению поверхности, не совпадают. Часть молекул ПАВ при сжатии успевает десорбироваться в объем и при обратном ходе барьеров вклад в изменение давления оставшихся на границе раздела частиц значительно меньше, чем

был до этого. Также необходимо отметить, что с ростом скорости сжатия поверхностное давление изменяется сильнее, следующая кривая ложиться выше предыдущей. Это можно объяснить следующим образом: чем больше скорость движения барьеров, тем меньше молекул сурфактанта успевает перейти из поверхностной фазы в объемную в результате процесса десорбции. Последнее приводит к большему значению максимального изменения поверхностного давления ($\pi_{\max}$), фиксируемого в экспериментах в момент максимального сжатия. Величина $\pi_{\max}$ зависит от типа ПАВ, его концентрации, а также от скорости движения барьеров.

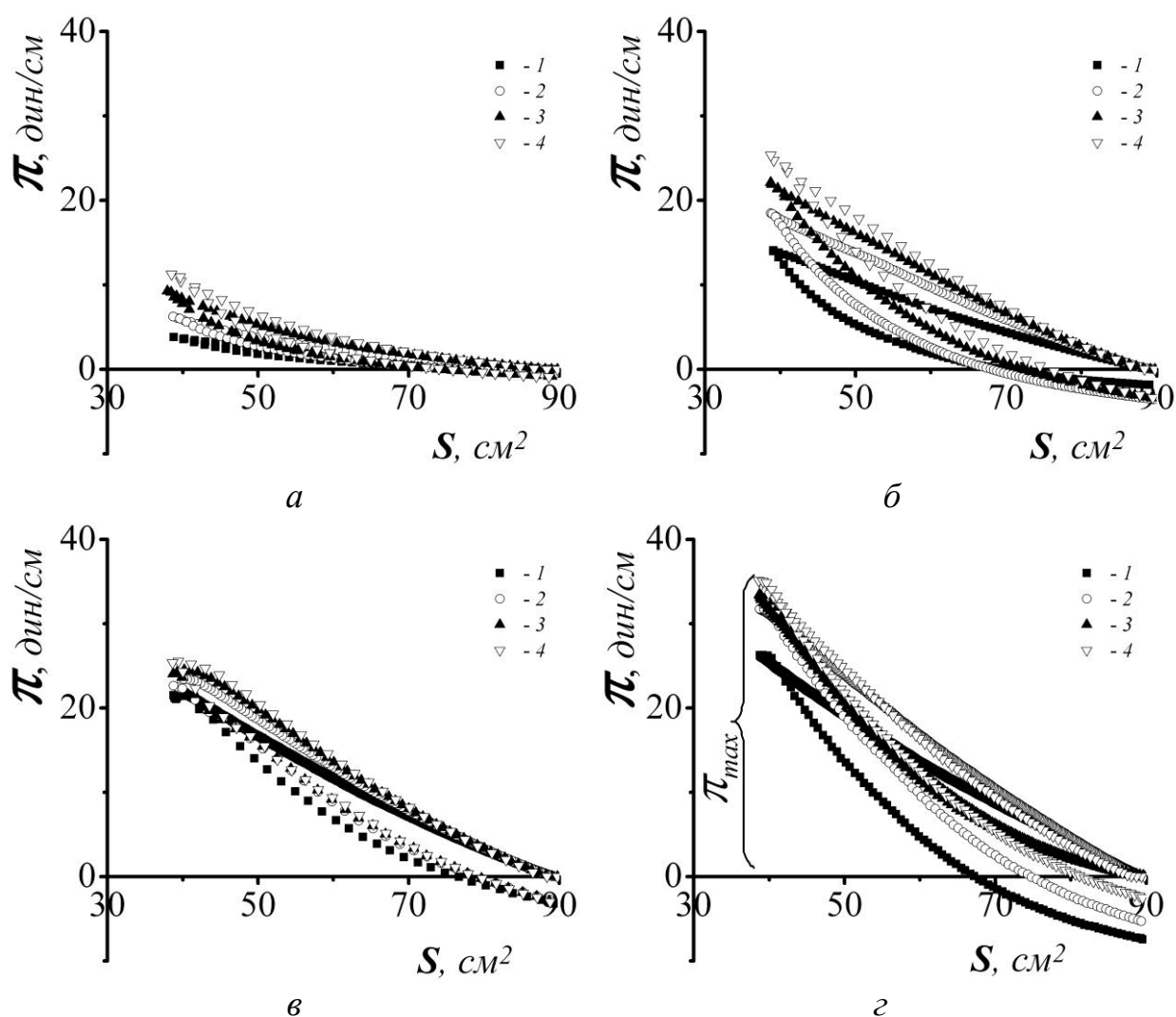


Рис. 1.22. Зависимость изменения поверхностного давления от площади поверхности для растворов лаурата (а), каприлата (б) калия с молярной концентрацией $C = 0.0036$ моль/л и пропионат (в), ацетат (г) калия с молярной концентрацией $C = 1.5$ моль/л для различных скоростей движения барьеров: V , мм/мин: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50, 4 – 100

Учитывая последнее, на основе полученных данных были построены графики зависимости максимального значения изменения давления от объемной концентрации в мольном растворе КОН для различных скоростей движения барьеров (рис. 1.23). На всех кривых имеется четко выраженный максимум, положение которого различно для разных ПАВ и зависит от скорости движения барьеров. При увеличении длины молекулы сурфактанта положение максимума смещается в область меньших концентраций. Амплитуда в максимуме, наоборот, уменьшается при переходе к более длинным гомологам. Такое поведение системы может быть объяснено следующим образом.

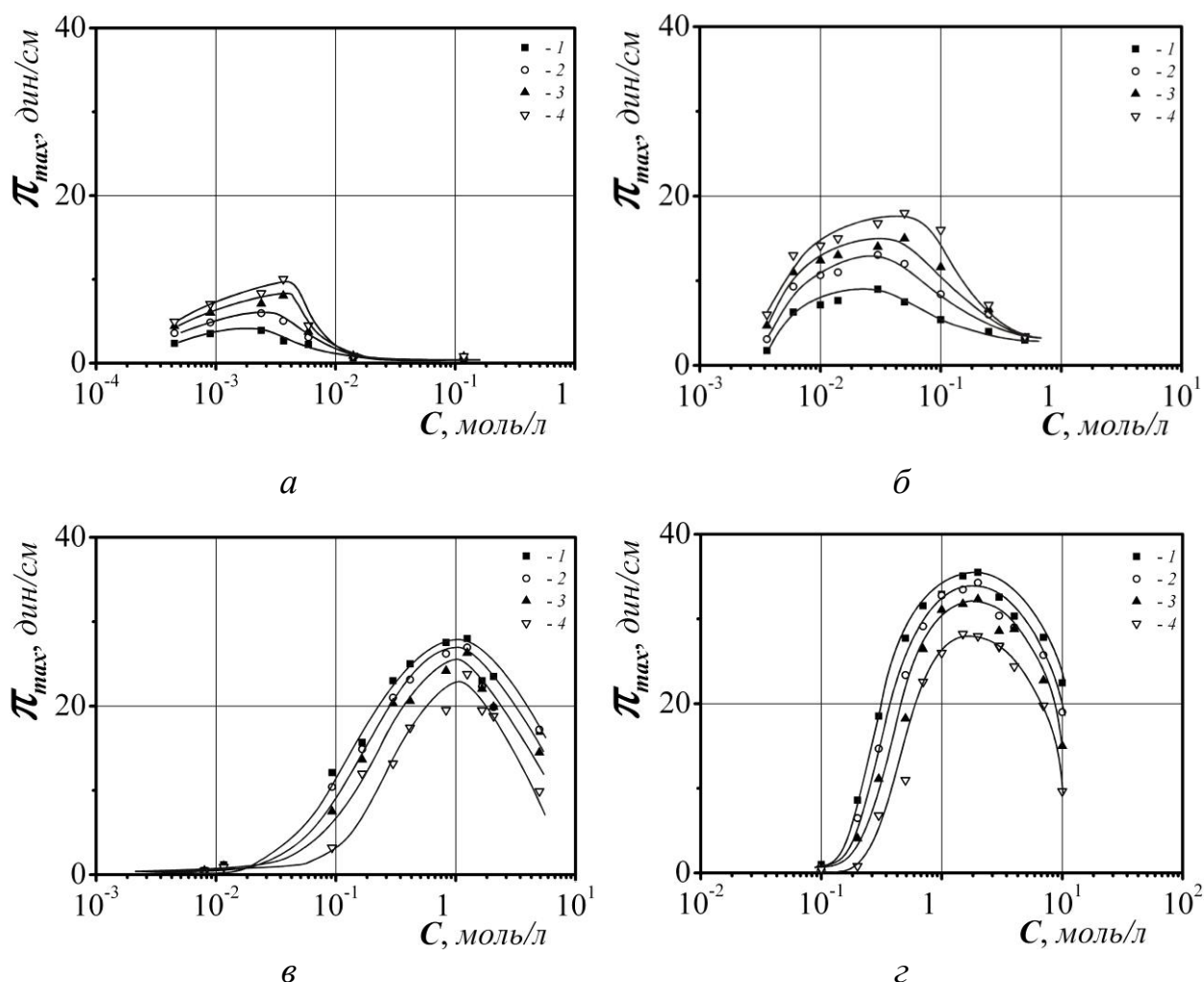


Рис. 1.23. Зависимость максимального приращения поверхностного давления от объемной концентрации (а) лаурата, (б) каприлата, (в) пропионата, (г) ацетата калия при различной скорости движения барьеров V , мм/мин: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50, 4 – 100.

Увеличение объемной концентрации сурфактанта приводит к увеличению поверхностной, и, следовательно, к большему приращению поверхностного давления при сжатии, поэтому при небольших концентрациях наблюдается возрастающая зависимость $\pi_{\max}(C)$. По достижении предельного значения поверхностной концентрации, которая наблюдается при различной объемной концентрации у разных веществ, дальнейший рост поверхностного давления при сжатии барьеров прекращается, что должно выводить кривую на насыщение. 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 концентраций. В результате совместного действия этих двух механизмов в экспериментах наблюдается немонотонное поведение зависимости. Исходя из предложенного механизма, можно предположить, что положение максимума должно находиться в области концентраций, близких к концентрации насыщения, при которой поверхностная фаза заполнена максимально. Нормирование объемной концентрации на величину C_e позволяет объединить результаты и представить их на общем графике зависимости значений максимального изменения поверхностного давления от относительной объемной концентрации ПАВ в растворе при фиксированной скорости движения барьеров (рис. 1.24). Из рисунка видно, что максимумы кривых для всех растворов лежат вблизи единицы, что дополнительно подтверждает приведенные выше предположения.

В работе [67] теоретически было показано, что модель, описывающая нестационарные процессы диффузии и адсорбции/десорбции сурфактанта на межфазной границе и вблизи неё в условиях динамически меняющейся площади поверхности раствора без учета вклада вынужденной конвекции не дает хорошего согласия с экспериментальными данными. Из-за деформации межфазной поверхности неизбежно возникает конвективный перенос ПАВ вдоль границы и в примыкающем к ней вязком скин-слое.

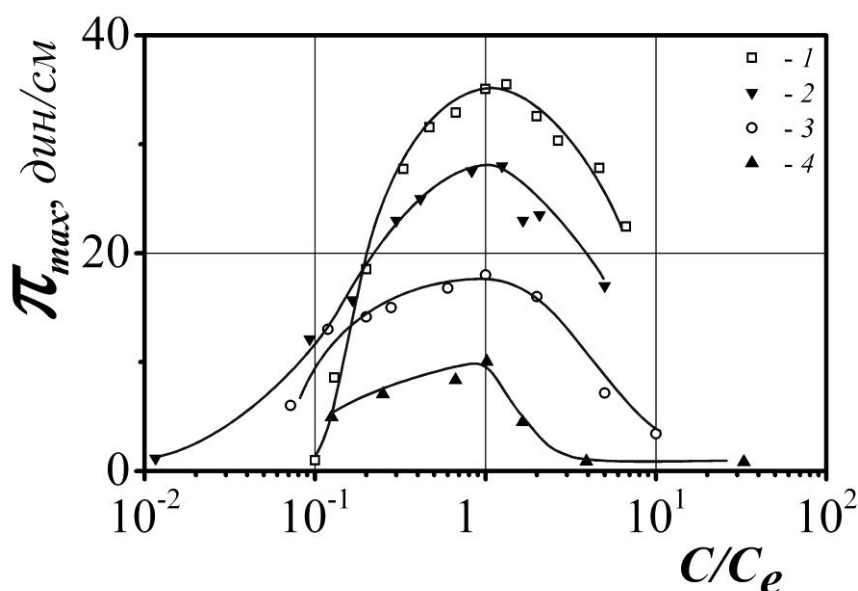


Рис. 1.24. Зависимость значений максимального изменения поверхностного давления от относительной объемной концентрации для 1 – ацетата, 2 –пропионата, 3 – каприлата, 4 – лаурата калия, скорость движения барьеров $V=100$ мм/мин

Необходимость учета конвективного переноса при рассмотрении динамики формирования поверхностной фазы обусловлена также анализом представленных выше экспериментальных результатов. Характерное время изменения поверхности барьерами (максимальное время сжатия 300 с) оказывается много меньше времени достижения поверхности равновесного состояния для любого из исследованных ПАВ (порядка 10^3 с для лаурата и 10^5 с для ацетата калия). Тем не менее, поверхностная концентрация для всех растворов успевает подстраиваться под изменение площади, что говорит о наличии более быстрого, чем адсорбция и десорбция, механизма массообмена между объемной и поверхностной фазами. Таким механизмом оказывается конвективный перенос.

Теоретическое исследование, выполненное Д.А. Брацуном [62–66], данной ситуации показало, что положение максимума на экспериментальных зависимостях численно равно константе Ленгмюра-Шишковского – K , что позволяет рассматривать предложенный в работе метод в качестве нового способа определения данной величины. Из графиков зависимости $\pi_{max}(C)$ (рис. 1.23) значение константы Ленгмюра-Шишковского для выбранных в

работе веществ имеют следующие значения: 1.5 ± 0.1 моль/л для ацетата калия, 1.0 ± 0.1 моль/л для пропионата калия, 0.030 ± 0.005 моль/л для каприлата калия и 0.0026 ± 0.0005 моль/л для лаурата калия. Данная величина также подчиняется правилу Дюкло-Траубе, которое гласит, что в одном гомологическом ряду растворов ПАВ поверхностная активность молекул возрастает примерно втрое при переходе от одного гомолога к другому, т.е. при увеличении длины углеводородного радикала на группу CH_2 [7].

На рис. 1.25 приведен график зависимости значений константы Ленгмюра-Шишковского от числа атомов углерода в молекуле ПАВ. Видно, что значение данной величины экспотенциально убывает с ростом числа n , что определенным образом отражается на их поверхностно-активных свойствах. На основании оценки полученных параметров: $C_{\text{ККМ}}$ – критической концентрации мицеллообразования, Γ_e – поверхностной концентрации насыщенного монослоя, поверхностной активности, K – константы Ленгмюра-Шишковского и характерного времени достижения равновесного состояния (Таблица 1.1) для всех ПАВ, были определены типы кинетики выбранных в работе веществ.

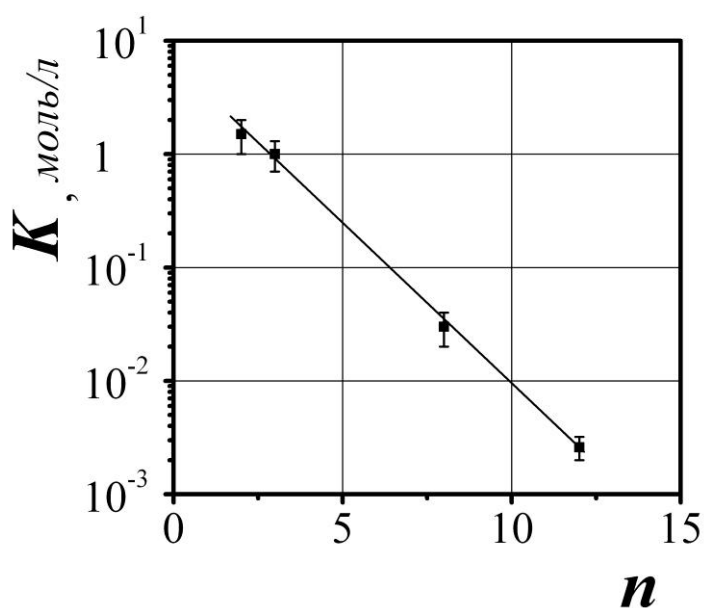


Рис. 1.25. Зависимость значений константы Ленгмюра-Шишковского от числа атомов углерода в молекуле ПАВ

Таблица 1.1 – Значения физико-химических параметров растворов лаурата, каприлата, пропионата, ацетата калия

	$C_{\text{ККМ}}$, моль/л	Γ_e , моль/м ² 10 ⁻⁶	Поверхностная активность	K	τ , с	Тип кинетики
$C_{12}H_{23}O_2K$	0.010± 0.002	(3.61±0.1)	-1.06·10 ³	0.0026±0.0005	10 ³	диффузионная
$C_8H_{15}O_2K$	0.25± 0.02		-563.1	0.030±0.005		смешанная
$C_3H_5O_2K$	1.75± 0.1		-176.0	1.0±0.1		смешанная
$C_2H_3O_2K$	1.9± 0.1	(3.13±0.3)	-55.1	1.5±0.1	10 ⁵	адсорбционная

Как видно из таблицы 1.1 ацетат и лаурат калия обладают наиболее отличительными поверхностно-активными свойствами в ряду выбранных растворов солей, при этом самый «короткий» ацетат калия в силу своих длинных релаксационных процессов и наименьшей поверхностной активности можно отнести к веществам с адсорбционной кинетикой, а более «длинный» лаурат к диффузионной. В целом, полученные результаты вполне соотносятся с наблюдением Йоссе, утверждавшим, что поверхностно-активное вещество, состоящее из всё более длинных молекул одного гомологического ряда, демонстрирует более выраженную диффузионную кинетику [22]. Дальнейшая работа по изучению взаимодействия конвективного течения с адсорбированными пленками поверхностно-активных веществ в случае растворимых сурфактантов будет проводиться с двумя веществами (лауратом и ацетатом калия) в силу наибольшего различия их поверхностно-активных свойств.

Заключение к Главе 1

В настоящей главе были введены необходимые для описания состояния поверхностной фазы основные понятия физической химии. Рассмотрены поверхностно-активные свойства некоторых нерастворимых ПАВ. Для нерастворимого сурфактанта, используемого в дальнейшей работе, – олеиновой кислоты, приведены основные физико-химические параметры. Описаны основные физико-химические процессы, протекающие на границе раздела в системах с растворимыми ПАВ, относящимся к различным типам кинетики. Приведен обзор научной литературы по методам тензиометрии, некоторые из которых были использованы для исследования поверхностных свойств и динамики формирования поверхностной фазы в четырех растворах калиевых солей карбоновых кислот одного гомологического ряда.

Предложен новый метод определения константы Ленгмюра-Шишковского на основе результатов экспериментального исследования динамики формирования поверхностной фазы растворимых сурфактантов на барьерной системе Ленгмюра. Показано, что данный метод наиболее эффективен при исследовании растворов ПАВ с большими временами адсорбционно-десорбционных процессов, что позволяет существенно сократить время получения результата и повысить его точность.

Определены численные значения объемных и поверхностных концентраций насыщенного монослоя, значения критических концентраций мицеллообразования растворов ПАВ, значения постоянной Ленгмюра-Шишковского. Дана оценка характерных времен достижения равновесных состояний.

На основе проведенных экспериментальных исследований выбраны два растворимых сурфактанта с наиболее отличающимися поверхностно-активными свойствами.

Глава 2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ С АДСОРБИРОВАННЫМИ ПЛЕНКАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

2.1 Обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию термо- и концентрационно-капиллярной конвекции Марангони в задачах различной постановки

Последние несколько десятилетий капиллярные течения являются предметом многочисленных исследований. При наличии межфазной границы характер движения жидкости, как правило, определяется одновременно существованием объемных и поверхностных сил [84]. К объемным можно отнести силу Архимеда, возникающую при локальном изменении плотности жидкости в поле тяжести земли. К поверхностным силам относят капиллярные, вызванные наличием градиента поверхностного натяжения на границе раздела фаз, который может быть вызван неоднородностями температуры, химическим составом или электрическим потенциалом, направленным вдоль поверхности жидкости. Возникающее вследствие этого движение на поверхности называется соответственно термо-, концентрационно- или электрокапиллярным течением Марангони и направлено вдоль градиента поверхностного натяжения [85, 86]. Для большинства однокомпонентных органических веществ коэффициент поверхностного натяжения линейно зависит от температуры, а движение на поверхности неоднородно нагретой жидкости направлено в область с наименьшим значением температуры [87]. В случае многокомпонентных жидкостей поверхностное натяжение зависит от химического состава контактирующих сред и является функцией концентрации растворенного вещества. Неоднородное распределение молекул поверхностно-активных веществ в растворе приводит к появлению на его поверхности сдвиговых

напряжений, и, как следствие, к развитию концентрационно-капиллярной конвекции. Движение жидкости при этом направлено в сторону большего значения поверхностного натяжения (меньшего значения концентрации ПАВ).

Концентрационно-капиллярные течения играют определяющую роль в различных природных явлениях, существует широкий класс как фундаментальных, так и прикладных задач, связанных с этим типом движения. Течение Марангони оказывает большое влияние на процессы, распространенные в нефтяной, химической, пищевой, металлургической и других областях промышленности, в том числе протекающих в условиях невесомости. Термо и концентрационно-капиллярные эффекты используют в таких науках как экология, для очистки воды от различных загрязнений; биология, в движении бактерий и клеточных микрообъектов; медицина, для диагностики и лечении различных заболеваний легочной системы и др. [88, 89, 90]. При производстве полупроводников и кристаллов, в результате возникающей в кристаллах кремния конвекции Марангони наблюдается изменение наноструктуры, предотвращающей появление пятен на кремниевых пластинах [91], при искусственном осаждении и увеличении массопереноса в инженерных и научных разработках. В работе [92] представлены различные технологические процессы, для которых показано, что образующийся градиент поверхностного натяжения не только изменяет эффективную площадь взаимодействия между газовой и жидкой фазами, а также влияет на механизм массопереноса в них. Движение жидкости под действием градиента поверхностного натяжения также используется в печати и художественном искусстве. Красители или пигменты, размещенные на поверхности жидкой подложки, двигаются под действием поверхностных сил в ту или иную сторону в зависимости от направления градиента концентрации. После их растекания поверхность покрывается бумагой или тканью для получения необходимого отпечатка. Капиллярные течения, возникающие под действием поверхностного натяжения, широко применяется и в повседневной жизни. Например, при использовании капель

для глаз, подаче чернил в шариковых ручках, при нанесении жидких линз и ношении обычных. Также конвекция Марангони является единственно известным механизмом движения жидкости, который сохраняется при отсутствии гравитационных сил и силы Архимеда [93, 94, 95].

В фундаментальных исследованиях авторы, как правило, недооценивают практического значения данного явления. Процессы переноса вещества в задачах с капиллярными течениями все еще не до конца изучены. Для роста применимости эффекта Марангони в инженерных и научных областях необходимо провести большее число исследований массопереноса, которые помогут заполнить пробел в этой сфере гидродинамики.

Исторически первыми были замечены и описаны течения, возникновение которых обусловлено наличием в системе молекул ПАВ (концентрационно-капиллярная конвекция). Одним из ярких классических примеров концентрационно-капиллярной конвекции служит «спонтанное» перемещение островков мыльной пены на границе раздела вода–воздух, а также образование «винных слез» на стенках бокала, которые впервые были обнаружены в 1855 году Дж. Томсоном [96] и подробно изучены К. Марангони. В 1836 о наблюдаемом под микроскопом в испаряющихся каплях движении писал К. Варлеу [97]. В 1854 Э. Г. Вэбер в работе [98] описал конвективные течения на поверхности пузырьков, находящихся в растворах спирта. В 1865 г. Карло Марангони обнаружил движение жидкости вблизи поверхности раздела из области с низким ПН в область с его бóльшим значением, при изучении растекания одной жидкости по поверхности другой в различных системах [99]. Эти и многие другие эффекты, связанные с действием капиллярных сил, стали широко известны раньше, чем началось целенаправленное изучение движения жидкости. Последнее стало возможным лишь в начале XIX века после написания Т. Юнгом [100] и П. С. Лапласом [101] теории капиллярных явлений. Было установлено, что процесс растекания одной жидкости по поверхности другой возникает в случае, когда сумма межфазного и поверхностного натяжения первой не

превышает поверхностного натяжения второй. Первоначально эта зависимость была описана в 1865 г. в работе [87], более детальное описание было дано лишь в 1871 [102, 103]. В работах [100, 104, 105] Т. Юнгом и Дж. Максвеллом были установлены законы растекания, которые вывели У. Д. Харкинс и А. Фельдман в 1922 году [106]. Впервые термодинамическая теория капиллярных явлений, лишенная ограничений теории П. С. Лапласа (описания стационарных ситуаций) была введена Д. У. Гиббсом [107, 108]. Однако, его теория капиллярности весьма трудна для восприятия, что и послужило поводом для появления многочисленных разногласий в описании тех или иных явлений. Разночтения спровоцировали создание теорий капиллярности отличных от Гиббсовской [85, 109, 110, 111, 112]. Полное теоретическое описание эффекта Марангони на основе уравнений Навье–Стокса и уравнений термодинамики опубликовано в монографии С. Чандрасекара [113]. Подобные попытки были предприняты также П. А. Ребиндером [114], А. И. Русановым [115, 116], А. А. Абрамзоном [275] и Ю. К. Братухиным [117, 118, 119].

После работ Гиббса наступил период спада интереса к задачам с капиллярными явлениями. Это было связано с редкостью наблюдения капиллярных течений и преобладанием течений гравитационной природы, которые подавляли конвекцию Марангони. Интерес к данным эффектам возрос после работы Дж. Б. Льюиса и Г. Р. С. Пратта с растворяющейся каплей смеси четыреххлористого углерода и уксусной кислоты в воде. В исследовании было замечено, что при достижении определенной критической концентрации кислоты в системе, капля начинала интенсивно и непредсказуемо раскачиваться на подвесе [120]. Авторы связали такое движение с неустойчивостью поверхности, которая была вызвана локальной неоднородностью поверхностного натяжения, возникающей при растворении кислоты в воде. В. Стерлинг и Л. Е. Скривен выполнили теоретическое исследование наблюдаемого эффекта [121, 122]. Случай тепловой задачи был также рассмотрен Н. О. Юнгом, Д. С. Голдстейном и М. Д. Блоком [123].

Значительная часть работ по изучению конвекции Марангони к настоящему моменту уже систематизирована в ряде обзоров [124], тематических сборников статей [125], библиографических обзоров [86, 126, 127, 128, 129] монографиях и диссертациях [85, 93, 99, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137], однако, некоторые задачи до сих пор остаются нерешенными. В большинстве случаев рассматривается термокапиллярный вариант конвекции Марангони, тогда как работ по изучению концентрационно-капиллярной конвекции на порядок меньше. С первого взгляда, кажется, что эти два явления подобны и тождественны. Механизмы обоих видов течения идентичны – они вызваны неоднородностью поверхностного натяжения вдоль поверхности жидкости. Уравнения процессов диффузии тепла и вещества, также как и граничные условия, совпадают с точностью до буквенных обозначений переменных и коэффициентов. Поэтому в большинстве аналитических исследований рассматривается обобщенный вариант задачи, пригодный для обоих случаев. Лишь для конкретности и наглядности говорят о более широко распространенной термокапиллярной конвекции. Для большинства жидкостей зависимость поверхностного натяжения от температуры имеет линейный вид в отличие от концентрационного случая, что неизбежно приводит к усложнению задачи и трудности нахождения аналитических решений. Также в случае изучения концентрационно-капиллярной конвекции необходимо учитывать явления адсорбции/десорбции, поверхностной диффузии, наличие предельной растворимости ПАВ и мицеллообразования при высоких концентрациях и т.д. Адсорбционно/десорбционные процессы, протекающие на межфазной границе приводят к динамически меняющимся граничным условиям, не имеющим термокапиллярных аналогов. Характерные времена диффузии примеси на два–три порядка превышают времена диффузии тепла, в результате чего концентрационные неоднородности существуют значительно дольше тепловых, а продолжительность и интенсивность действия капиллярных сил на границе

раздела фаз многократно возрастает. Сложность создания, поддержания и измерения градиента концентрации в эксперименте в отличие от перепада температуры, как в объеме жидкости, так и на ее поверхности приводит к тому, что экспериментально более широко на сегодняшний день изучены именно тепловые задачи. Рассмотрим некоторые задачи, которые являются примером термокапиллярной конвекции в системах с градиентом температуры, направленным как поперек слоя, так и вдоль него.

Регулярная гексагональная структура конвективных ячеек, таких как ячейки Рэлея–Бенара, формируется путем нагрева снизу или охлаждения жидкости сверху, и является типичным примером задачи о конвективной неустойчивости неоднородно нагретого горизонтального слоя жидкости со свободной верхней границей [138, 139, 140]. Исследование устойчивости равновесия неравномерно нагретого плоского слоя жидкости со свободной недеформируемой поверхностью относительно монотонных возмущений можно подробно рассмотреть на примере задачи Дж.Р.А. Пирсона [141]. В работах [84, 138, 142, 143, 144] было показано, что наличие только термокапиллярных сил может приводить к возникновению конвективного течения. При нулевом потоке тепла через свободную поверхность состояние покоя наиболее неустойчиво. Задача о подогреваемом снизу горизонтальном слое жидкости с учетом деформации свободной поверхности была рассмотрена С.В. Стерлингом и Л.Е. Скривеном в работе [145]. Было показано, что учет деформации свободной границы приводит к понижению устойчивости в области малых волновых чисел, в то время как длинноволновые возмущения неустойчивы во всем диапазоне. В области коротковолновых возмущений картина устойчивости не меняется, критические числа Марангони количественно и качественно согласуются со значениями, полученными Дж.Р.А. Пирсоном. В работе [146] впервые были обнаружена колебательная длинноволновая неустойчивость, существующая при отрицательных числах Марангони.

В монографии [99] подробно рассмотрены примеры термокапиллярной конвекции, вызванной продольным градиентом поверхностного натяжения при боковом нагреве горизонтальной двухслойной системы жидкостей. Приводится пример частного случая, когда свободная поверхность слоя, помещенного на твердую горизонтальную подложку, нагревается по линейному закону $T_0 = Ax$. При этом в системе генерируется два вида конвекции: конвекция, возникающая под действием Архимедовой силы, и термокапиллярная конвекция.

В работе [147] аналитически получено решение задачи в приближении бесконечного слоя для случая удаленных непроницаемых боковых стенок. При этом в системе возникает обратное объемное течение, которое приводит к нулевому среднему потоку жидкости, продольный градиент давления уравнивается касательным напряжением [148]. Однонаправленное течение для случая термокапиллярной конвекции в открытом канале (линейное течение) было рассмотрено в работе [147]. При отсутствии градиента давления жидкость свободно движется в резервуаре. Отсутствие возвратного течения приводит к ненулевому среднему потоку жидкости в такой задаче.

Существуют также задачи о движении пузырьков и капелек вдоль горизонтального температурного градиента внутри жидкого слоя. Во всех случаях неравномерный нагрев приводит к возникновению градиента поверхностного натяжения, который генерирует поток жидкости из области с меньшим в область с более высоким значением σ [149, 150, 151].

В работе А.Г. Кирдяшкина [152] подробно представлены результаты экспериментального исследования тепловых и динамических структур гравитационных течений в горизонтальном слое, подогреваемом сбоку, с твердой верхней и нижней границами или свободной верхней. Во втором случае наблюдается совместное действие термогравитационных и термокапиллярных сил. Найдены границы режимов и определены законы теплообмена. Для режима, характеризующегося постоянным продольным

градиентом ($T_0 = Ax$), аналитически найдены зависимости поля скорости и поля температуры от интенсивности теплового потока. Впервые представлены экспериментальные результаты для свободного слоя жидкости при больших числах Рэлея.

Для всех описанных тепловых задач, учитывая зависимость поверхностного натяжения от температуры, можно сформировать, так называемое температурное число Марангони – безразмерный параметр, характеризующий отношение термокапиллярных сил к силам вязкого трения:

$$Ma_T = \frac{h^2}{\eta\chi} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial T} \nabla T, \quad (2.1)$$

где h – высота жидкого слоя, $\partial\sigma/\partial T$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, η – динамическая вязкость жидкости, χ – температуропроводность, T – температура.

Рассмотрим также некоторые задачи для случая концентрационной неоднородности. К ним относится задача о пузырьке воздуха, помещенном в протяженный горизонтальный слой жидкости с вертикальным перепадом концентрации ПАВ [153, 154, 155, 156, 157]. Исследования показали, что возникающая на границе раздела капиллярная конвекция имеет ярко выраженный колебательный характер. «Вспышки» конвекции Марангони периодически повторяются до тех пор, пока жидкость вокруг пузырька полностью не перемешивается. Период между «вспышками» составляет от нескольких секунд до нескольких минут и зависит от множества параметров: толщины слоя, горизонтального диаметра пузырька, начального градиента концентрации и свойств жидкостей. В работах [158, 159, 160, 161, 162, 163, 164] проведены экспериментальные исследования пузырьков воздуха, помещенных в протяженный горизонтальный канал прямоугольного сечения. Канал заполнялся неоднородным водным раствором низших спиртов с концентрациями <40 %. Эксперименты показали, что при значениях числа Шмидта порядка 10^3 в полости с вертикальным градиентом ПАВ может

возникать автоколебательный режим адвективного течения в результате совместного действия гравитационной конвекции и конвекции Марангони.

Задача о концентрационно-капиллярной конвекции от затопленного в толстом слое воды источника ПАВ была рассмотрена в работах [136, 165, 166]. Экспериментальные исследования проводились в ячейке Хеле-Шоу, заполненной водой высокой степени очистки. Из объема с помощью тонкого капилляра к поверхности подводилась капля ПАВ, размер которой и глубина всплытия варьировались в эксперименте. Наблюдение за полем концентрации сурфактанта и скоростью конвективного потока велось с помощью интерферометра Физо. По мере растворения капли, вокруг нее формировалось облако ПАВ, всплывающее в виде конвективного факела под действием архимедовой силы. Достигая границы раздела, факел служил источником для формирования концентрационно-капиллярной конвекции на свободной поверхности. Замечено, что возникающее течение носило колебательный характер и идентично явлению автоосцилляции поверхностного натяжения, которое впервые было описано в статье [167]. В работе было обнаружено периодическое изменение коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы в присутствии источника постоянной мощности, в виде капли растворяющегося ПАВ, расположенной вблизи поверхности. В описанном случае возникающее концентрационно-капиллярное движение в виде конвективного вала разрушает установившееся распределение концентрации ПАВ как в объеме, так и в приповерхностном слое. Колебательный режим конвекции есть результат конкуренции гравитационного и капиллярного механизмов. Относительно медленное всплытие облака ПАВ совместно с медленной диффузией вещества не обеспечивают достаточного подвода сурфактанта из капли на свободную границу для поддержания интенсивной поверхностной конвекции, инициируемой капиллярным механизмом. Позже данная задача была также исследована для систем жидкость–газ [168, 169, 170] и жидкость–жидкость [171, 172, 173] для различных сурфактантов. Сосредоточенный источник был

выбран не случайно, любое распределение неоднородности (температуры или концентрации) можно представить в виде суперпозиции множества точечных источников, расположенных вблизи поверхности. Такое модельное описание сложных систем позволяет получить более точные и наглядные результаты. Известно, что для источников ПАВ характерен колебательный режим конвекции [162], в то время как для источников тепла, расположенных вблизи поверхности, конвекция Марангони всегда стационарна [155, 162, 174, 175, 176, 177].

Для всех задач с концентрационно-капиллярным механизмом генерации течения по аналогии с термокапиллярным можно записать следующее диффузионное число Марангони:

$$Ma_C = \frac{h^2}{D\eta} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} \nabla C, \quad (2.2)$$

где h – высота жидкого слоя, η – динамическая вязкость жидкости, D – коэффициент диффузии ПАВ, $\partial \sigma / \partial C$ – концентрационный коэффициент поверхностного натяжения, C – объемная концентрация ПАВ.

Таким образом, из всех выше рассмотренных примеров задач с различными типами неоднородностей и их ориентациями можно сделать вывод, что устойчивые течения формируются в том случае, когда движение жидкости не зависит от эффекта Марангони. В случае, когда градиент ПН меняется со временем вследствие процессов массопередачи, химической реакции, адсорбции ПАВ и др., то неизбежно возникают возмущения поля скоростей и рост неустойчивости. Данное явление можно объяснить большой – порядка 10^3 , разницей коэффициентов концентрационной и термодиффузии. В случае источника ПАВ диффузионные процессы вещества оказываются более медленными, чем диффузия тепла – число Шмидта на порядки выше, чем число Прандтля в тепловых задачах. Это приводит к появлению зависимости распределения молекул ПАВ от скорости

возбуждаемого конвективного течения и формированию колебательного механизма движения.

Все описанные работы являются примером класса задач, в которых отсутствует осложняющий фактор – наличие дополнительных поверхностно-активных примесей. Наибольший интерес для исследователей на сегодняшний день представляют задачи, где существует влияние сурфактанта на порог устойчивости и структуру надкритических течений, а так же влияние пленок адсорбированных ПАВ на устойчивость слоя жидкости. Результаты разных исследований существенно различаются. В одних работах [99, 178, 179, 180, 181] показана дестабилизация термокапиллярной конвекции при наличии в системе пленок ПАВ. В других [182, 183, 184, 99] утверждается, что присутствие поверхностно-активных веществ оказывает стабилизирующее воздействие на начало конвекции и приводит к увеличению критического значения числа Марангони. Обнаружено также, что, по сравнению с классической постановкой задачи (адсорбированный слой отсутствует), где наиболее опасной является монотонная мода, появляется широкая область существования колебательных режимов конвекции, которые есть результат конкуренции термокапиллярного и концентрационно-капиллярного (за счет перераспределения молекул сурфактанта на поверхности) механизмов создания тангенциального напряжения на границе раздела. Рассмотрим теперь более подробно задачи, где поверхностное концентрационно-капиллярное течение вступает во взаимодействие с пленками ПАВ.

Задачи о взаимодействии поверхностного течения с пленками ПАВ.

В настоящее время экспериментальных исследований течений, возникающих вследствие концентрационного эффекта Марангони, множество. Особый интерес вызывают прикладные задачи, так как, во-первых, в реальных промышленных процессах редко используют вещества лабораторной степени чистоты, а, во-вторых, часть компонент технологической

смеси бывает, как правило, поверхностно-активной по отношению к остальным. Приведем примеры наиболее актуальных задач, в которых наблюдается взаимодействие поверхностного течения с молекулами сурфактанта: задачи о тонких слоях и пленках жидкости, жидких мостиках и зонах, заключенных между твердыми поверхностями, а также задачи о взвешенных в жидкостях небольших нерастворимых каплях или пузырьках газа.

Сама идея, что слои поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на границе, могут оказывать влияние на поверхностные течения, не нова. Примеры такого влияния можно встретить во многих задачах гидродинамики. Одним из примеров может служить задача о всплывании пузырька в жидкости. В отличие от хорошо известной задачи Стокса о движении твердого тела в объеме, движение пузырька, свободная поверхность которого может двигаться, описывается уравнением Адамара-Рыбчинского. Однако измеренная в ряде экспериментальных работ скорость всплывающих пузырьков оказалась меньше, чем предсказывает теория Адамара-Рыбчинского, и больше, чем значение, найденное из уравнения Стокса, при этом чистота жидкости напрямую влияет на значение скорости. Например, в работе Городецкой [185] было показано, что скорость движения пузырьков в бидистилляте больше, чем скорость всплытия в водопроводной воде.

Объяснение данного явления было предложено А. Фрумкиным и В. Левичем [186], которое базировалось на предположении, что в жидкости содержится некоторое количество неконтролируемого ПАВ. Молекулы сурфактанта, адсорбируясь на поверхности пузырька, меняют граничные условия. Движение на поверхности пузырька приводит к перераспределению молекул сурфактанта, движущаяся поверхность всплывающего пузырька переносит адсорбирующийся ПАВ в сторону заднего по ходу движения полюса, что приводит к образованию меридионального градиента поверхностного натяжения, направленного от заднего полюса пузырька к фронтальному. В результате тангенциальное сдвиговое напряжение уменьшает скорость течения на границе раздела. В предельном случае

высоких концентраций примесей на поверхности движение становится невозможным, и пузырек перемещается как твердое тело. Рассмотрим более подробно несколько работ, доказывающих правильность предположения о влиянии адсорбирующихся примесей на поверхности капель и пузырьков на скорость их движения в жидкости. Одной из таких работ является численный эксперимент, проведенный группой исследователей во главе с В. Цейнот [187]. В работе представлены результаты численного исследования возникающего течения вокруг сферического пузырька всплывающего в жидкости, содержащей слаборастворимое поверхностно-активное вещество. В модели численно решается полное уравнение Навье–Стокса совместно с уравнениями, записанными для объемной и поверхностной концентрациями сурфактанта. Для определения изменения ПН от концентрации используется соотношение Гиббса и изотерма Ленгмюра на участке, соответствующем газовой фазе сурфактанта. В расчетах используются значения физико-химических констант типичных для ПАВ с простой адсорбционно/десорбционной кинетикой (каприновая кислота). Задача была решена с учетом процессов массообмена, адсорбции и десорбции, которыми ранее пренебрегали авторы других работ. Скорость адсорбционных процессов считалась много меньше скорости десорбционных. Результаты описывают временную эволюцию скалярных и векторных межфазных характеристик, а также изменение структуры потока вокруг пузырька. Влияние ПАВ на структуру течения изучается путем варьирования физико-химических параметров, таких как: число Марангони, число Хатта – отношение между массовым и адвективным потоком на границе раздела, число Ленгмюра – отношение скорости адсорбции и десорбции, при фиксированном числе Рейнольдса ($Re=100$). Во всех рассмотренных случаях в начальный момент времени поверхность пузырька считалась абсолютно свободной от молекул сурфактанта. Исследования показали, что полная система уравнений связана с нелинейными граничными условиями, зависящими как от самой концентрации молекул ПАВ в системе, так и от ее

градиента. Данные величины также определяют на границе раздела фаз диффузионный массопоток и касательное напряжение. Отмечено, что диффузионные процессы в системе существенно слабее процессов адсорбции. Показано, что при движении часть молекул сурфактанта, адсорбируясь на границе раздела, концентрируется у задней части пузырька, где образует замороженную зону в виде шапки, которая приводит к резкому увеличению сопротивления при всплытии. В некоторых случаях возникающее сопротивление достигает значения, соответствующего твердому телу, а скорость всплытия падает, что согласуется с работами других авторов. В области застойной зоны за движущимся пузырьком образуется вихрь, размеры которого зависят от управляющих параметров задачи. Моделирование ситуации выявило несколько интересных особенностей, касающихся процесса загрязнения, распределения межфазных векторных и скалярных величин, а также структур, образующихся вокруг пузырька. Значения давления, вязких напряжений и завихренности на границе раздела испытывают скачок при переходе в застойную зону. Объёмная концентрация вблизи границы жидкость/газ не однородна – её значения испытывают колебания вокруг точки отрыва образующегося вихря. В стационарном состоянии локальный массопоток не равен нулю: адсорбция наблюдается в передней части пузырька, в то время как десорбция существует на заднем полюсе в загрязненной части, что и было предсказано А. Фрумкиным и В. Левичем [186]. В работе также было показано, что простое соотношение между размерами застойной зоны и объёмной концентрацией, как правило, не может быть получено без учета диффузии ПАВ. Значение коэффициента сопротивления также испытывает скачок на границе застойной зоны, и при выбранном $Re=100$ достигает значения, соответствующего твердому телу. Описанные зависимости были использованы другими авторами для получения связи между коэффициентом сопротивления и размером области застойной зоны в приближении ламинарного потока [188]. Результаты теоретических и численных работ

хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований по изучению скорости всплытия пузырьков газа в водопроводной воде [189] и в разбавленном растворе Triton-X100 [190]. Показано, что модель Фрумкина-Левича, может быть использована для получения точных оценок размера застойной зоны при прогнозировании сопротивления всплытию сферических пузырьков в жидкостях, загрязненных ПАВ различной концентрации.

Экспериментальное исследование движения падающей капли в несмешивающейся жидкости рассмотрено в работе [191]. Было замечено, что скорость движения также зависит от размера капель. Капли малого диаметра опускались, как твердые тела в соответствии с формулой Стокса. С увеличением радиуса капель, при достижении некоторого критического значения, закон движения менялся и соответствовал формуле Адамара-Рыбчинского. При этом капли сохраняли свою сферическую форму. Для объяснения данного явления В. Левич ввел коэффициент торможения, который обратно пропорционален характерному размеру капли [85]. Существование критического радиуса связано с достижением максимального градиента поверхностного натяжения между чистой поверхностью и исходным раствором примесей. В рамках этой модели можно объяснить тот факт, что в случае капель больших размеров, торможение не может препятствовать движению поверхности, в силу чего, скорость капли резко нарастает, а поверхность проявляет свойства неньютоновской жидкости [85]. Все вышеописанные выводы и постановку экспериментов можно также найти в монографии [99].

В серии работ Шу Такаги [192, 193, 194, 195] экспериментально и численно изучено влияние молекул ПАВ на скорость и траекторию движения одиночных пузырьков размером 1 мм, всплывающих в ламинарном и турбулентном потоке в тонких вертикальных каналах. Было показано, что поверхностно-активное вещество влияет на скорость всплытия и величину горизонтального сдвига. Добавление сурфактанта в систему приводит к более сильному смещению пузырьков к стенкам канала и накоплению их в

пристеночной области, при этом вблизи стенок происходит, так называемая кластеризация – объединение пузырьков в группы. В работах использовались 1-, 3-пентанол, Triton X-100 и водопроводная вода. Два вида ПАВ: пентанол и Triton X-100, были использованы с целью исследования влияния адсорбционно/десорбционных процессов на характер движения пузырьков. Triton X-100 характеризуется значительно меньшей скоростью десорбции по сравнению с пентанолом, в силу чего можно ожидать более яркое проявление эффекта Марангони в растворах Triton X-100. Серии экспериментов по всплыванию пузырьков движущихся в ламинарном потоке Пуазейля, показали, что пузырьки при более высоких концентрациях пентанола и в растворах Triton X-100 не образуют кластеров и в меньшей мере подвержены боковой миграции из-за уменьшения сдвига траектории, вызванного подъемной силой [193]. В экспериментах с одиночными пузырьками, всплывающими в турбулентном потоке, было замечено, что траектории движения более сложные, чем в ламинарном, а тенденции к боковой миграции не столь очевидны. Однако, если пузырёк захватывается пристеночным течением, то он уже не способен покинуть данную область. Описанное явление происходит чаще в растворах с меньшей концентрацией пентанола, что свидетельствует о влиянии сурфактанта на величину сдвига, вызванную подъемными силами, даже в турбулентном потоке. Полученные результаты сравниваются с численными экспериментами, базирующимися на модели застойной зоны Цейнот. Показано количественное и качественное согласие результатов численного счета и экспериментов. Обнаружено, что сдвиг в траектории движения, вызванный подъемными силами, значительно зависит от типа ПАВ и его объемной концентрации. Однако из-за малых размеров рассматриваемой области прямых экспериментальных наблюдений за полем скорости и прямых измерений концентрации ПАВ на поверхности пузырька проведено не было.

В работе [196] проведено сравнение экспериментальных и численных результатов коэффициента гидродинамического сопротивления для

всплывающих в растворах 1-, 3-пентанола и Triton X-100 различной концентрации пузырьков газа малого диаметра. Показано, что для раствора 3-пентанол с объемной концентрацией $C=3.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается хорошее согласие экспериментальных точек коэффициента сопротивления с точками, полученными для случая идеально чистой поверхности [197]. При этом зависимость коэффициента гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса для растворов Triton X-100 при концентрациях $C=7.10 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $C=1.47 \cdot 10^{-3}$ моль/л хорошо описывается выражением для коэффициента сопротивления в приближении, полученном для твердых частиц [198]. Экспериментальные точки для более концентрированных растворов 1-, 3-пентанола лежат между двумя описанными кривыми. Объяснение авторы дают исходя из протекающих на поверхности пузырьков адсорбционно/десорбционных процессов. Так как скорость адсорбции Triton X-100 в 10 раз больше, чем у 1-пентанола, а скорость десорбции этих веществ соотносится как 1/3000, то Triton X-100 можно считать более поверхностно-активным ПАВом чем пентанол. Молекулы Triton X-100, адсорбируясь на границе раздела у переднего полюса пузырька, переносятся течением к его заднему полюсу, где оставаясь, формируют на поверхности градиент концентрации, который приводит к возникновению касательного напряжения, направленного против основного потока. Возникающий градиент поверхностного натяжения в зависимости от своей величины по-разному влияет на общую скорость всплытия. Скорость движения пузырька в растворе более поверхностно активного Triton X-100 более точно описывается законом для движения твердого тела, а в слабых растворах пентанола – законом идеально чистой поверхности. Большим минусом данной работы является то, что сравнение полученных результатов проводится для ПАВ различной абсолютной, а не относительной концентрации, что не дает возможности напрямую сравнить полученные данные с результатами других авторов. Влияние сурфактанта на скорость

движения пузырьков газа было также показано и в других экспериментальных исследованиях [199, 200, 201, 202, 203].

Еще одним примером задач влияния ПАВ на характер и скорость движения пузырьков воздуха в жидкости могут служить работы по концентрационно-капиллярному дрейфу [134, 162, 204, 205]. В работах представлены результаты экспериментального исследования концентрационно-капиллярной конвекции Марангони, возникающей в тонком горизонтальном слое неоднородного раствора ПАВ вокруг помещенных в него пузырьков воздуха. Небольшие пузырьки газа формировались через иглу медицинского шприца в тонком горизонтальном слое жидкости с продольным квазистационарным, близкому к линейному, градиентом концентрации, величина которого уменьшалась со временем вследствие диффузии. Пузырьки в кювете принимали форму плоского диска диаметром 5–15 мм. В качестве рабочей жидкости использовались растворы метанола, что обеспечивало создание интенсивного концентрационно-капиллярного течения, которое позволяло преодолеть силы трения пузырьков о стенки полости при их движении. Как только пузырек отделялся от иглы, он сразу начинал перемещаться в сторону большей концентрации спирта. Эксперименты показали, что скорость движения прямо пропорциональна градиенту поверхностного натяжения и размеру пузырьков. Возникающие концентрационно-капиллярные явления во многом схожи с термокапиллярными эффектами, однако в концентрационном поле скорость пузырьков монотонно уменьшалась до нуля в течение 40–60 с, в то время как в градиенте температуры пузырек двигается с постоянной во времени скоростью. Увеличение размера пузырька качественно ситуацию не меняет, однако приводит к возрастанию времени движения и росту длины траектории. Уменьшение скорости дрейфа авторы объяснили следующим образом: при движении пузырька в процессе адсорбции происходит насыщение его поверхности молекулами спирта. Объемной диффузии ПАВ при этом оказывалось недостаточно для полного противодействия адсорбции

и созданию однородного распределения молекул сурфактанта на свободной поверхности и вблизи нее. Как результат, поверхностное натяжение на всей поверхности пузырька сравнительно быстро становится одинаковым, независимо от величины градиента концентрации во внешней жидкости – причина движения пузырька исчезает. Градиент концентрации в жидком слое компенсируется возникающим на поверхности пузырька градиентом, вызванным адсорбцией и перераспределением молекул ПАВ. Таким образом, концентрационно-капиллярная конвекция обладает более ярко выраженными нестационарными свойствами в силу бóльших значений чисел Марангони, достигаемых в такого рода задачах, и более сложного процесса формирования градиента поверхностного натяжения на границе раздела.

Другим примером взаимодействия поверхностного течения с плёнками ПАВ могут служить задачи о стекании тонких плёнок по поверхности твердого тела. Известно, что передний фронт движущейся плёнки становится неустойчивым при некотором значении числа Рейнолдса. При этом на поверхности формируются, так называемые пальцеобразные структуры (finger instability в англоязычной литературе) [206]. Одним из ярких классических примеров такого типа неустойчивости являются "винные слезы" – самопроизвольно стекающие структуры на внутренней стороне бокала, заполненного раствором спирта или иной летучей жидкостью. Механизм этого явления заключается в том, что при определенном подборе соответствующих физико-химических параметров (таких, как концентрация, вязкость и испаряемость спирта, форма бокала, смачиваемость его стенок и т.д.) в менисковой части жидкости, непосредственно прилегающей к стенкам бокала, за счет испарения происходит более интенсивное обеднение спиртовой фазы, чем в остальном объеме раствора [207]. В результате концентрационно-капиллярные силы, возникающие вдоль свободной поверхности, вынуждают спиртовой раствор натекал на мениск, заставляя тонкую пленку жидкости подниматься по стеклянной стенке, против силы тяжести. Достигнув верхнего края бокала, раствор накапливается там,

принимая форму валика, откуда периодически скатывается вниз в виде характерных капель – слез, вследствие чего и развивается пальцеобразная Рэлея-Тейлоровская гравитационная неустойчивость.

Аналогичный эффект был описан и в работах С.В. Алексеенко [208, 209, 210, 211, 212]. В экспериментах были обнаружены когерентные структуры в виде трехмерных волн, возникающих при стекании пленки жидкости, движущейся под действием силы тяжести. Благодаря развитию компьютерных технологий сложное поведение системы удалось промоделировать в работе [213]. В работах [214, 215, 216, 217] было показано, что внесение различного рода поверхностно-активного вещества на поверхность пленки приводит, как правило, к стабилизации движения. При этом критические числа Рейнольдса, при которых развивается неустойчивость, увеличиваются с ростом поверхностной концентрации ПАВ в системе.

Кроме задач о взаимодействии движущегося фронта с пленками ПАВ необходимо рассмотреть случаи влияния сурфактанта на растекание конечного объема жидкости по подложкам различного рода. В диссертации С.О. Макарова [218] кроме всех прочих результатов описывается построение физической модели и аналитическое решение модельной задачи о влиянии сурфактанта на характеристики капли вязкой жидкости, растекающейся по твердой гладкой горизонтальной подложке. Для получения зависимости скорости растекания капли от времени в первом приближении была решена задача для малых капель в неактивном газе, где радиус капли менялся со временем по закону $r \approx t^{1/10}$. Для описания экспериментальных работ С.Р. Косвинцева [219, 220] С.О. Макаровым была решена задача о растекании капли в поверхностно-активном газе, молекулы которого, адсорбируясь на поверхности жидкости и твердого тела, образуют на границе раздела фаз нерастворимую пленку. При этом в предельном случае высоких концентраций поверхность капли можно считать неподвижной, а для вектора скорости поставить условие прилипания, что приводит к получению

аналогичного закона растекания модельной задачи. Для решения в случае с нерастворимой плёнкой с малой поверхностной концентрацией предполагалось, что поверхность жидкости остается свободной, а ее коэффициент поверхностного натяжения является функцией адсорбции Гиббса. С учетом этого был получен степенной закон асимптотической скорости растекания капли: $r \approx \mu t^{1/7}$, где μ – число Марангони. Показано, что при наличии градиента поверхностной концентрации на свободной поверхности жидкости скорость растекания может резко меняться в зависимости от знака числа Марангони, что объясняет явления, наблюдаемые в экспериментах С.Р. Косвинцева, в которых при определенных значениях параметров системы реализовались условия, временно ускоряющие процесс растекания. При наличии в системе адсорбирующегося ПАВ в центральных областях капли при ее растекании обнаружено интенсивное радиальное течение жидкости, в результате которого капля меняет свою форму: практически плоская центральная область окружается по периметру тороидальным валом, образующим бортик. Существование такой формы можно объяснить возникновением радиальной неоднородности адсорбции Гиббса, которая в свою очередь ведет к возникновению радиального, от вершины к краю капли, потока жидкости. В атмосфере газа, насыщенного молекулами ПАВ, эта неоднородность должна экспоненциально затухать, однако, при достаточно больших числах Марангони к краям капли может поступить такое количество жидкости, которое при условии медленного растекания, создает валик по ее периметру, что приводит к изменению профиля свободной поверхности капли. Таким образом, в работах С.О. Макарова и С.Р. Косвинцева показано, что наличие в системе адсорбирующегося ПАВ приводит к образованию нерастворимой пленки, вступающей во взаимодействие с основным течением гравитационной природы, влияющей на скорость распространения фронта и форму свободной поверхности капли.

В работах В.М. Старова [221, 222, 223] обсуждается влияние адсорбционного процесса на скорость распространения движущегося фронта растекающейся капли по частично смачиваемым гладким или пористым поверхностям и по поверхности гидрофобных субстратов, а также возникновение неустойчивости течения по поверхности сухой и предварительно смоченной гидрофильным раствором подложки. Исследования показали, что время растекания капель уменьшается с ростом концентрации ПАВ в растворе. Процесс движения границы капли также делится по характеру движения на два этапа. Продолжительность первого этапа растекания в случае концентрации выше критической коррелирует с продолжительностью адсорбции молекул ПАВ на свободной поверхности. Последнее позволяет предположить, что адсорбция на границе раздела жидкость–газ является движущим механизмом распространения жидкости во время первого быстрого этапа растекания. Показано, что в случаях с концентрациями ниже критической, первый этап ускоренного распространения границы капли не наблюдается, несмотря на более длительный процесс адсорбции молекул сурфактанта на границе раздела жидкость–газ.

В другой работе [224] группой исследователей описывается теоретическое и экспериментальное исследование растекания раствора додецилсульфата натрия, по поверхности дистиллированной воды. Капля раствора размером 1.5–3 *мкл* наносилась на поверхность тонкого слоя воды, заполняющего чашку Петри радиусом 10 *см*. В силу локального уменьшения поверхностного натяжения слоя жидкости в центре кюветы наблюдался устойчивый разрыв слоя подложки, размер которого зависел от скорости растекания ПАВ. Радиус фронта распространения жидкости и размер разрыва фиксировались на скоростную видеокамеру, для чего в жидкость были добавлены частицы талька. Полученные экспериментально временные зависимости хорошо согласуются с теоретическими данными, полученными в рамках модели отсутствия силы тяжести. В более поздних работах К.С. Ли

и В.М. Старова [225, 226] авторы провели наблюдение за изменением радиуса капель водных растворов других поверхностно-активных веществ малого объема от времени при растекании их по поверхности тонкого слоя воды. Эксперименты проводились для случая двух веществ различной растворимости при концентрациях ниже ККМ. Было показано, что движение границы фронта проходит в два этапа: быстрый первый этап сменяется более медленным, а скорость движения границы капли существенно зависит от концентрации и растворимости ПАВ в системе. Было предложено качественное объяснение влияния растворимости на изменение скорости движения фронта и на разрыв слоя подложки за счет развития концентрационно-капиллярной конвекции Марангони в растворе ПАВ, что позволило получить хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Получено точное решение для временной зависимости координаты движущегося фронта для нерастворимого ПАВ.

Подробные исследования по распространению нерастворимого легочного сурфактанта и деформации поверхности вследствие распространения фронта легочного ПАВ описаны в работах [227, 228, 229]. Результаты их исследований показали, что при малой толщине слоя подложки порядка 1–2 мм, когда вклад гравитационных эффектов мал, основную роль в деформации базовой жидкости играет сдвиговое течение, возникающее при внесении ПАВ на поверхность. Обнаружено, что перед распространяющимся фронтом формируется гребень, тогда, как в силу перераспределения вещества, за растекающимся фронтом наблюдается утончение слоя подложки. Подобные эффекты были описаны и для случая растворимого ПАВ в работах [230, 231]. Показано, что десорбция сурфактанта при его растворении в объеме жидкой подложки замедляет скорость растекания по сравнению со случаем для нерастворимого ПАВ и увеличивает деформацию поверхности. Максимальная высота формирующегося гребня в численных экспериментах достигала удвоенной толщины невозмущенного слоя, при одновременном достижении $1/10$

толщины минимального значения. Отработанная модель для случая концентрационно-капиллярной конвекции Марангони была успешно использована для расчета задачи для случая термокапиллярной конвекции, вызванной тепловым пятном на поверхности жидкой подложки [231].

В работах, выполненных С.М. Трояном, проводится сравнительный анализ экспериментальных и теоретических данных по скорости движения фронта тонкой плёнки нерастворимых примесей, растекающихся по поверхности другой жидкости под действием поверхностных сил [232, 233, 234]. Для наблюдения был использован теневой метод, что позволяло избежать добавления в систему визуализирующих частиц. Показано, что в случае источника нелетучего ПАВ постоянной концентрации растекание происходит пропорционально $t^{3/4}$, а в случае легкоиспаряющихся жидкостей закон меняется на $t^{1/2}$. Изучена зависимость скорости движения пленки олеиновой кислоты от угла наклона слоя и наличия исходного течения по поверхности водного раствора глицерина. Данный эксперимент является хорошей моделью, описывающей поведение пленки нерастворимого ПАВ, распространяющегося по тонкому слою вязкой жидкости под действием тангенциального градиента поверхностного натяжения. Из сравнения теоретических и экспериментальных данных следует, что начальное сдвиговое напряжение существенно влияет на толщину пленки и процесс распределения ПАВ по поверхности подложки. Утончение слоя жидкой подложки при высоком начальном сдвиговом напряжении ведет к тому, что микрокапля даже при избыточной концентрации ПАВ ведет себя как конечный источник.

В работах М.О. Денисовой [235, 136] экспериментально исследовался процесс возникновения капиллярного движения в узких каналах при внесении на свободную поверхность воды и органических жидкостей микрокапель водного раствора сурфактанта известной концентрации. В качестве ПАВ были выбраны водорастворимые члены ряда одноатомных спиртов с количеством метиленовых групп CH_2 от 1 до 8, а также некоторые

карбоновые кислоты. Введение ПАВ на поверхность рабочей жидкости осуществлялось с помощью дозирующей пипетки из газовой фазы либо из объемной. В ходе проведения экспериментов был зафиксирован пороговый характер развития концентрационно-капиллярной конвекции Марангони на горизонтальной свободной поверхности жидкости. Замечено, что величина порога существенно зависит от степени очистки используемой жидкости и ширины канала. В каналах шириной 1–2 мм пороговое значение числа Марангони оставалось достаточно высоким даже в случае использования воды высокой степени очистки, когда наличие остаточных примесей можно было определить только аналитическими методами. Теоретически показано, что молекулы неконтролируемых примесей, адсорбируясь на границе раздела, образуют пленку, которая придает поверхности свойства отличные от свойств чистой границы. Последнее приводит к пороговому возникновению концентрационно-капиллярной конвекции. Обнаружено, что величина порога возрастает с уменьшением первоначального содержания ПАВ в системе и при снижении степени очистки базовой жидкости от примесей, что еще раз доказывает важность процесса подготовки поверхности при проведении различных экспериментов.

Рассмотренные выше задачи о растекании капель малого объема по различного типа поверхностям, являются ярким примером неустойчивости возникающей при взаимодействии основного течения с формирующейся пленкой ПАВ на границе движущегося фронта. Изменение свойств жидкости на поверхности приводит к различного рода эффектам, механизмы возникновения которых до сих пор остаются не достаточно изученными.

Обратной задаче о растекании капель является задача о формировании и движении границы раздела жидкости при её испарении. В экспериментальных и численных работах [206, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244] также наблюдается образование паттернов, появление множества разрывов и формирование темных пятен кольцевой формы при высыхании капель различных веществ. Линейный анализ устойчивости таких

задач показал, что рост числа Марангони приводит к дестабилизации фронта, в то время как процесс испарения напротив, увеличивает устойчивость слоя. Процесс высыхания покоящейся капли даже в отсутствии молекул ПАВ достаточно сложен в описании из-за формирования неравномерного испарения со свободной поверхности. Более интенсивное испарение жидкости в области линии контакта с подложкой, как правило, приводит к появлению капиллярного потока от центра к краям капли, обогащая данную область молекулами сурфактанта, находящимися в жидкости. Важную роль при испарении играет процесс адгезии. В работе Деегана [241] образование темного участка кольцевой формы вокруг испаряющейся капли объясняется тем, что при испарении концентрация ПАВ увеличивается на границе капли, при её высыхании происходит прилипание молекул сурфактанта к подложке, при этом оставшейся объем становится более обедненным. Данный механизм, объясняющий образование темных колец при высыхании коллоидных растворов, также рассматривается в работе [245]. В последней проводится сравнение упрощенной модели с экспериментами по испарению капель дистиллированной воды содержащей нейтральные микросферы из полистирола. В силу малости начальной объемной доли частиц в воде такой раствор можно считать идеальным. Номинальный радиус капель составлял порядка 2 мм. Наблюдение велось за траекторией и средней скоростью осаждения частиц, а также за их количеством в образующемся по периметру высыхающей капли кольце. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с моделью, которая предполагает формирование радиального течения в капле при ее испарении. В силу полусферической формы поток на границах капли, вблизи линии контакта жидкости с твердой подложкой, больше, чем в ее центре, что приводит к осушению подложки по периметру и уменьшению радиуса капли. Последнее противоречит условию прилипания. Радиус кривизны поверхности также должен оставаться постоянным в силу постоянства поверхностного натяжения. Чтобы предотвратить движение границы и изменение профиля поверхности, в капле формируется

капиллярное течение от центра к периферии, которое и приводит к переносу инактивных частиц. Проведённые экспериментальные исследования подтверждают данное предположение. Результаты показывают, что осаждение нейтральных частиц может быть предсказано и поддается контролю, даже в случае незнания химической природы жидкости и/или подложки. Модель естественным образом учитывает перенос почти полного объема рассматриваемого вещества к периферии капли, а также задает форму и толщину отложения в зависимости от скорости и массопотока, вызванного испарением.

Для капель раствора ПАВ процесс испарения становится еще более сложным. Температурные и концентрационные градиенты, вызванные неоднородным испарением жидкости, приводят к неоднородному распределению активных компонентов и формированию градиента поверхностного натяжения. Последнее ведет к возникновению потоков Марангони, управляемых поверхностным натяжением, в дополнение к сформированному капиллярному течению. В работе [246] экспериментально исследуется процесс испарения капли хлорида натрия, расположенной на твердой горизонтальной подложке. Неравномерный поток испарения локально увеличивает концентрацию солей на периферии, что приводит к росту в этой области поверхностного натяжения. Образующийся градиент ПН формирует концентрационно-капиллярный поток Марангони, который направлен от центра к краям капли. Встречный диффузионный поток уменьшает градиент концентрации соли и тем самым частично компенсирует капиллярное течение, вызванное испарением. Авторы также исследуют направление и интенсивность течения Марангони в зависимости от начальной концентрации соли в растворе, от величины угла смачивания, размера капли и скорости испарения. Наблюдения за формой и размером капли ведется с помощью оптического метода. Возникающие течения изучались трековым методом путем добавления в раствор нейтральных частиц из полистирола. Эксперименты показали, что при начальной

концентрации соли ниже 10^{-3} моль/л в капле формируется радиальный поток от центра к ее периферии, компенсирующий испарение, что и предсказывалось аналитически. Однако, с ростом начальной концентрации в капле наблюдалось формирование возвратного течения, которое совместно с компенсационным капиллярным приводило к образованию конвективных валов вблизи края капли. Процесс формирования конвективных валов авторы объясняют локальным ростом капиллярного давления в данной области. Также было замечено, что на структуру потока влияет давление паров, размер капли и угол смачивания, однако численных характеристик приведено не было.

В работе [243] было показано, что концентрационно-капиллярная конвекция при высыхании белковых растворов выступает в роли спускового механизма для формирования более сложного тороидального конвективного движения внутри капли. В экспериментальной работе [247] была обнаружена гравитационная, тепло- и концентрационно-капиллярная конвекция. В капле наблюдалась тороидальная циркуляция, при которой обеднённый раствор равномерно подтекал к её центру, после чего вновь всплывал, утяжеляясь вследствие потери растворителя. Стекая вдоль поверхности к краю капли, осаждаемый раствор формирует валиковое течение, перемешивающее раствор в объеме, что препятствует образованию так называемого кофейного кольца при высыхании.

Явление пальцеобразной неустойчивости имеет прямое отношение к производственным процессам, в которых часто используют нанесение растворов ПАВ на подложку для улучшения ее смачиваемости (эмульгаторы и диспергирующие реагенты). В работах [248, 249, 250, 251] проведено экспериментальное исследование образующейся неустойчивости и течений внутри испаряющихся капель водных растворов неионогенного сурфактанта (Triton X-100, Tween 20) высоких концентраций, в диапазоне от 15 до 250 частей от критической концентрации мицеллообразования. Наблюдение велось в отраженном свете совместно с использованием высокоскоростной

конфокальной микроскопии с добавлением флуоресцентных трассеров. Визуализация распределения температуры осуществлялась вблизи края капли с помощью тепловизора. Капли различного размера помещались на стеклянную подложку с начальной температурой от 23.5°C до 42.5°C. Жидкости давали испариться, наблюдая за профилем скорости внутри капли и на ее поверхности. Было замечено, что граница капель оставалась неподвижной до финальной стадии с образованием пальцеобразной структуры. Температура окружающей среды и относительная влажность поддерживались постоянными. По оценкам капиллярного числа и числа Бонда был сделан вывод, что внутренняя конвекция и гравитационное оседание слабо влияют на форму капель. Малое значение числа Рейнольдса свидетельствует о наличии ламинарных потоков внутри капли. Пренебрегая тепловой конвекцией, авторы считают, что тепловое равновесие наступает на временах меньших, чем занимает процесс испарения. На начальных этапах взвешенные трассерные частицы переносятся к краю капли радиальным потоком, что уже наблюдалось ранее. Затем, в объёме капли формируется возвратное концентрационно-капиллярное течение Марангони, образующее вихрь, препятствующий образованию темного кольца вблизи контактной линии [252, 253]. С течением времени (ростом концентрации ПАВ в капле) был зафиксирован новый режим неустойчивости – образование множества парных вихрей малых размеров в плоскости, параллельной подложке, расположенных вдоль линии контакта. Данные структуры периодичны и имеют определенную длину волны. При этом граница капли локально деформируется, занимаемая площадь увеличивается при уменьшении объёма, и капля принимает форму цветка. Локальное изменение концентрации и изменение толщины слоя приводит к росту конвективного массопереноса и формированию термо-капиллярной конвекции. Когда температура подложки поддерживается постоянной, локальное увеличение толщины жидкости уменьшает теплоперенос от подложки к свободной границе (и наоборот, усиливая колебания, распространяющиеся вдоль

периметра капли) [254]. В каплях чистой воды высокое значение поверхностного натяжения приводит к уменьшению вариаций по высоте. При наличии в растворе молекул сурфактанта значение поверхностного натяжения падает и уже не способно подавить данные возмущения. Тепловые картины испарения показали, что основной причиной неустойчивости стало совместное действие термо- и концентрационно-капиллярного течения Марангони вдоль линии контакта капли с подложкой. Наблюдаемая периодичность распределения температуры, совпадает с периодичностью пальцеобразной структуры. Авторы показали, что использование уравнения Навье-Стокса в приближении тонких пленок и малой кривизны поверхности, позволяет предсказать данное поведение системы. Возможность точной настройки длины волны путем изменения одного или более условных параметров: размера капли, концентрации и типа сурфактанта, температуры подложки и угла контакта, позволяют контролировать процесс осаждения примесей при высыхании. Таким образом, данная работа наглядно показала, что внесение в систему ПАВ приводит к усложнению возникающих течений и носит дестабилизирующий характер.

На сегодняшний день до сих пор нет единого мнения о том, какое значение имеет эффект Марангони при испарении капель различных растворов, каким образом движется жидкость внутри капли, каковы скорость испарения, давление пара и другие характеристики в таких задачах.

Впервые взаимодействие вынужденного поверхностного течения с адсорбированным слоем ПАВ было экспериментально изучено Линде [255]. Автор исследовал устойчивость течения Куэтта в слое жидкости со свободной верхней границей с адсорбированными на ней молекулами нерастворимого ПАВ. Показано, что в присутствии сурфактанта основное течение на поверхности теряет устойчивость по отношению к более сложному по структуре многовихревому. Исследование было проведено для воды с одним сурфактантом и единственной концентрацией и носило скорее

качественный характер с целью продемонстрировать данное явление. К сожалению, дальнейшего развития данная работа не получила.

В работе [256] авторами был исследован процесс образования пленок ПАВ различной природы на движущейся свободной границе раздела вода–воздух. Экспериментальная установка представляла собой длинный горизонтальный латунный канал шириной 3.8 см, заполненный водой. На одном из концов канала располагался вертикальный капилляр, через который с заданной скоростью подавалась вода. Для получения рабочей поверхности в канал были частично погружены два тефлоновых барьера, расположенные друг за другом по ходу движения жидкости. Первый барьер задерживал примеси, которые могли случайным образом попасть в систему и адсорбироваться на границе раздела, тем самым за барьером удавалось получить чистую поверхность, свободную от молекул примесей. Вторым тефлоновый барьер располагался на расстоянии в 50 см от первого и служил преградой для вновь адсорбирующихся молекул сурфактанта, образующих пленку. В первых проведенных экспериментах было показано, что профиль скорости на поверхности несимметричен центру канала и имеет максимум на стенках. Для получения симметричного профиля скорости с максимальным значением скорости в центре на стенки канала были закреплены стеклянные пластины, покрытые силиконовой смазкой, во избежание появления мениска. Наблюдение велось за структурой течения между барьерами. Для визуализации течения на поверхность был нанесен тальк, предварительно прошедший процедуру прокаливания. Канал накрывали оргстеклом для предотвращения попадания молекул примеси из воздуха. Первые эксперименты были проведены с водой различной степени очистки, которые показали, что даже на поверхности максимально очищенной деионизированной воды, вблизи второго барьера со временем образовывалась зона с двумя вихрями противоположной закрутки, размеры которых со временем увеличивались. Наблюдая за максимальным размером вихрей от времени можно судить о величине загрязнения поверхности и

степени сжатия пленки. Были введены две модели, описывающие зависимость скорости роста размера пленки (ее длины) от времени для случая несжимаемых пленок с постоянной поверхностной концентрацией вдоль всей пленки и сжимаемых, в которых концентрация линейно растет при движении от края застойной зоны к барьеру. Авторы отмечают, что простые модели, предложенные ими, не учитывают процесса десорбции, который легко аппроксимировать, используя уравнения десорбции Ленгмюра. В последующих экспериментах авторы провели исследования с тремя различными по характеристикам сжатия веществами (стеариновая кислота, олеиновая кислота и додецил триметил хлорида аммония), добавляемых в систему в качестве контролируемого ПАВ. Стеариновая кислота была выбрана в качестве примера конденсированных пленок, сжатие которых практически невозможно. Сравнение модели с экспериментальными данными показало хорошее согласие результатов. Олеиновая кислота являлась представителем веществ среднего класса – частично сжимаемых пленок. Додецил триметил хлорид аммония использовали, как пример газоразряженных сильно сжимающихся пленок. Последний растворим в воде, однако, авторы не учитывали этот факт, и изменение характера зависимости размера пленки от предсказываемой на малых временах, объясняли ростом ее толщины. График зависимости размера пленки случайных примесей от времени для бензола имеет экспоненциальную зависимость и был приведен в качестве примера других органических жидкостей, в которых необходимо учитывать десорбционные процессы.

В работе [257] Г.М. Хомси и Е. Мейбургом теоретически было изучено влияние пленок нерастворимых ПАВ на установившееся термокапиллярное течение в подогреваемом сбоку слое жидкости в приближении узких полостей (двумерный случай). Температура поверхности в поставленной задаче менялась по линейному закону. Для описания взаимодействия пленки ПАВ с термокапиллярным течением в работе был введен параметр упругости (elasticity number), который равен отношению приращения поверхностного

натяжения, вызванного наличием молекул сурфактанта на поверхности $\Delta\sigma_\Gamma = \partial\sigma / \partial\Gamma \cdot \Gamma$, к приращению поверхностного натяжения, возникающего при заданном перепаде температуры $\Delta\sigma_T = \partial\sigma / \partial T \cdot \Delta T$:

$$E = \frac{\Delta\sigma_\Gamma}{\Delta\sigma_T} \quad (2.3)$$

Авторами было показано, что при значениях параметра упругости близких к нулю, наблюдается свободное движение жидкости на границе раздела с постоянной скоростью. С ростом выбранного параметра область, в которой возникает течение, уменьшается, а при достижении критического значения $E=1$ и вовсе обращается в ноль. Данный эффект можно объяснить следующим образом: увеличение параметра упругости соответствует росту концентрации ПАВ на свободной поверхности. Последнее приводит к образованию пленки, для сжатия которой требуется приложить некоторое касательное напряжение. Если воздействие термокапиллярного течения на пленку не достаточно велико, то пленка полностью покрывает свободную поверхность, замораживая ее. В диссертации также будет показано, что кроме термокапиллярного, пленку можно сжать и концентрационно-капиллярным течением, более подробно данный вопрос будет рассмотрен в основной части второй главы.

В работе А.Ф. Пшеничникова и С.С. Яценко [258] экспериментально исследовалась концентрационно-капиллярная конвекция от локализованного источника ПАВ, расположенного на поверхности дистиллированной воды. Для визуализации поверхностного течения в воду добавлялись светорассеивающие частицы. Течение генерировалось путем подачи через тонкую иглу, подведенную к границе раздела, раствора этилового спирта. Вместо устойчивого осесимметричного радиального течения, предсказываемого теоретическими работами [259, 260] и вытекающих из простых соображений симметрии, в эксперименте было обнаружено сложное многовихревое течение. Даже при малом массопотоке раствора спирта,

течение было не осесимметричным, а имело резко выраженный максимум радиальной составляющей скорости и двухвихревую структуру. Увеличение расхода приводило к перестройке в 4х, 6и и более вихревое течение. Данная экспериментальная работа инициировала появление ряда теоретических работ, авторы которых говорили как об абсолютной неустойчивости осесимметричного течения [261], так и о наступлении неустойчивости при некоторой конечной мощности источника [262].

Однако наиболее вероятной причиной наблюдаемых расхождений, на наш взгляд, является наличие неконтролируемых поверхностно-активных примесей, которые, адсорбируясь на границе раздела, могут кардинально изменять свойства межфазной поверхности и приводить к формированию неустойчивости. Последнее подтверждает работа [263], в которой экспериментально было исследовано концентрационно-капиллярное течение от точечного источника ПАВ, расположенного на поверхности свободной границы раздела вода–воздух после дополнительной механической очистки поверхности. Для генерации течения использовался 10% раствор этанола в воде. Наблюдения показали, что в начальный момент времени, пока поверхность достаточно чистая, удавалось получить область с радиальным течением. Серия трековых снимков структуры течения, представленная в статье, показывает, что со временем в системе происходит накопление примесей, образующих пленку, которая вступает во взаимодействие с основным течением. Последнее ведет за собой потерю устойчивости осесимметричного течения по отношению к азимутальным возмущениям и формированию многовихревого течения. В работе были представлены предварительные качественные результаты, демонстрирующие данное явление, однако, более детального экспериментального исследования проведено не было.

В работах группы румынских авторов [264, 265, 266] представлено экспериментальное исследование распространения и растворения тонких пленок ПАВ под действием поверхностных сил. Эксперимент состоял в

непрерывной подаче различных ПАВ из тонкого капилляра, подведенного к поверхности базовой жидкости (вода), которая является для него растворителем. Исследования проводились для веществ одного гомологического ряда. Авторы изучали форму и скорость движения возникающего на поверхности воды контура растекающейся пленки и картину течения вне границы пленки в проходящем свете с помощью теневых методов. В ходе экспериментов была получена зависимость размера границы пленки от скорости подачи ПАВ для различных пленкообразующих жидкостей частично растворимых в воде. Показано, что образующаяся устойчивая пленка вокруг капилляра покрывает лишь часть поверхности, а ее размер зависит от скорости подачи раствора. Граница растекающейся пленки в свою очередь становится источником ПАВ, индуцирующим радиальное течение по свободной поверхности воды от центра к стенкам кюветы под действием капиллярных сил. Со временем на поверхности воды из объема и воздуха адсорбируются неконтролируемые примеси, приводящие к формированию застойной зоны на периферии кюветы. Встреча концентрационно-капиллярного потока с границей застойной зоны приводят к подныриванию основного течения и формированию в объеме возвратного тороидального течения, интенсивность которого растет с ростом загрязнения поверхности. На теневой картине при этом отмечается появление еще одного внешнего контура, размер которого зависит от параметров задачи. Случайные частицы, попавшие на поверхность, играли роль трассеров. Оценки скорости их движения и траектории показали, что частицы движутся в радиальном направлении от источника при скоростях порядка мм/с в центральной зоне гравитационного растекания, а при переходе через границу пленки в область конвективного течения, их скорость возрастает до десятков см/с . Для различных видов ПАВ возможны различные структуры, возникающие на границе раздела фаз. При работе с метанолом, этанолом, ацетоном, диоксаном, этиленгликолем, уксусной кислотой не удалось визуализировать границу растекания пленки в силу полной растворимости

этих веществ в воде. Так называемый внешний контур – граница между свободной и застойной зонами, наблюдалась лишь у частично растворимых ПАВ – веществ, способных при неполном растворении образовывать пленки на поверхности жидкости. Все три работы носили лишь описательный характер и не давали полного представления о механизме формирования возникающих на поверхности конвективных структур.

Ссылаясь на результаты работ [264, 265, 266], М. Роше с соавторами в 2014 году провел дополнительное экспериментальное исследование концентрационно-капиллярного течения Марангони, индуцированного растворами сурфактантов [267]. В качестве сурфактанта были использованы восемь поверхностно-активных веществ из ряда алкил триметиламмония галогениды и алкилсульфат натрия малых концентраций. Раствор ПАВ с каплями оливково масла размером 10 мкм, выполняющих роль визуализирующих частиц, подавался с постоянной скоростью расхода с помощью насоса через иглу, подведенную из газовой фазы, на поверхность ультрачистой воды. Концентрации используемых растворов ПАВ лежат ниже концентраций ККМ. В эксперименте наблюдалось сложное по структуре течение. Авторы выделяли три основные зоны: зону источника, прозрачную зону и «наружную» область с многовихревым течением, распространяющимся вдоль границы раздела вода–воздух и увеличивающимся со временем. Наблюдая за скоростью движения трассеров от источника и предполагая, что поверхностное натяжение пространственно однородно в прозрачной зоне, авторы считают, что основной поток Марангони сконцентрирован в прозрачной области. Объяснения были даны следующие: считается, что лишь незначительное количество молекул ПАВ покрывает поверхность воды в области не занятой пленкой по сравнению с поверхностью внутри прозрачной зоны. Объемная концентрация ПАВ во время проведения эксперимента достигает значения много меньшего концентрации ККМ, а значит, поверхностная концентрация мала в силу единственного учитываемого ими процесса десорбции. Также авторы

считают, что капельки масла, в силу их малых размеров, а значит и малого числа Стокса, играют роль пассивных трассеров и не влияют на свойства формирующегося поверхностного течения, однако, нельзя не отметить тот факт, что оливковое масло представляет собой сложную многокомпонентную жидкость нерастворимую в воде. Наблюдение за объемом также показало существование трехмерного потока. Полученные картины течения легко сопоставить со структурами для случая термо- и концентрационно-капиллярной конвекции на недостаточно очищенной поверхности [263].

Одним из основных выводов данной статьи является вывод о том, что чрезвычайно малых количеств поверхностно-активных веществ достаточно, чтобы загрязнить свободную поверхность жидкости. Пренебрежение очистки базовой жидкости от случайных примесей способно привести к формированию адсорбционных пленок, влияющих на структуру течения на поверхности. Кроме того, в наиболее распространенном методе очистки – деионизации, часто используют комплекс аммониевых солей, которые сами по себе могут стать источником загрязнения и, следовательно, приводить к образованию застойных зон.

Ситуации, в которых существует взаимодействие течения с адсорбированными пленками ПАВ, причем не только в водных системах, где этот эффект, безусловно, наиболее ярко выражен, но и в жидкостях, для которых сложно подобрать ПАВ (например, такие как силиконовое масло или предельные алканы) также широко распространены. В работе [268] изучалось термокапиллярное течение на поверхности жидкого галлия. Во избежание образования на межфазной поверхности окислов и попадания на поверхность различных примесей, жидкий галлий тщательно отчищался, над поверхностью создавался вакуум. К удивлению исследователей, течение на поверхности было направлено к источнику неоднородности, а не от него, как предсказывалось теоретически. При некоторых перепадах температуры течение вовсе теряло аксиальную симметрию. Возможной причиной данной неустойчивости является неконтролируемая 0.5% примесь свинца в растворе.

Как известно, свинец поверхностно активен по отношению к галлию. Поскольку зависимость поверхностного натяжения от поверхностной концентрации и поверхностной концентрации от температуры оказываются отрицательными, то результирующая сила поверхностного натяжения адсорбированного сурфактанта оказывается, в конечном итоге, положительной и приводит к смене направления движения жидкости на поверхности. Рост поверхностного натяжения от температуры был предложен авторами в качестве еще одной причиной аномального поведения системы. Описанное явление является необычным для жидких полупроводников и находится в противоречии с большинством из зарегистрированных температурных зависимостей поверхностного натяжения жидкого галлия.

Другим примером взаимодействия течения с адсорбированными пленками в неводных системах может служить работа [269], в которой показано, что нанесение антисмачивающего покрытия на торец удерживающего цилиндра при исследовании течения в жидком мостике из силиконового масла приводило к его частичному растворению, и возникновению адсорбированной пленки на свободной поверхности. Несмотря на малую концентрацию примесей, образование пленки приводило к смене термокапиллярного режима: бегущие гидротермические волны сменялись стоячими. Замена химического антисмачивающего покрытия на инертное – тефлоновое, восстанавливало первоначальный режим течения бегущих волн.

Из представленного выше литературного обзора видно, что в настоящее время сохраняется значительный интерес к изучению взаимодействия течения Марангони с адсорбированными пленками ПАВ, нарушениям устойчивости и симметрии конвективного течения. Обнаруженное в статьях влияние присутствующих в системе сурфактантов на структуру течения может проявить себя и в других гидродинамических задачах со свободной поверхностью при недостаточном контроле чистоты поверхности. Причем

это относится как к случаю нерастворимых примесей, так и к случаю с растворимыми ПАВ. Наличие адсорбционно/десорбционных процессов в случае растворимых сурфактантов качественно ситуацию не меняет и ведет лишь к усложнению описываемых процессов. Рассмотренные экспериментальные исследования проводились с недостаточно очищенными жидкостями, что неизбежно приводило авторов к ошибочной интерпретации полученных результатов и значительно осложняло проведение сравнительного анализа данных с теоретическими работами.

Наибольший интерес представляет собой задача о влиянии адсорбированных пленок ПАВ на устойчивость основного концентрационно-капиллярного течения на свободной поверхности в силу того, что существующие экспериментальные работы имеют большие расхождения в интерпретации результатов [258, 263, 264, 265, 266, 267]. Исследования, представленные во второй главе диссертации, являются весьма актуальными и позволяют внести ясность в природу явлений, протекающих на свободной границе раздела двух фаз при наличии на ней сурфактанта известной концентрации. До сих пор открыт вопрос о влиянии чистоты поверхности на устойчивость капиллярного течения и механизмах потери устойчивости течения на поверхности. Данная глава диссертации посвящена исследованию устойчивости капиллярного течения от сосредоточенного источника в присутствии молекул ПАВ известной концентрации, адсорбирующихся на границе раздела, и поиску единого способа описания поведения систем, содержащих сурфактанты различной природы, путем введения безразмерного параметра. Одной из основных целей исследования является определение области существования конвекции Марангони с помощью визуальных наблюдений за структурой течения. В заключении обсуждаются возможные физические механизмы, ответственные за наблюдаемые явления, а также некоторые прикладные задачи, в которых могут найти применение представленные в главе результаты исследований.

2.2 Экспериментальная установка, методика проведения эксперимента

Как уже было отмечено, одной из основных проблем экспериментального исследования задач, связанных со свободными границами, является создание «нулевой» поверхности, изначально чистой от молекул других веществ, на которой можно реализовать исследуемое поверхностное течение без влияния осложняющих факторов. Наличие «нулевой» поверхности является также необходимым условием для создания поверхностного слоя с контролируемыми свойствами и концентрацией ПАВ. Поскольку достаточно сложно полностью исключить присутствие остаточных (часто неконтролируемых) примесей, среди которых могут оказаться и поверхностно-активные по отношению к выбранной для исследований жидкости, то для создания «нулевой» поверхности применяют специальные экспериментальные методики.

Можно выделить два пути создания таких условий. Первый состоит в выборе исследуемой жидкости с малым значением коэффициента поверхностного натяжения. В этом случае вероятность того, что среди примесей найдется поверхностно-активная, т.е. с меньшим, чем у базовой жидкости, значением поверхностного натяжения, намного меньше. Тогда отсутствует необходимость в трудоемком процессе подготовки эксперимента, состоящем в тщательной очистке, как самой исследуемой жидкости, так и всех узлов экспериментального аппарата. При таком подходе используют органические жидкости (например, короткие алканы или спирты, кремний или фторорганические жидкости) с коэффициентом поверхностного натяжения 15 – 25 дин/см. Подход хорошо зарекомендовал себя при исследовании задач о термо- и концентрационно-капиллярной конвекции.

Однако данный метод не в полной мере подходит в рассматриваемом случае. Дело в том, что возможности создания контролируемого адсорбированного слоя на такой «нулевой» поверхности сильно ограничены

выбором поверхностно-активного вещества. Но, даже если такое вещество найдено, поверхностная активность адсорбированного слоя будет небольшой (из-за малой разницы в коэффициентах поверхностного натяжения между базовой жидкостью и сурфактантом) и, следовательно, его влияние на поверхностные течения будет минимальным, что не позволит исследовать проблемы, описанные выше, в широком диапазоне параметров, связанных с влиянием адсорбированного слоя.

Для расширения возможностей исследования в качестве базовой жидкости была использована вода. Вода обладает наибольшим из обычных жидкостей (исключая расплавы металлов и солей) поверхностным натяжением, что делает выбор поверхностно-активных веществ практически неограниченным. Однако получение «нулевой» поверхности для воды – значительно более сложная задача. Для ее решения была применена методика, состоящая в тщательной очистке исследуемой жидкости, визуализирующих частиц и контактирующих с водой деталей установки. Для получения высокоочищенной воды (проводимостью менее 1 мкСм/см), как и при работе по изучению свойств растворимых ПАВ, последовательно применялась процедура бидистилляции и деионизации (глава 1).

Для проведения исследований влияния пленок ПАВ на конвективное течение на примере осесимметричного концентрационно-капиллярного течения была разработана и изготовлена экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2.2. Все детали экспериментальной установки проходили тщательную очистку с помощью моющих средств, с последующим промыванием в проточной воде, бидистилляте и используемой высокоочищенной воде. Однако эти процедуры не гарантируют полного удаления случайных примесей, оставшихся в базовой жидкости или попавших с контактирующих с ней поверхностей. Поверхностно-активные примеси могут попасть в систему с добавлением в рабочую жидкость светорассеивающих частиц – стеклянных пустотелых сферических частиц нейтральной плавучести, необходимых для визуализации течения при

использовании методики светового ножа. Используемые в работе частицы также предварительно проходили процедуру максимальной очистки для удаления с их поверхности любого рода загрязнений. Очистка осуществлялась путем последовательного замачивания частиц в ацетоне, этиловом спирте и чистой воде, используемой в эксперименте. Кроме этого частицы сепарировались гравитационным осаждением в используемых при очистке покоящихся жидкостях с целью отделения частиц с нейтральной плавучестью. Последнее позволяло добиться равномерного распределения трассеров в объеме и исключить образование пленки на поверхности из более легких частиц во время проведения экспериментов. Максимальная длительность одного эксперимента составляла порядка 20–30 минут.

Все вышеописанные подготовительные процедуры позволяют сократить, но не исключить полного попадания молекул поверхностно-активных примесей на рабочую поверхность, поэтому для удаления оставшихся применялся модифицированный метод барьерной очистки (рис. 2.1).

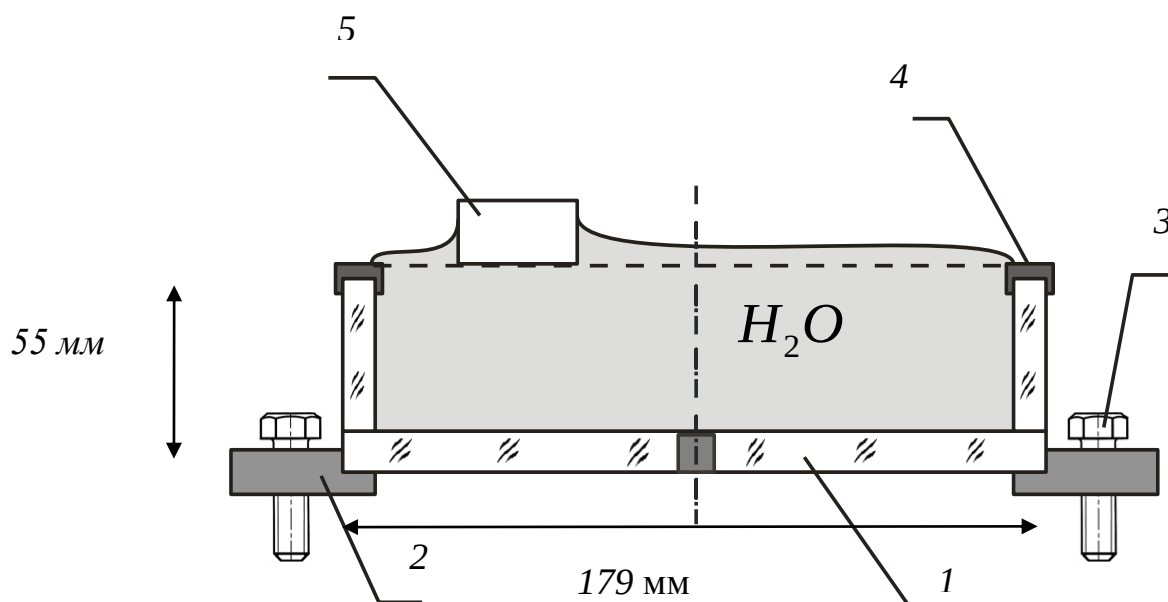


Рис. 2.1. Схема очистки поверхности: 1 – кювета, 2 – подставка 3 – юстировочные винты, 4 – фторопластовый бортик, 5 – барьер из полиацетала

Экспериментальные исследования проводились в цилиндрической кювете 1 диаметром 179 мм и высотой 55 мм, изготовленной из прочного прозрачного стекла. После промывания кювета устанавливалась на специальную подставку 2, размещенную на оптическом столе фирмы Thorlabs, который обеспечивает эффективную изоляцию от внешних источников вибрации. Подставка позволяла вывести свободную поверхность жидкости на горизонталь с помощью регулировочных винтов 3. Конечная настройка параллельности среза иглы и границы раздела жидкость–газ осуществлялась с помощью лазерного луча и плоскопараллельной пластинки. После предварительного выравнивания, на горизонтальный срез иглы помещалась небольшая стеклянная плоскопараллельная пластинка, перпендикулярно которой направлялся лазерный луч, при этом кювета была частично заполнена водой. Одна часть луча отражалась от поверхности пластинки, вторая, проходя через нее, отражалась от поверхности воды. Совмещая с помощью регулировочных винтов 3 изображения двух отраженных лучей, удавалось максимально точно ориентировать срез иглы параллельно поверхности жидкости. Последнее требуется для исключения появления выделенного направления истечения жидкости из иглы при подаче раствора спирта. После настройки кювета полностью осушалась с помощью аспиратора и заполнялась подготовленной водой с визуализирующими частицами с небольшим переливом до получения выпуклого мениска. С этой целью стеклянный край был дополнительно окантован бортом из фторопласта 4 – гидрофобного материала, который позволял удерживать жидкость на необходимом уровне. Так как ПАВ понижают поверхностную энергию системы, то через некоторое время молекулы остаточных примесей адсорбируются из объема на поверхности, после чего они могут быть удалены аспиратором. Сбор молекул случайных примесей с поверхности воды осуществлялся по отработанной ранее методике барьерной очистки (п. 1.8). Для этого были изготовлены два барьера из полиацетала (рис. 2.1–5), подходящие по размеру кюветы. Это гидрофильный материал, который при

контакте с водой смачивается, образуя вогнутый мениск. Двигаясь по поверхности воды, барьер собирает впереди себя молекулы примеси, которые удаляются с помощью аспиратора. При этом за барьером по ходу его движения поверхность остается свободной от адсорбированного слоя. Контроль чистоты водной поверхности производился с помощью двух барьеров и высокочувствительных весов с погруженной в воду пластинкой Вильгельми. Для этого охлажденную предварительно прокаленную пластинку частично погружают в воду между раздвинутыми барьерами. Если на поверхности воды имеются молекулы ПАВ, то показание весов во время сближения барьеров будет меняться. Поверхность считается чистой, когда при уменьшении площади на 90 % показание весов изменялось менее чем на 0.2 дин/см . В случае, если изменение поверхностного натяжения превышало минимально допустимого значения, то процедура очистки всей системы повторялась вновь.

После проведения подготовительных процедур экспериментальной установки и границы раздела, уровень жидкости опускался до уровня светового ножа, что соответствует примерно середине высоты кюветы (рис. 2.2). Световой нож, создаваемый с помощью лазера 2 (длина волны 532 нм , мощность 200 мВт) и системы линз 3, проходил вдоль поверхности жидкости, подсвечивая находящиеся на ней светорассеивающие частицы. В процессе проведения эксперимента, движущиеся в поверхностном слое трассеры позволяли визуализировать структуру течения и наблюдать за ее изменением во времени. Характерные картины течений представляли собой трековые снимки, полученные с помощью высокочувствительной камеры Видеоскан 4 с разрешением 11 мегапикселей. С помощью штатива камера закреплялась над экспериментальной кюветой, захватывая при съемке всю экспериментальную область. При необходимости положение камеры менялось для регистрации крупным планом течения вблизи источника. Съемка проводилась с выдержкой от 100 мкс . до 10 с . в зависимости от интенсивности движения.

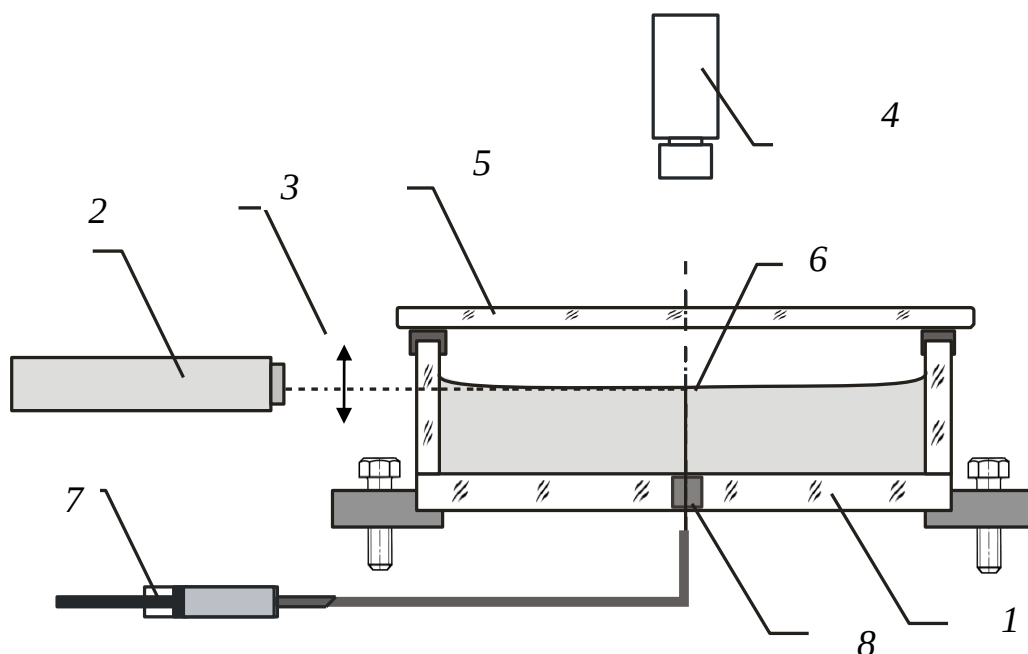


Рис. 2.2 Схема экспериментальной установки: 1 – экспериментальная кювета, 2 – лазер, 3 – система линз, 4 – видеокамера, 5 – защитное стекло, 6 – стальная трубка, 7 – насос, 8 – фторопластовая вставка.

Камера позволяет различить частицы размером от 5 микрон и выше, что увеличивает четкость и точность трековых снимков. Управление камерой осуществлялось через компьютер, на котором и проходила дальнейшая обработка изображений. Для защиты конвективной полости от частиц пыли, содержащихся в воздухе, уменьшения испарения жидкости из кюветы и влияния случайных воздушных потоков, кювета закрывалась сверху прозрачным толстым стеклом 5, не вносящим искажений в изображение.

Концентрационно-капиллярное течение Марангони генерировалось следующим образом. В специальное отверстие в центре дна кюветы помещалась тонкая (внешний диаметр 1 мм) стальная трубка 6, один срез которой располагался точно на уровне свободной поверхности воды. Толщины зазора между источником и поверхностью жидкости в экспериментах 60 ± 20 мкм при $P=0.95$.

Противоположный конец трубки выводился за пределы полости и соединялся гибким шлангом с сообщающимся сосудом. С помощью насоса 7 через трубку 6 подавался слабоконцентрированный (до 10% массовой

концентрации $\tilde{C}$) водный раствор этилового спирта. Конструкция насоса позволяла плавно менять массовый расход q от $1.6 \cdot 10^{-3}$ до $3.6 \cdot 10^{-2}$ г/с. Во избежание вытекания жидкости отверстие в основании кюветы было загерметизировано с помощью фторопластовой вставки 8.

Этиловый спирт в качестве сурфактанта, выступающего в роли источника течения Марангони, был выбран из следующих соображений. Обзор литературы показал, несмотря на то, что этиловый спирт понижает поверхностную энергию, его молекулы не адсорбируются на границе раздела, что должно было бы повлиять на устойчивость концентрационно-капиллярного течения. Результаты экспериментальных работ Д.Г. Сьючи [264–266] доказывают этот факт. Также раствор этилового спирта даже в небольшой концентрации существенно понижает поверхностное натяжение, что позволяет получить интенсивное конвективное течение на границе раздела, направленное против градиента концентрации, т.е. от источника в центре кюветы к ее периферии. Изменение концентрации раствора этилового спирта $\tilde{C}$ и массового расхода q позволяет менять мощность концентрационно-капиллярного течения.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что описанная экспериментальная установка позволяет:

- создавать и контролировать чистоту поверхности воды,
- используя метод лазерного ножа, визуализировать течение, возникающие на границе раздела вода–воздух при включении источника ПАВ,
- экспериментально исследовать структуры и эволюцию течений жидкости в конвективных системах со свободной границей, содержащей различные (растворимые или нерастворимые) ПАВ в зависимости от интенсивности конвективного движения и от концентрации вносимого сурфактанта.

После подготовки поверхности и настройки оптической системы были проведены тестовые эксперименты по генерации конвективного течения от

точечного источника на очищенной поверхности без внесения какого либо ПАВ. Эксперименты показали, что структура концентрационно-капиллярного течения на границе раздела существенно зависит от массовой концентрации подаваемого из иглы раствора этилового спирта $\tilde{C}$, скорости его подачи q и от чистоты самой поверхности. При отсутствии молекул сурфактанта на границе раздела формировалось радиальное осесимметричное течение (рис. 2.3, *а*), устойчивое во всем диапазоне выбранных концентраций раствора спирта и скорости его истечения из источника, реализуемых в эксперименте.

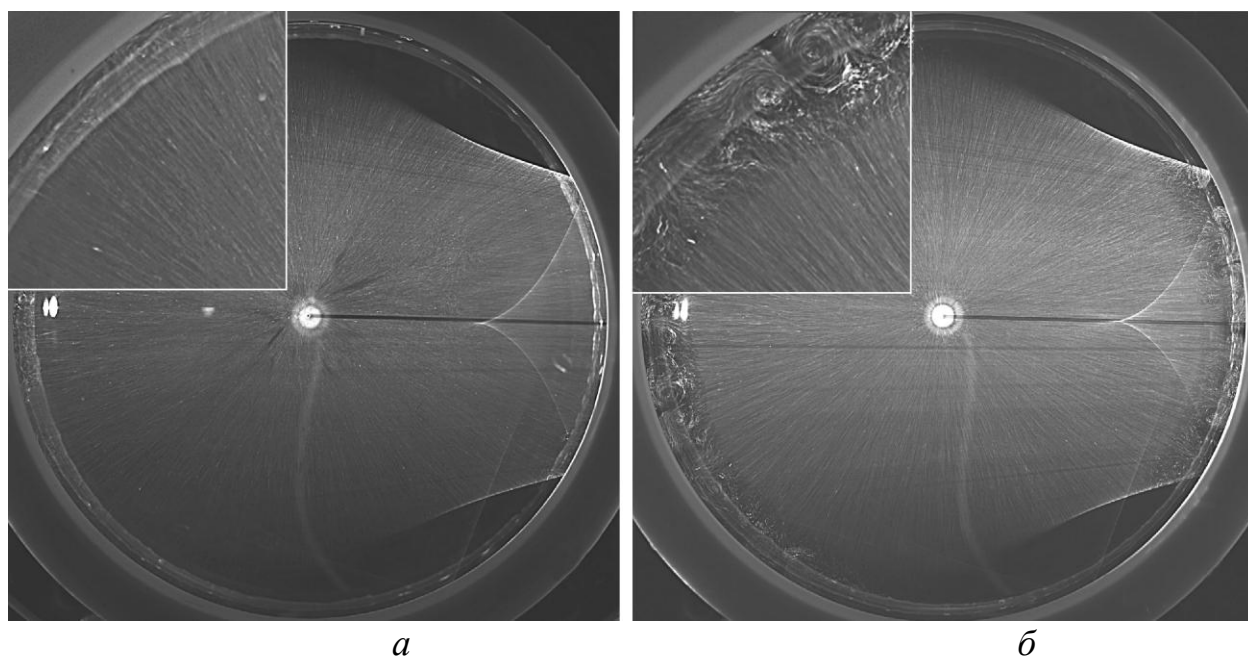


Рис. 2.3. Картины течения, наблюдаемые на границе раздела в случае (*а*) хорошо очищенной и (*б*) недостаточно очищенной поверхности

Существование строгой радиальной структуры служило дополнительным критерием чистоты поверхности, однако, не исключающим проверку с помощью пластинки Вильгельми. В случае, когда на границе раздела наблюдалось формирование двух зон с различной структурой: радиальной и многовихревой (рис. 2.3, *б*), с различной интенсивностью течения, поверхность считалась грязной, эксперимент останавливался, и процедура очистки проводилась вновь до получения «нулевой» поверхности.

В работе также экспериментально было изучено изменение степени загрязнения в процессе «старения» поверхности на характерных временах проведения одного эксперимента (20–30 мин.). Для этого на очищенной поверхности в отсутствие молекул ПАВ индуцировалось концентрационно-капиллярное течение с фиксированным значением параметров q и $\tilde{C}$. Наблюдение за поверхностным течением показало, что отклонения от радиальной структуры не наблюдалось на всем указанном временном промежутке. Из чего можно сделать вывод, что нарушение осесимметричной радиальной структуры капиллярного течения возможно только при наличии молекул ПАВ на поверхности.

Одной из основных поставленных в работе задач являлась задача об исследовании влияния пленки адсорбированных на границе раздела молекул ПАВ на устойчивость концентрационно-капиллярного течения в зависимости от вида сурфактанта. В работе были проведены эксперименты с тремя веществами, относящимися к различным типам ПАВ (один нерастворимый и два растворимых ПАВ с различными типами кинетики).

В качестве нерастворимого сурфактанта, была выбрана олеиновая кислота. Использование данного вещества позволяет избежать учета вопросов, связанных с адсорбционно-десорбционными процессами, характерными для растворимых ПАВ. Молекулы олеиновой кислоты, попадая в систему, находятся на поверхности воды и не проникают в её объем, что делает возможным создание постоянной и контролируемой пленки сурфактанта известной поверхностной концентрации. Возникновение движения жидкости на границе раздела может привести лишь к перераспределению молекул кислоты в пределах поверхности, но не меняет полное её количество. В первой главе диссертации были подробно описаны поверхностные свойства данного вещества и причины, по которым оно было выбрано.

Так как, олеиновая кислота нейтральна и не растворима в воде, а требуемое количество вещества, наносимое на границу раздела составляет

порядка микрограмм, в работе была применена методика предварительного разведения. Указанная кислота растворима в органических растворителях, поэтому, для нанесения необходимого количества вещества на поверхность, и, получения равномерно заполненного поверхностного монослоя известной концентрации, в экспериментах использовался слабый раствор олеиновой кислоты в высоколетучем и нерастворимом в воде органическом растворителе – гексане. С помощью микрошприца изготовленный раствор наносился на очищенную поверхность воды, где быстро растекался и закрывал всю имеющуюся площадь. По мере испарения растворителя на границе раздела формировался однородный поверхностный слой с постоянной контролируемой поверхностной концентрацией. Степень насыщения монослоя молекулами сурфактанта Γ / Γ_e , введенная в главе 1, является одним из управляющих параметров задачи. Зная степень насыщения поверхностного слоя, из графика зависимости $\pi(S_m / S = \Gamma / \Gamma_e)$ (глава 1, рис. 1.2, а), можно определить в каком фазовом состоянии находится пленка. При $\Gamma / \Gamma_e \leq 0.35$ поверхностное давление слабо меняется с ростом концентрации примеси на поверхности, что соответствует нахождению пленки в газовом фазовом состоянии. При достижении концентрации $\Gamma / \Gamma_e = 0.35$ на изотерме $\pi(S_m / S)$ наблюдается резкий рост поверхностного давления, что свидетельствует об изменении фазового состояния и переходу пленки в жидко-расширенное состояние. Создание пленок ПАВ различных фазовых состояний в силу их отличительных поверхностно-активных свойств (поверхностной активности) и физических параметров (степени сжимаемости) позволит оценить степень их влияния на структуру поверхностного концентрационно-капиллярного течения Марангони. Также с помощью изотермы $\pi(S_m / S)$ можно оценить максимальную концентрацию пленки, которую можно сжать термо- и концентрационно-капиллярной конвекцией. Известно, что перепад температуры воды в 6°C приводит к изменению поверхностного давления примерно на 1 дин/см . Очевидно, что

максимально возможный перепад температуры, который можно получить в идеальном случае, равен $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а значит поверхностное давление, создаваемое таким перепадом составит примерно 16.7 дин/см . Таким образом из графика на рис. 1.2, а следует, что максимальная поверхностная концентрация пленки олеиновой кислоты, которую можно сжать под действием термокапиллярной конвекции, составляет лишь 60% от концентрации полностью заполненного монослоя. Исследование более концентрированных слоев ПАВ требует создания более мощных поверхностных течений, а, следовательно, и больших градиентов поверхностного натяжения. Концентрационно-капиллярная конвекция является одним из таких способов. Внесение на свободную поверхность воды 10% раствора этилового спирта приводит к изменению поверхностного давления от 0 до 25 дин/см , что позволяет работать с пленками больших концентраций ПАВ. В силу последнего и был сделан выбор в пользу концентрационного источника неоднородности в задаче по изучению капиллярных эффектов на поверхности воды, в присутствии адсорбированных молекул различных сурфактантов.

Для изучения структуры течения от точечного источника в системах, содержащих растворимые ПАВ были выбраны два вещества одного гомологического ряда калиевых солей карбоновых кислот: лаурат и ацетат калия. В первой главе диссертации было показано, что сурфактанты можно разделить на три типа в зависимости от вида кинетики адсорбционно-десорбционных процессов: диффузионной, адсорбционной и смешанной. Длинномолекулярные ПАВ в одном гомологическом ряду, как правило, относятся к первому типу. Для таких систем времена диффузионных процессов много больше времени адсорбции. Для веществ с более короткими молекулами характерна адсорбционная кинетика. В главе 1 различными методами тензиометрии были экспериментально исследованы свойства систем, содержащих растворы ПАВ одного гомологического ряда: лаурат, каприлат, пропионат и ацетат калия. Результаты позволили оценить времена

адсорбционно-десорбционных процессов каждого ПАВ, исследовать поверхностные свойства и динамику формирования поверхностной фазы. По результатам измерений удалось установить связь между поверхностной и объемной концентрацией, определить значения поверхностных концентраций насыщения, а также измерить критические концентрации мицеллообразования. Благодаря проведенным оценкам были сделаны предположения, что характер кинетики выбранных веществ следующий: у лаурата калия – диффузионный, у каприлата и пропионата калия – смешанный, у ацетата – адсорбционный. Выбранные лаурат и ацетат калия наиболее сильно отличаются типом кинетики массообменных процессов между поверхностной и объемной фазами, величиной характерного времени формирования поверхностной фазы и поверхностными свойствами, из чего следует ожидать, что указанные различия внесут свой вклад в формирование поверхностного течения.

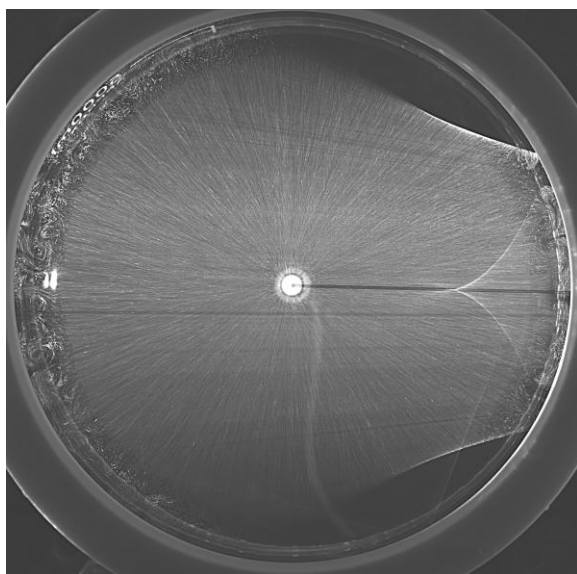
В разделе 1.5 было показано, что при работе с водными растворами солей, в последних со временем образуется осадок, приводящий к невоспроизводимости результатов. Поэтому для исключения протекания реакции гидролиза после предварительной очистки экспериментальной кюветы и элементов, контактирующих с ней, а также после всех подготовительных процедур кювета заполнялась одномольным раствором щелочи, содержащим очищенные и сепарированные визуализирующие частицы, как и ранее с водой, с небольшим переливом до получения выпуклого мениска. Дальнейшая очистка поверхности и проверка ее чистоты проходила по описанной ранее методике. По завершению подготовки поверхности в раствор щелочи вносился растворимый ПАВ в количестве необходимом для получения нужной объемной концентрации сурфактанта во всей системе. После чего общий объем жидкости тщательно перемешивался до получения однородного раствора. Создаваемое при внесении молекул ПАВ в систему поверхностное давление измерялось высокочувствительными весами с помощью пластинки Вильгельми. Также измерение поверхностного

давления и расчет поверхностного натяжения осуществлялся после любых манипуляций с поверхностью, т.е. после каждого включения источника, генерирующего концентрационно-капиллярное течение. Течение Марангони как и раньше создавалось путем подачи через тонкий капилляр, подведенный к поверхности, слабоконцентрированного (до 10% массовой концентрации $\check{C}$) водного раствора этилового спирта.

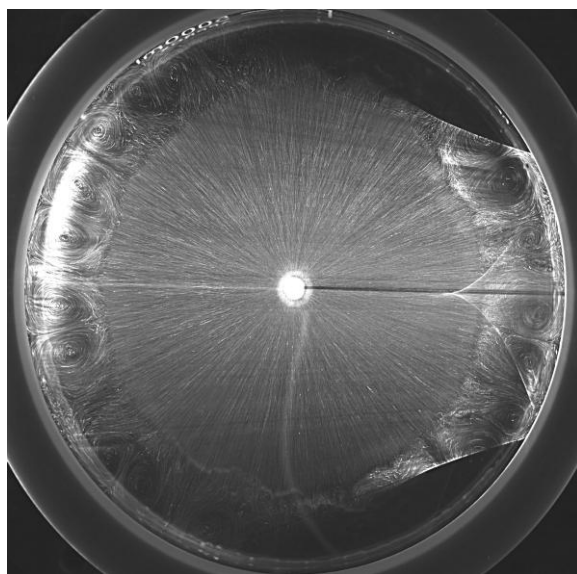
2.3. Результаты экспериментального исследования

2.3.1. Нерастворимый ПАВ.

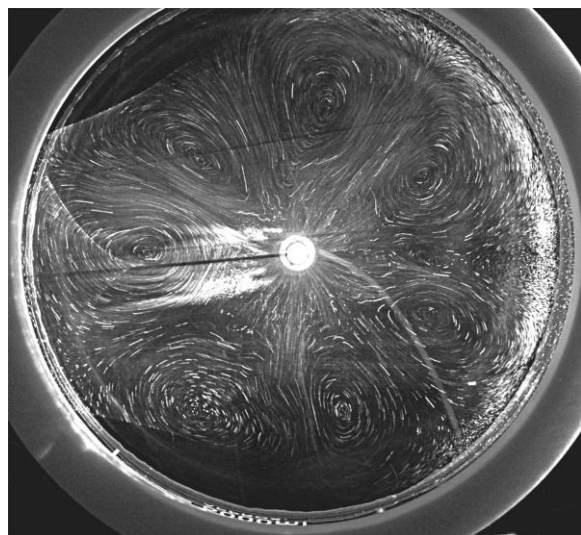
В данной части главы рассмотрим характерные картины концентрационно-капиллярного течения, наблюдаемые на поверхности воды при включении сосредоточенного источника ПАВ при различных параметрах задачи (концентрации подаваемого раствора этилового спирта $\check{C}$ и его массового расхода q) в присутствии на границе раздела молекул олеиновой кислоты с известной степенью насыщения (Γ / Γ_e). На рис. 2.4 приведены характерные структуры течения, наблюдаемые в экспериментах со следующими значениями параметров: $\check{C}=10\%$, $q=0.052$ г/с и Γ / Γ_e равной (а) – 0.075, (б) – 0.15, (в) – 0.225, (г) – 0.40, (д) – 0.45, (е) – 0.50. Аналогичные структуры течения наблюдались при других $\check{C}$, q и Γ / Γ_e . Как видно из приведенных снимков, проведенные эксперименты хорошо подтверждают предположение о том, что нанесение сурфактанта любой поверхностной плотности (рис. 2.4, а, б) приводит к изменению картины течения. На границе раздела образуются две зоны с различными структурами течения: в центральной части кюветы наблюдается довольно большая область с радиальным осесимметричным течением, одновременно на периферии кюветы формируется течение, состоящее из большого количества мелких вихрей, расположенных периодически в азимутальном направлении.



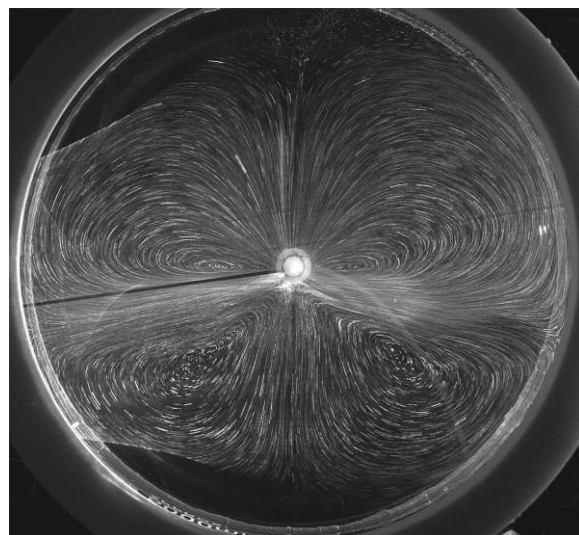
a



б



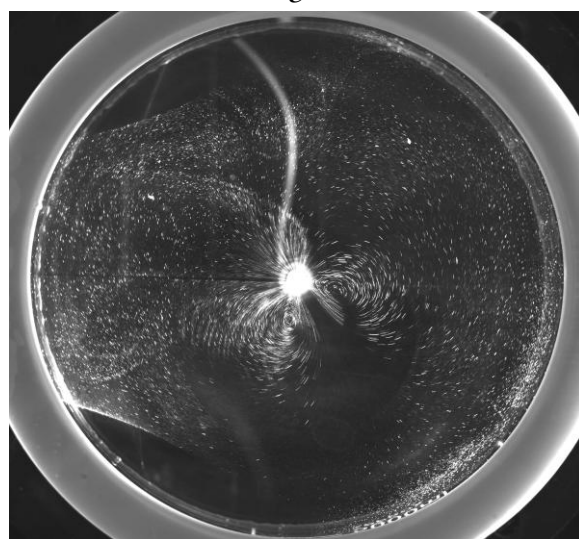
в



г



д



e

Рис. 2.4. Картины течения, наблюдаемые на поверхности воды при $\tilde{C} = 10\%$, $q = 0.052$ г/с и Γ / Γ_e : (*a*) – 0.075, (*б*) – 0.15, (*в*) – 0.225, (*г*) – 0.40, (*д*) – 0.45, (*e*) – 0.50

Количество, расположение и размеры вихрей зависят от значений управляющих параметров задачи. В зависимости от $\check{C}$, q и Γ/Γ_e на поверхности воды формировались различного рода течения, схожие с характерными картинками структур, наблюдаемых в экспериментах других авторов [258, 263–267].

Поверхностные течения, подобные тем, что приведены на рис. 2.4, *а, б*, существуют при достаточно малой поверхностной концентрации молекул олеиновой кислоты и относительно интенсивном потоке раствора этилового спирта из источника (большие $\check{C}$ и q). При увеличении поверхностной плотности сурфактанта и/или уменьшении интенсивности конвективного движения вихри увеличиваются в размерах, а их число уменьшается, что уже можно заметить на рис. 2.4, *б*. Зона существования аксиально-симметричного течения постепенно уменьшается, стягиваясь к центру кюветы (рис. 2.4, *в*), пока при достижении некоторого значения управляющих параметров не исчезает вовсе (рис. 2.4, *г, д*). Дальнейшее увеличение поверхностной концентрации олеиновой кислоты приводит к уменьшению вихрей в размере и расположению их в непосредственной близости от источника в центре кюветы (рис. 2.4, *е*). Параллельно этот процесс сопровождается формированием обширной зоны на периферии кюветы, в которой практически отсутствует конвективное течение.

Количество формирующихся на свободной поверхности вихрей и размер зоны с осесимметричным радиальным течением являются наглядными характеристиками структуры поверхностного течения в данной задаче. Наблюдая за их значениями в зависимости от величины управляющих параметров, можно построить графики зависимости радиуса зоны осесимметричного радиального течения – r и азимутального волнового числа – k_φ , равного половине числа вихрей от массового расхода, концентрации раствора этилового спирта и от степени насыщения поверхности молекулами ПАВ (рис. 2.5).

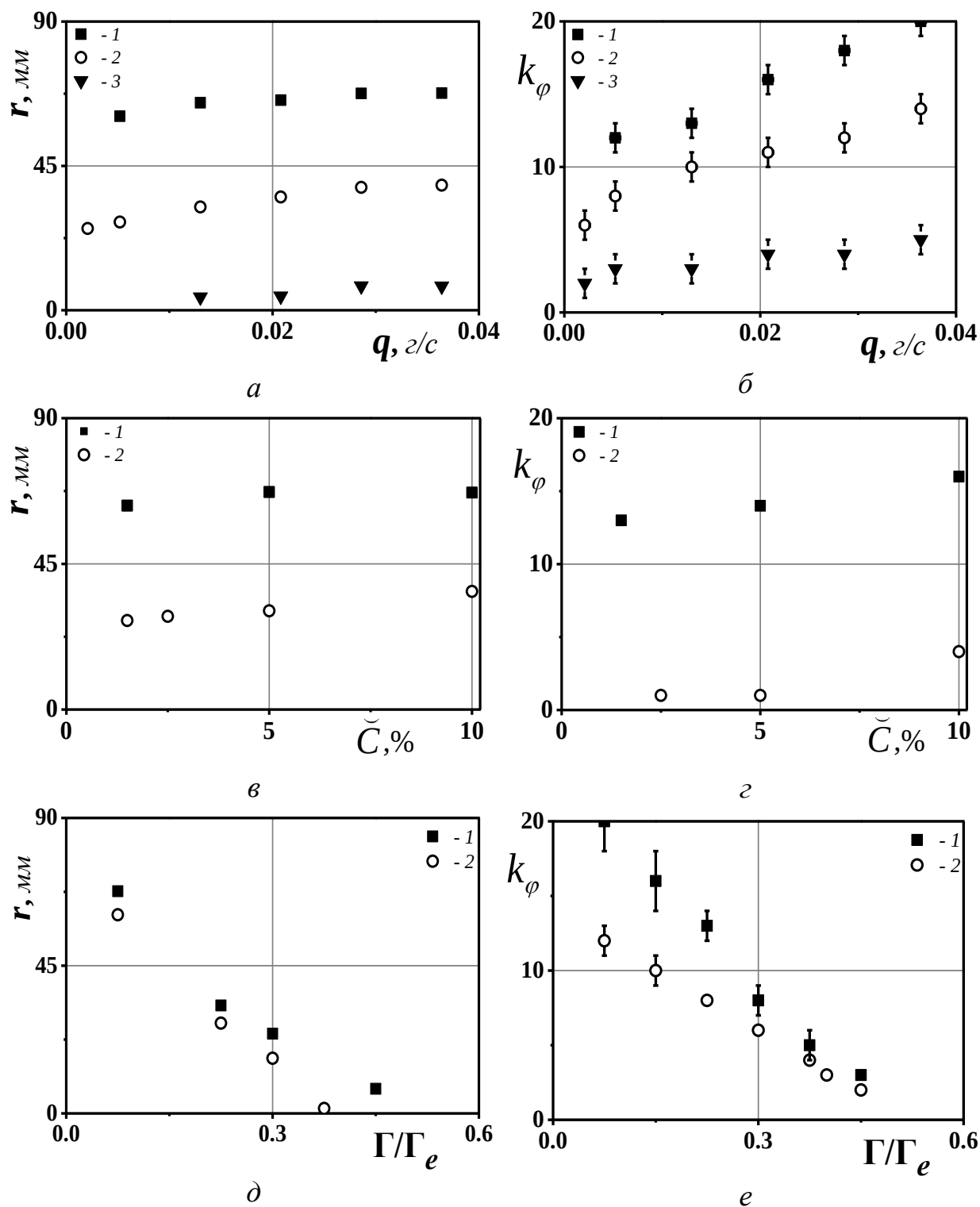


Рис. 2.5 Графики зависимости радиуса зоны с радиальным течением – r и азимутального волнового числа – k_φ от

- (а), (б) массового расхода – $q, \text{г/с}$ при $\tilde{C} = 10\%$ и Γ/Γ_e : 1–0,075, 2–0,225, 3–0,45;
 (в), (з) значения концентрации – $\tilde{C} \%$ при $q = 0,0208 \text{ г/с}$ и Γ/Γ_e : 1–0,075, 2–0,45;
 (д), (е) различной степени насыщения поверхности молекулами сурфактанта Γ/Γ_e при $\tilde{C} = 10\%$ и $q, \text{г/с}$: 1–0,00364, 2–0,0052

Из рис. 2.5, *a – e* видно, что значения r и k_φ монотонно растут с увеличением массового расхода q и с ростом объемной концентрации этилового спирта в растворе $\check{C}$, подаваемого на поверхность. В то же время значения r и k_φ напротив быстро убывают с ростом содержания молекул олеиновой кислоты на границе раздела (рис. 2.5, *d, e*). Из полученных графиков $r(\Gamma / \Gamma_e)$ на рис. 2.5, *d* по точке пересечения кривых с осью абсцисс можно определить значение управляющих параметров задачи, при которых область с осесимметричным радиальным течением будет отсутствовать, а на поверхности воды будет наблюдаться лишь течение с периодичной многовихревой структурой.

Подобие графиков зависимостей r и k_φ от $\check{C}$, q и Γ / Γ_e говорит об их однозначной связи. Последнее вполне очевидно, т.к. площади поверхностей, соответствующие двум типам течений, обратно пропорциональны. Рост области с радиальным течением при уменьшении Γ / Γ_e или увеличении $\check{C}$ и q приводит к уменьшению площади поверхности, занимаемой вихрями, уменьшению их в размере и увеличению их числа.

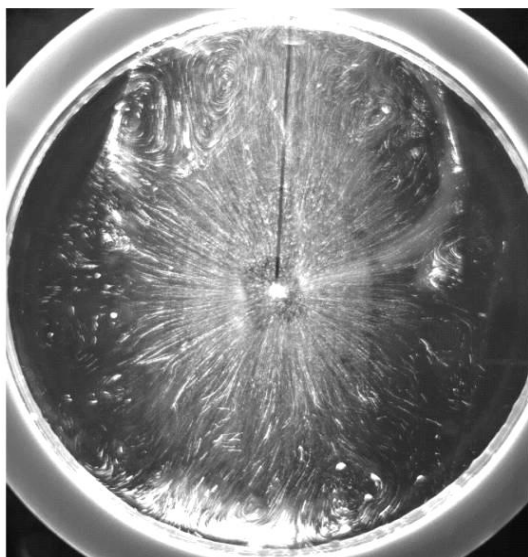
2.3.2. Растворимый ПАВ.

В данной части главы приведем результаты экспериментов, в которых исследовалась структура концентрационно-капиллярного течения на поверхности жидкости, содержащей молекулы растворимого сурфактанта (лаурат и ацетат калия). Такая ситуация представляется более сложной, чем описанная в п. 2.3.1. Связано это, в первую очередь, с протекающими в таких системах процессами адсорбции и десорбции.

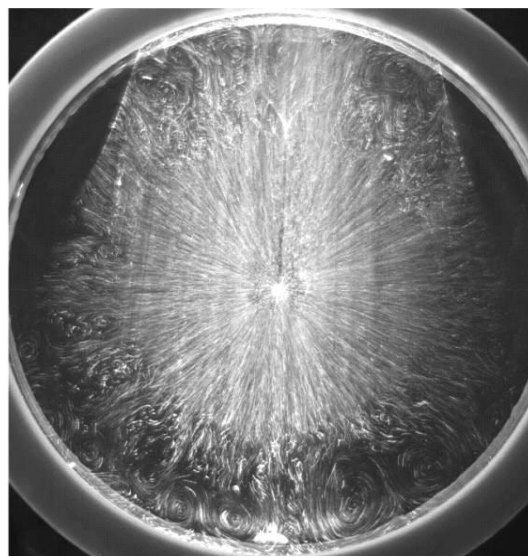
Экспериментальные наблюдения показали, что, как и в случае с нерастворимым сурфактантом, наличие ПАВ в системе приводит к появлению на поверхности двух выделенных зон с различной структурой течения: радиальной вблизи источника и многовихревой на периферии

кюветы, которая наблюдается при сколь угодно малых объемных концентрациях любого из указанных ПАВ (рис. 2.6). Структура течения также определялась интенсивностью источника: величиной массового расхода раствора этилового спирта подаваемого из капилляра – q , значением концентрации раствора спирта $\tilde{C}$, и степенью заселенности поверхностного монослоя молекулами ПАВ, которая в свою очередь зависит от объемной концентрацией сурфактанта – C . Характерные структуры течения для растворов лаурата калия представлены на рис.2.6 *a – в* и для ацетата на рис.2.6 *г – е* соответственно. Как видно, картины течения аналогичны наблюдаемым ранее структурам для случая с нерастворимой олеиновой кислотой (рис 2.5). При малых значениях объемной концентрации ПАВ и довольно больших числах q и $\tilde{C}$ в центральной зоне кюветы существует область, в которой наблюдается радиальное осесимметричное течение (рис.2.6 *a, г*). Ближе к краю кюветы наблюдается структура, состоящая из большого количества мелких вихрей. При увеличении объемной концентрации ПАВ и/или уменьшении интенсивности конвективного течения количество вихрей уменьшается, а их размеры растут, размер радиальной части при этом уменьшается (рис.2.6 *б – в, д – е*).

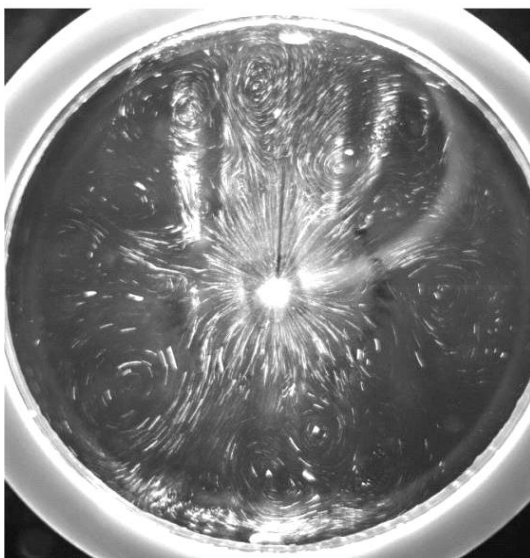
При достижении объемной концентрации сурфактанта в системе и мощности источника некоторых значений радиальная часть течения исчезает, а движение на поверхности переходит в многовихревое. Дальнейшее увеличение концентрации лаурата или ацетата калия в объеме приводит к уменьшению вихрей в размере и расположении их в непосредственной близости от источника в центре кюветы с минимальным значением скорости движения жидкости на поверхности. Несмотря на схожесть структур поверхностного течения для рассмотренных случаев, в первых же экспериментах было обнаружено и существенное отличие в характере поведения описанных выше систем, которое заключается в существовании временной эволюции структуры течения, наблюдаемой в системах со щелочными растворами ПАВ.



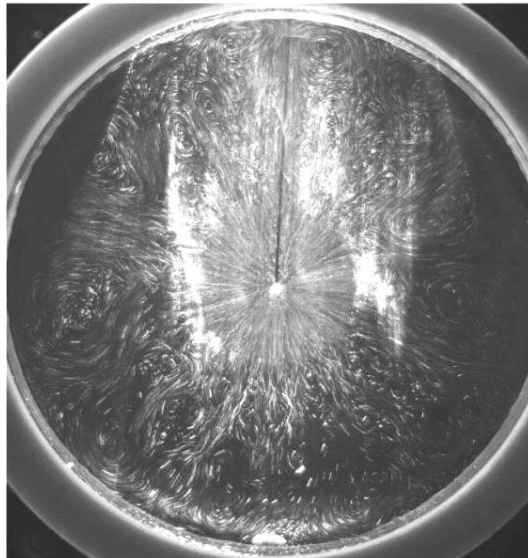
a



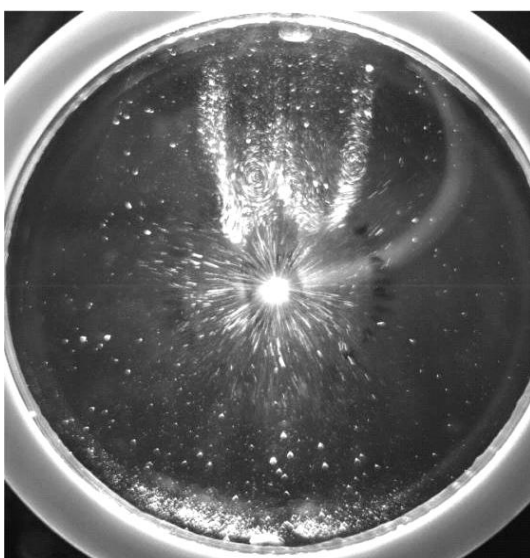
z



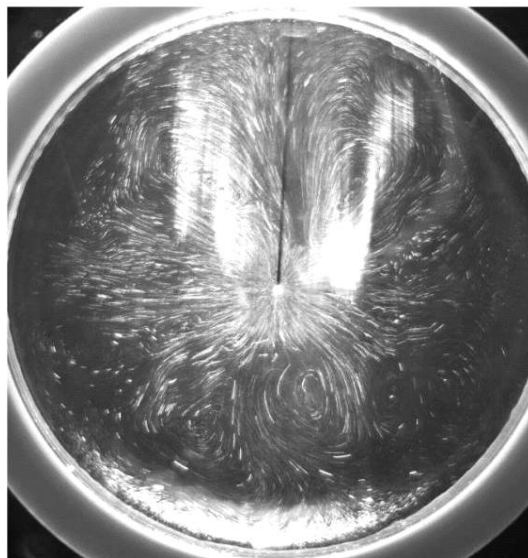
б



д



в



e

Рис. 2.6. Картины течения, наблюдаемые на поверхности воды при $\tilde{C}=10\%$, $q=0.0364$ г/с и $C \cdot 10^{-4}$, моль/л: (а) – 0.24, (б) – 1, (в) – 18 для лаурата калия и C , моль/л: (г) – 0.01, (д) – 0.5, (е) – 1 для ацетата калия

Количество и расположение вихрей, а также размер радиальной зоны, меняются со временем при фиксированных управляющих параметрах задачи. Наблюдается отсутствие осевой симметрии вихревой структуры, как это было в случае с нерастворимой олеиновой кислотой, а также ее периодическое изменение со временем, которое носит случайный характер. Количество вихрей при этом колеблется вблизи некоторого среднего значения. Для определения характерных времен эволюционных процессов в работе были проведены длительные эксперименты с фиксированными значениями q , $\tilde{C}$ и C , и построены графики зависимости размера радиальной зоны – r , и азимутального волнового числа – k_φ , от времени для лаурата и ацетата калия (рис. 2.7). Из графиков видно, что размер радиальной зоны уменьшается в начале эксперимента и через некоторое время достигает некоторого значения, вблизи которого в дальнейшем наблюдается колебание данной величины (рис. 2.7, а, в). Величина первоначальных изменений r и k_φ , а также характерные времена, за которые они происходят, различны для растворов лаурата и ацетата калия.

При включении источника ПАВ за время порядка 1–2 сек размер зоны с осесимметричным радиальным течением и азимутальное волновое число достигают своего максимального значения. После чего наблюдается их медленное убывание. У лаурата калия время становления структуры поверхностного течения составляет порядка 4–6 минут, а изменения r и k_φ не превышает 10–20 % от первоначальных значений (рис. 2.7, а, б). В растворах ацетата калия изменения наблюдаются в течение 8–10 минут и в некоторых случаях достигают 50 % (рис. 2.7, в, г). Очевидным является тот факт, что наблюдаемая временная эволюция структуры течения связана с существованием массообменных процессов между поверхностной и объемной фазами, которые, в конечном итоге, приводят систему к некоторому динамическому равновесию.

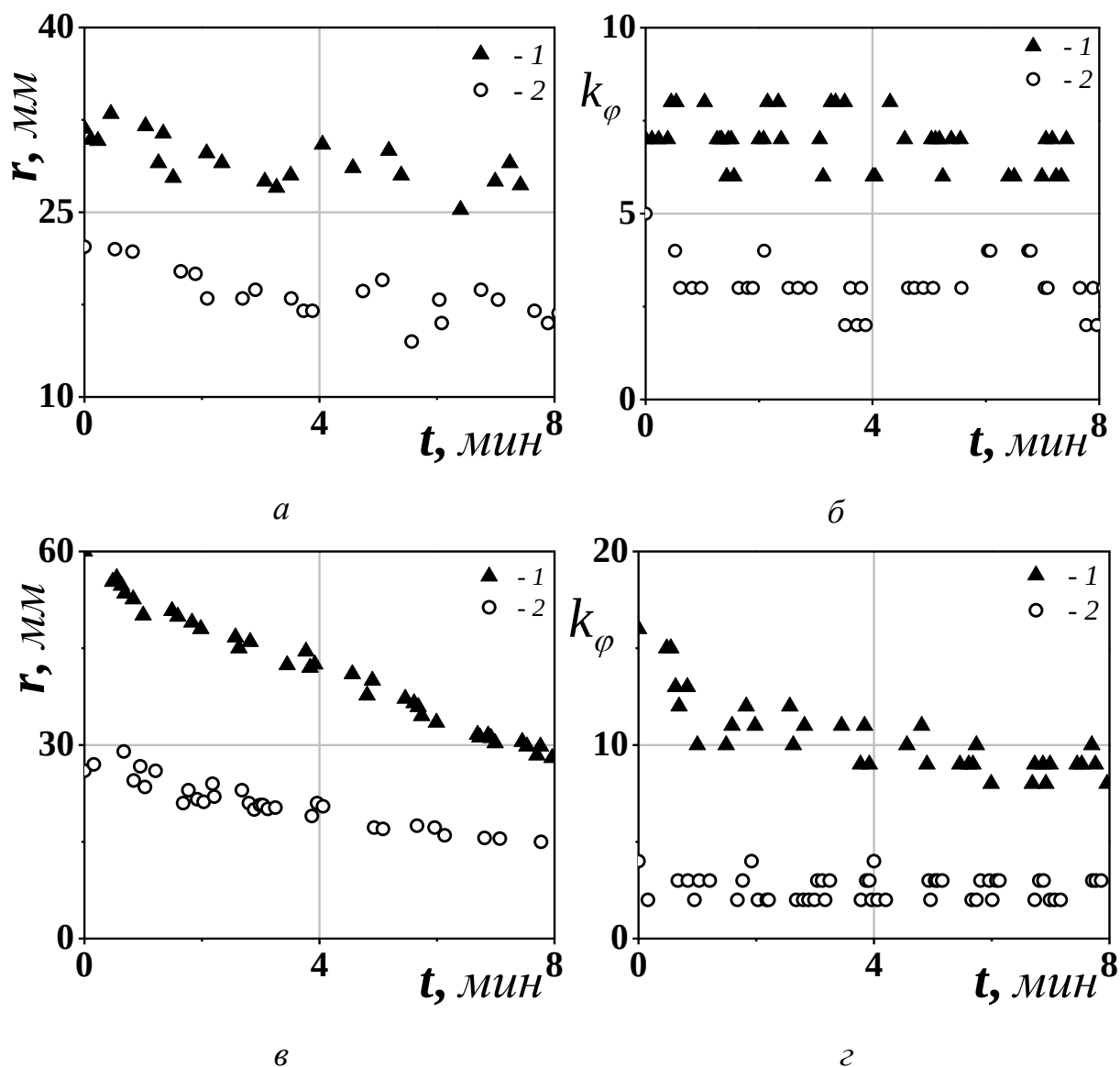


Рис. 2.7. Графики зависимости радиуса зоны с радиальным течением – r и азимутального волнового числа – k_ϕ от времени для

(*a*), (*б*) лаурата калия при $q=0.0208$, ε/c , $\tilde{C}=10\%$ и C , моль/л: 1–0.0001 ($\Gamma/\Gamma_e=0.545$), 2–0.001 ($\Gamma/\Gamma_e=0.922$) и для

(*в*), (*г*) ацетата калия при $q=0.013$, ε/c , $\tilde{C}=10\%$ и C , моль/л: 1–0.01 ($\Gamma/\Gamma_e=0.754$), 2–0.5 ($\Gamma/\Gamma_e=0.994$)

Однако, объяснить наблюдаемые изменения только за счет адсорбционно-десорбционных процессов не представляется возможным. Действительно, характерные времена достижения системой равновесного состояния, полученные в первой главе диссертации, оказываются намного больше характерных времен, за которые происходит эволюция структур поверхностного течения. Изменения поверхностного натяжения, обусловленные только адсорбцией и десорбцией, в растворах лаурата калия

составляют десятки минут, а в растворах каприлата калия – десятки часов. Дополнительным механизмом, ускоряющим переход системы к динамическому равновесию, по нашему мнению, является наличие в системе механизма конвективного массопереноса. В случае неподвижной поверхности, перенос молекул ПАВ из объёма в приповерхностный слой происходит за счёт диффузии. Для ацетата калия с медленной барьерной кинетикой диффузия успевает выровнять концентрацию ПАВ в приповерхностном слое C_s и вдали от поверхности C_∞ . Скорость массообменных процессов оказывается ограничена лишь скоростью адсорбции, которая зависит от концентрации ПАВ на поверхности и непосредственно под ней. По мере приближения поверхностной концентрации к равновесному значению происходит экспоненциальное замедление массообменных процессов. Наличие же дивергентного течения на поверхности приводит к обогащению приповерхностного слоя молекулами ПАВ и росту концентрации C_s превышающей C_∞ . Значение C_s в этом случае должно расти с увеличением дивергентной компоненты скорости на поверхности и будет ограничиваться лишь диффузионным механизмом. Существенное увеличение концентрации C_s приводит к ускорению адсорбционных процессов на данном участке поверхности. В работе [47] было показано, что дивергентное течение на поверхности приводит к существованию отрицательной (направленной к поверхности) нормальной компоненты скорости непосредственно вблизи границы раздела. В терминах линий тока это соответствует их сгущению вблизи поверхности, что и отражает рост концентрации примеси. В областях с конвергентным течением будет наблюдаться обратная ситуация, наличие положительной нормальной компоненты скорости приводит к выносу молекул ПАВ из приповерхностного слоя и уменьшению значения C_s , что приводит к ускорению десорбционных процессов. На такую возможность впервые было указано в работах П. Йоссе [49–53]. Анализируя динамику формирования поверхностной фазы в экспериментах, проводимых на барьерной системе

Ленгмюра, П. Йосс обратил внимание на то, что при образовании новой поверхности при раздвигании барьеров неизбежно должно возникать движение жидкости, при котором обеспечивается прямой конвективный перенос молекул сурфактанта в приповерхностный слой из объема жидкости. Учет введенного им конвективного слагаемого в уравнении переноса позволил впервые корректно описать результаты экспериментов, в которых использовались методы тензиометрии с существенным изменением площади поверхности. В работе [270] экспериментально было показано, что подобный конвективный механизм может привести к уменьшению времени достижения равновесия на поверхности как минимум на порядок.

В рассматриваемом нами случае также имеет место быть подобный механизм конвективного массопереноса. Как показывают исследования, представленные в первой главе (п. 1.2.2), при заполнении кюветы в начальный момент времени поверхность раствора оказывается, как правило, недозаполненной молекулами сурфактанта, которые потом медленно адсорбируются из объема. Включение источника обеспечивает конвективный перенос молекул ПАВ из объема в приповерхностную область, ускоряя тем самым процесс адсорбции, что уменьшает время формирования поверхностного слоя. В конечном итоге, система достаточно быстро приходит к динамическому равновесию, соответствующему постоянному, в среднем, содержанию молекул сурфактанта на поверхности. Об этом же свидетельствуют и измерения поверхностного натяжения, проводимые в начале и в конце каждого опыта. Сразу после включения источника поверхностное натяжение уменьшается, повторяя в целом графики зависимости γ и k_φ от времени. Наблюдаемые отличия скорости релаксационных процессов в случае конвективной задачи в растворах лаурата и ацетата калия, по-видимому, связаны с разницей скоростей их адсорбционно-десорбционных процессов. Небольшие локальные отклонения поверхностной концентрации от равновесного значения, по всей видимости, ответственны за наблюдаемую в экспериментах временную вариацию

количества вихрей и связанное с ней нарушение симметрии вихревой структуры. Такие отклонения могут возникать, например, из-за неоднородностей концентрации в объеме, которые могут существовать достаточно долго в силу больших диффузионных времен в концентрационных задачах. В таком случае поднос конвективным течением к поверхности элементов жидкости с различной объемной концентрацией может существенно изменить поверхностную концентрацию и, как следствие повлиять на структуру поверхностного течения.

Несмотря на наличие вышеописанной нестационарности, изменение картины структур поверхностного течения от управляющих параметров в случае растворимых и нерастворимых сурфактантов подобно. Графики зависимости размера зоны с радиальным течением и азимутального волнового числа от q , $\check{C}$, C для растворов лаурата и ацетата калия представлены на рис. 2.8 и рис. 2.9 соответственно. Для наглядности и удобства сравнения графики зависимостей приведены попарно для растворов лаурата (рис. 2.8 и рис. 2.9 а – в) и ацетата (рис. 2.8 и рис. 2.9 г – е) калия при близких начальных условиях. Из графиков видно, что размер зоны с радиальным течением растет с ростом параметров, отвечающих за интенсивность концентрационно-капиллярного течения (q и $\check{C}$) и падает с ростом объемной концентрации примеси в растворе. Качественно эти графики совпадают с графиками зависимости $r(q)$, $r(\check{C})$ и $r(\Gamma / \Gamma_e)$, которые были получены для олеиновой кислоты (рис. 2.5), что еще раз доказывает подобие процессов, протекающих на поверхности для систем, содержащих как растворимые, так и нерастворимые ПАВ. Точки пересечения зависимостей с осью абсцисс соответствуют значениям управляющих параметров, при достижении которых радиальная часть течения не наблюдается, а на поверхности реализуется только многоточечное течение.

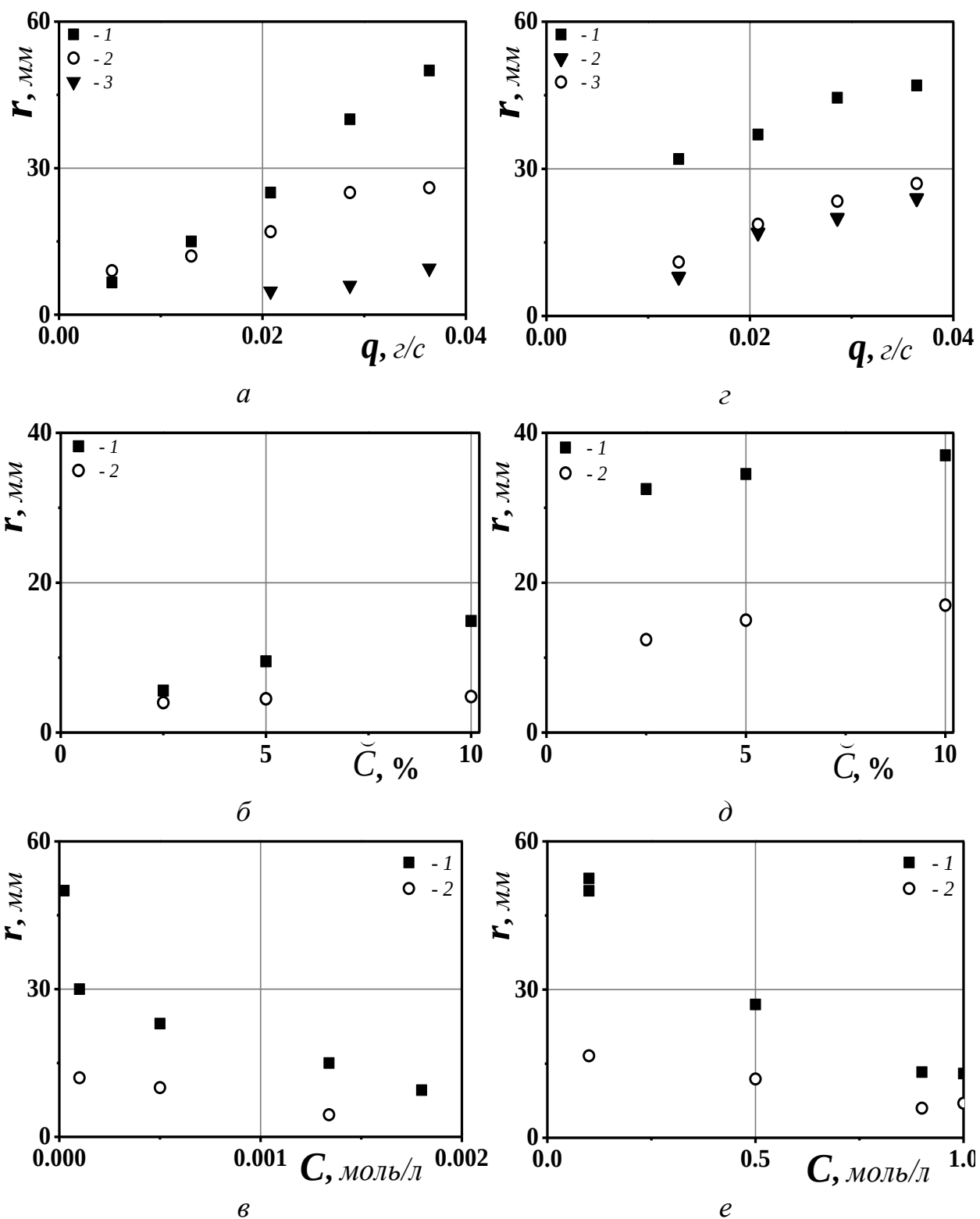


Рис. 2.8 Графики зависимости радиуса зоны осесимметричного радиального течения – r от массового расхода – q , г/с при $\tilde{C}=10\%$ для (а) лаурата калия при $C \cdot 10^{-4}$, моль/л: 1–0.24, 2–1, 3–18; и (г) ацетата калия при C , моль/л: 1–0.01, 2–0.5, 3–1; от значения концентрации подаваемого раствора этилового спирта – $\tilde{C}$ % при $q=0.0208$ г/с для (б) лаурата калия при $C \cdot 10^{-4}$, моль/л: 1–5, 2–18; и (д) ацетата калия при C , моль/л: 1–0.01, 2–1; от значения объемной концентрации ПАВ – C при $\tilde{C}=10\%$ и q , г/с: 1–0.00364, 2–0.0052 для (в) лаурата и (е) ацетата калия

Также из рис. 2.8 видно, что приведенные графики зависимости $r(q)$, $r(C)$ и $r(\tilde{C})$ подобны для обоих растворимых сурфактантов. Последнее указывает на то, что, не смотря на существенные отличия в скорости адсорбционно-десорбционных процессов, после установления динамического равновесия между поверхностной и объемной фазами за счет конвективного механизма массопереноса системы одинаково отвечают на внешнее воздействие. К подобным выводам приводит и анализ графиков зависимости азимутального волнового числа от управляющих параметров задачи (рис. 2.9). Из графиков видно, что значение k_φ также растет с ростом q и $\tilde{C}$, отвечающим за интенсивность концентрационно-капиллярного течения, и уменьшается с ростом объемной концентрации молекул ПАВ. Количество вихрей, наблюдаемых в экспериментах с растворами лаурата калия близко к числу вихрей, возникающих на границе раздела в растворах ацетата калия при близких значениях управляющих параметров. Отличия данных систем состоит лишь в диапазоне значений объемной концентрации, при которой существует одинаковая картина структур поверхностного течения – для растворов ацетата калия C в мольных долях (моль/л) выше на три порядка, чем у растворов лаурата калия.

Данное явление можно объяснить тем, что все процессы, протекающие в системах с растворимыми ПАВ, связаны не с объемной – C , а с поверхностной концентрацией сурфактанта – Γ . В данном случае основную роль играет степень насыщения поверхности молекулами ПАВ – Γ/Γ_e , которая попарно равна для двух веществ в приведенных графиках зависимостей r и k_φ на рис. 2.8 и рис. 2.9 для удобства их сравнения. Графики на рис. 2.9 также подобны графикам зависимости $k_\varphi(q)$, $k_\varphi(C)$ и $k_\varphi(\Gamma/\Gamma_e)$ для случая нерастворимого ПАВ – олеиновой кислоты, которые приведены на рис. 2.5. Однако полного сравнения результатов в размерных единицах провести невозможно.

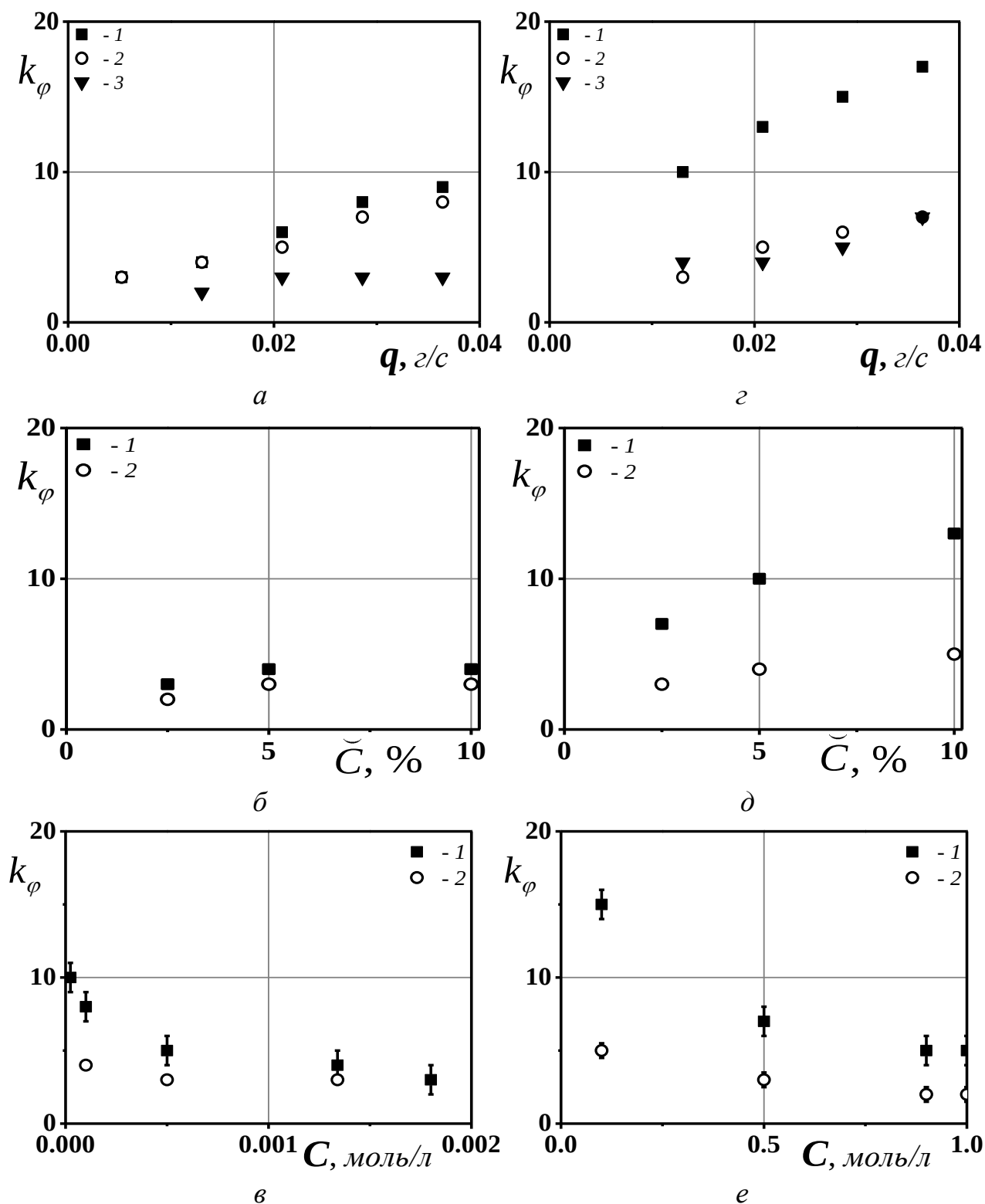


Рис. 2.9 Графики зависимости азимутального волнового числа – k_φ от массового расхода – $q, \text{ z/c}$ при $\tilde{C}=10\%$ для (а) лаурата калия при $C \cdot 10^{-4}, \text{ моль/л}$: 1–0.24, 2–1, 3–18; и (з) ацетата калия при $C, \text{ моль/л}$: 1–0.01, 2–0.5, 3–1; от значения концентрации подаваемого раствора этилового спирта – $\tilde{C} \%$ при $q=0.0208 \text{ z/c}$ для (б) лаурата калия при $C \cdot 10^{-4}, \text{ моль/л}$: 1–5, 2–18; и (д) ацетата калия при $C, \text{ моль/л}$: 1–0.01, 2–1; от значения объемной концентрации ПАВ – C при $\tilde{C}=10\%$ и $q, \text{ z/c}$: 1–0.00364, 2–0.0052 для (в) лаурата и (е) ацетата калия

Для всех рассмотренных систем поверхностно-активных веществ необходимо ввести единый безразмерный параметр, который бы позволил описать и обобщить все полученные результаты.

2.4. Обсуждение результатов и предложение физического механизма образования вихревой структуры

Результаты экспериментальных исследований показывают, что наличие молекул ПАВ на границе раздела оказывает существенное влияние на устойчивость и структуру поверхностных течений. Наличие сколь угодно малого количества молекул сурфактанта в системе приводит к потере устойчивости основного радиального течения и формированию зоны с многовихревым течением, периодичном в азимутальном направлении. Образование столь сложной структуры можно объяснить следующим образом. Изначально равномерное распределение молекул ПАВ на поверхности (рис. 2.10, *а*) нарушается при включении источника (рис. 2.10, *б*). С одной стороны, наличие источника приводит к появлению перепада поверхностного натяжения, направленного вдоль радиуса, и, как следствие, к движению поверхности от центра к периферии кюветы (концентрационно-капиллярное течение).

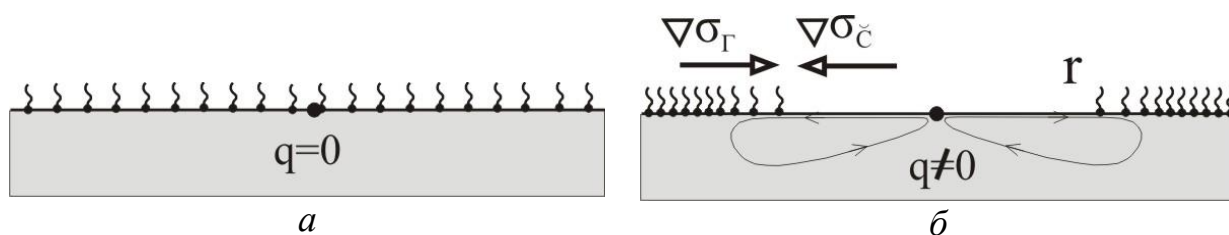


Рис. 2.10. Схемы распределения молекул сурфактанта на границе раздела (*а*) при отсутствии внешнего воздействия, (*б*) при генерации капиллярного течения

В результате переноса молекул сурфактанта на поверхности выстраивается встречный перепад поверхностного натяжения, обусловленный неоднородным распределением молекул ПАВ. При

определённом сочетании управляющих параметров, на поверхности возникает радиальное течение, оттесняющее молекулы сурфактанта, расположенные на поверхности, вдоль границы раздела от центра к периферии кюветы (рис. 2.10, б), освобождая тем самым область, в которой организуется радиальное течение с линиями тока направленными от источника вдоль радиуса к стенкам кюветы. При этом в области занятой молекулами сурфактанта наблюдается перестройка течения с образованием многовихревой структуры.

Положение границы, разделяющей две образующиеся зоны, определяется балансом встречных касательных напряжений, которые обусловлены формированием на границе раздела двух противоположно направленных градиентов поверхностного натяжения. Один вызван наличием на поверхности точечного источника ПАВ в центре кюветы, другой сжатым слоем адсорбированного сурфактанта (рис. 2.10, б). В теоретических и экспериментальных работах [257, 271, 272, 273, 274] было показано, что под действием термокапиллярного течения происходит перераспределение молекул ПАВ в поверхностной фазе от однородного в невозмущенном состоянии к некоторому неоднородному распределению. Движение молекул ПАВ на поверхности происходило до тех пор, пока перепад поверхностного натяжения, обусловленный термокапиллярным течением, не компенсировался встречным перепадом за счет концентрационно-капиллярного течения. Во введении к данной главе были подробно описаны ситуации, наблюдаемые при различных значениях параметра упругости: $E = \Delta\sigma_r / \Delta\sigma_T$ [257].

Учитывая результаты упомянутых работ и предлагаемый механизм формирования поверхностных течений, в качестве основного управляющего параметра целесообразно выбрать параметр упругости – E , адаптировав его к условиям рассматриваемой задачи. По определению, данный параметр вводится, как отношение приращений поверхностного натяжения, обусловленных неоднородным распределением молекул сурфактанта и наличием теплового источника. Однако, в отличие от термокапиллярного

случая, в рассматриваемой ситуации необходимо учесть также и гидродинамическую составляющую источника неоднородности. Действительно, вытекающий из находящейся под поверхностью иглы раствор этилового спирта, равномерно растекаясь в радиальном направлении, участвует в перераспределении молекул сурфактанта за счет вязкого увлечения элементов поверхности. В этом смысле такой вязкий механизм подобен концентрационно-капиллярному и должен быть учтен в виде дополнительного слагаемого – τ , в знаменателе параметра упругости:

$$\tilde{E} = \frac{\Delta\sigma_{\Gamma}}{\Delta\sigma_{\tilde{C}} + \tau}, \quad (2.4)$$

где τ – поверхностное давление, обусловленное наличием вязкого увлечения жидкости при движении ее в объеме, $\Delta\sigma_{\tilde{C}} = (\partial\sigma / \partial\tilde{C})\Delta\tilde{C}$ – приращение поверхностного натяжения, обусловленное наличием концентрационной неоднородности при подаче раствора спирта из источника, $\Delta\sigma_{\Gamma} = (\partial\sigma / \partial\Gamma)\Gamma$ – приращение поверхностного натяжения, обусловленное наличием молекул ПАВ на границе раздела.

Для вывода данного слагаемого обратимся к тензору вязких напряжений вида:

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (2.5)$$

где η – динамическая вязкость воды, v – скорость жидкости.

Чтобы определить профиль скорости, рассмотрим плоскую задачу о растекании жидкости в зазоре между срезом иглы и границей раздела жидкость–газ (рис. 2.11).

Ось x направим вдоль потока жидкости, а ось z ортогонально ей. Толщину зазора между иглой и поверхностью обозначим H ($-h \leq H \leq h$).

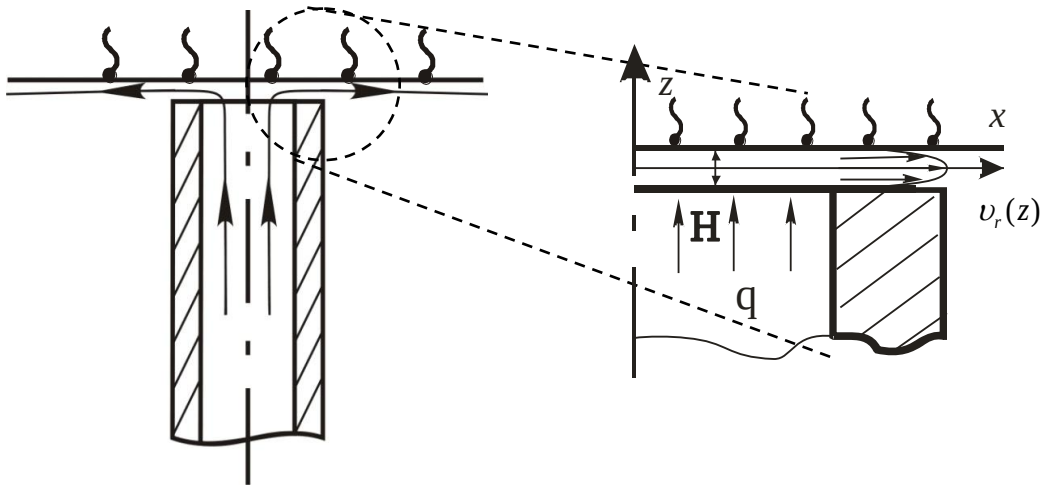


Рис. 2.11. Схема движения жидкости между срезом иглы и поверхностью жидкости

Учитывая геометрию задачи, профиль скорости запишем в виде одного из точных решений уравнения Навье-Стокса – течения Пуазейля: течения слоя жидкости между параллельными плоскостями с параболическим профилем скорости:

$$v = aZ^2 + bZ + c, \quad (2.6)$$

где a, b, c – константы, определяемые из условий задачи.

Параболическое распределение скорости (2.6) можно записать до момента образования зоны с радиальным течением. В этом случае пленка молекул олеиновой кислоты на свободной поверхности жидкости играет роль верхней неподвижной границы, параллельной плоскости иглы.

Из условия симметрии ветвей параболы относительно оси x , и расположении ее вершины на оси, определяем коэффициент

$$b = -z_{\theta} \cdot 2a \Big|_{z_{\theta}=0} = 0.$$

Из условия прилипания жидкости на границах:

$$v \Big|_{z=\pm h} = 0 \quad (2.7)$$

получаем, что свободный член c равен ah^2 . Таким образом, функция скорости принимает вид:

$$v = ah^2 - aZ^2. \quad (2.8)$$

Для нахождения константы a введем понятие средней скорости потока жидкости сквозь зазор размером $H = 2h$ через периметр иглы диаметром d :

$$\bar{v} = \frac{q}{2h\pi d\rho}, \quad (2.9)$$

где q – массовый расход раствора этилового спирта, h – половина толщины зазора между поверхностью жидкости и иглой, d – диаметр иглы, через которую прокачивается раствор этилового спирта, ρ – плотность этого раствора.

С другой стороны средняя скорость равна отношению:

$$\frac{\int_{-h}^h v dz}{2h} = \bar{v}. \quad (2.10)$$

Из условия (2.10) и соотношений (2.8) и (2.9) получаем:

$$\frac{4}{3}ah^3 = \frac{q}{\pi d\rho} \rightarrow a = \frac{3}{4} \frac{q}{\pi dh^3\rho}. \quad (2.11)$$

Зная константу a , используя выражения (2.5), (2.8) и (2.11), находим значение тензора вязких напряжений.

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = \eta \frac{\partial v_x}{\partial x_z} = \frac{3\eta q}{2\pi dh^2}. \quad (2.12)$$

Интегрирование τ по площади поверхности, расположенной над иглой, позволяет определить силу вязких напряжений, возникающую в жидкости при подаче раствора ПАВ из иглы. Для простоты считаем $\tau = \text{const}$ в пределах этой площадки:

$$F = \frac{3\eta q}{2\pi dh^2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3\eta q d}{8h^2}. \quad (2.13)$$

Отношение выражения (2.13) к длине периметра среза иглы дает нам искомое поверхностное давление τ , обусловленное наличием вязкого увлечения плёнки ПАВ движущейся под ней жидкостью:

$$\tau = \frac{3}{8\pi} \frac{\eta q}{\rho h^2}. \quad (2.14)$$

Проведем оценку величины данного слагаемого. Учитывая диапазон изменений расхода q раствора этилового спирта $(0.16 \div 3.6) \cdot 10^{-2}$ г/с и глубину

затопления среза иглы в 60 ± 20 мкм, вклад вязкого механизма равен $\tau = (0.3 \div 5.5)$ дин/см, что сравнимо с величиной концентрационно-капиллярного слагаемого $\Delta\sigma_c$, которое изменяется в пределах $(3 \div 25)$ дин/см при концентрации этилового спирта в растворе $\tilde{C} = (0.5 \div 10)$ %.

Модифицированное число упругости $\tilde{E}$ является объединением указанных ранее управляющих параметров задачи: q , $\tilde{C}$, C и Γ , что позволяет обобщить и более наглядно представить весь имеющийся массив экспериментальных данных. Необходимо также отметить, что параметр упругости был изначально введен в задачах о нерастворимых сурфактантах, и до сих пор не рассматривался для описания систем с растворимыми ПАВ. Причина этого заключается в следующем. Величина поверхностного давления со стороны пленки сурфактанта, определяющая числитель параметра упругости, оказывается неопределенной при наличии адсорбционно-десорбционных механизмов в поверхностном слое. С другой стороны, если описывать систему в момент достижения динамического равновесия, то все величины, входящие в $\tilde{E}$, оказываются однозначно определенными. В рассматриваемом случае, методика проведения эксперимента предполагала измерение поверхностного давления, как в начале, так и в конце каждого опыта, т.е. по достижении равновесных, стационарных значений измеряемых величин. Таким образом, числитель не вычислялся по заранее полученной изотерме $\sigma(C)$, как в случае для олеиновой кислоты, а непосредственно измерялся в эксперименте с помощью пластинки Вильгельми, погруженной в раствор сурфактанта, по достижении системой равновесного состояния. В доказательство правильности выбора числа упругости для описания картины течения приведем трековые снимки для олеиновой кислоты, полученные при различных q , C , Γ/Γ_e , но соответствующие одному значению параметра $\tilde{E}$ (рис. 2.12).

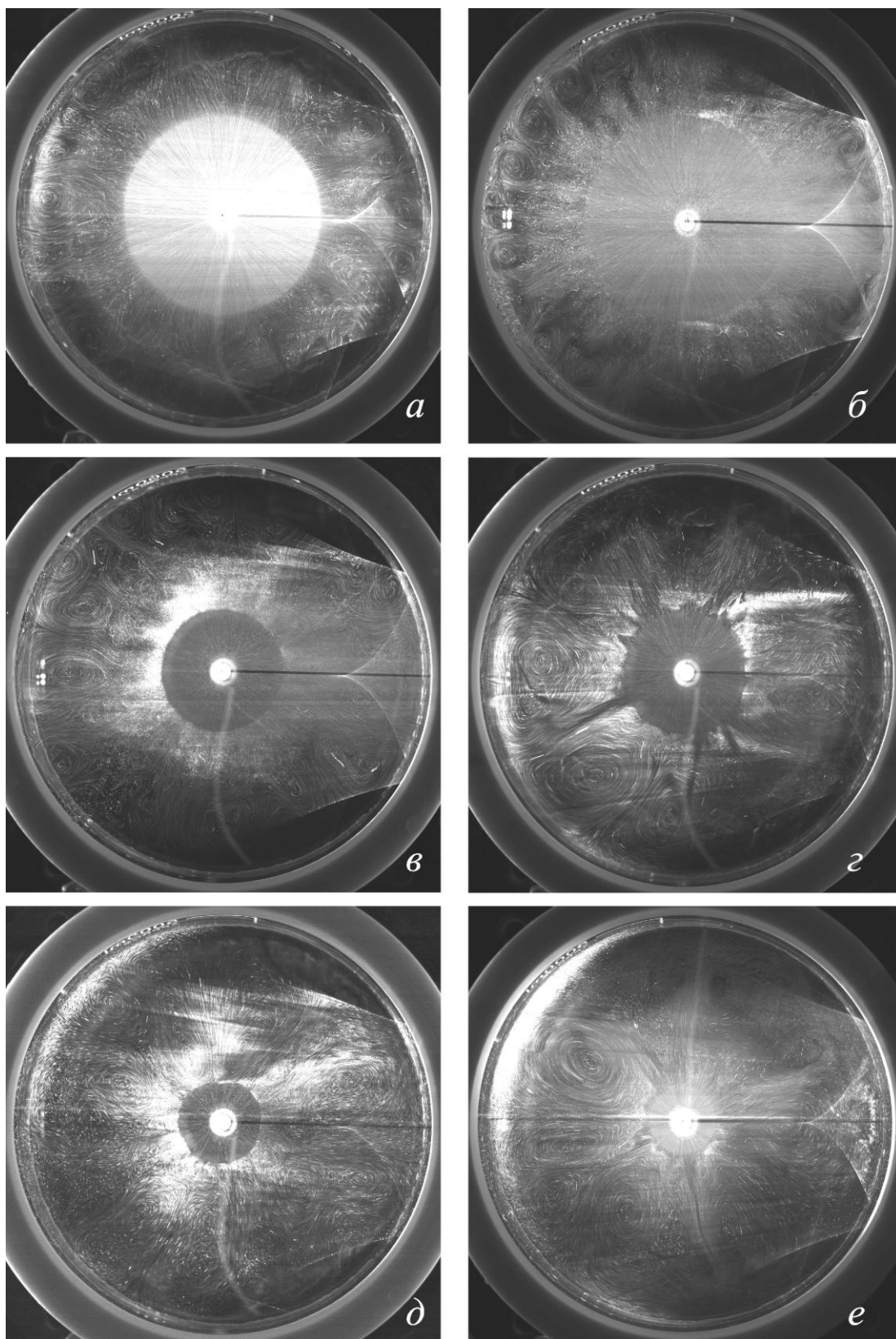


Рис. 2.12 Структуры течения, наблюдаемые на границе раздела с адсорбированным слоем молекул олеиновой кислоты, полученные при:

$\tilde{E}=0.054$: (а) $\Gamma/\Gamma_e=0.075$, $q=5.2\cdot 10^{-3}$ з/с, $\check{C}=1.5\%$, (б) $\Gamma/\Gamma_e=0.225$, $q=36.4\cdot 10^{-3}$ з/с, $\check{C}=5\%$,
 $\tilde{E}=0.049$: (в) $\Gamma/\Gamma_e=0.3$, $q=36.4\cdot 10^{-3}$ з/с, $\check{C}=10\%$, (г) $\Gamma/\Gamma_e=0.225$, $q=2.08\cdot 10^{-3}$ з/с, $\check{C}=10\%$,
 $\tilde{E}=0.103$: (д) $\Gamma/\Gamma_e=0.3$, $q=32.5\cdot 10^{-3}$ з/с, $\check{C}=2.5\%$, (е) $\Gamma/\Gamma_e=0.2$, $q=1.69\cdot 10^{-3}$ з/с, $\check{C}=2.55\%$

Из рисунка видно, что, несмотря на различия входящих в определение числа упругости значений массового расхода, концентрации раствора ПАВ и степени насыщения поверхности молекулами сурфактанта, на свободной границе раздела организуется течение одинаковой структуры для одного и того же параметра $\tilde{E}$. На рис. 2.12 такому условию попарно удовлетворяют снимки *а–б*, *в–г*, и *д–е*. Наиболее объективной характеристикой для сравнения в данном случае является значение размера зоны с осесимметричным радиальным течением, в то время как сравнение вихревой структуры не дает столь однозначного соответствия, количество и размеры вихрей могут незначительно отличаться.

На рис. 2.13 приведен график зависимости логарифма относительного размера центральной зоны с радиальным течением (где R – внутренний радиус кюветы, равный 86 мм) от логарифма параметра упругости для всех трех веществ.

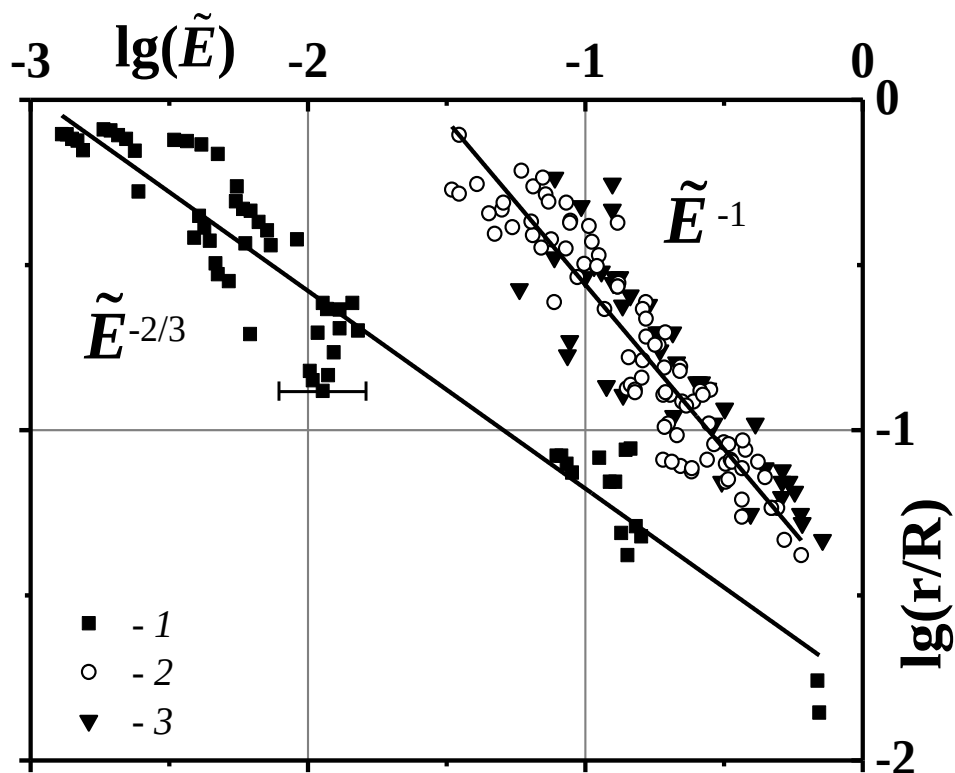


Рис. 2.13 График зависимости логарифма относительного размера зоны с радиальным течением от логарифма параметра упругости в присутствии на границе раздела молекул 1 – олеиновой кислоты, 2 – ацетата калия, 3 – лаурата калия

Для удобства прочтения графика значение погрешности определения параметра $\tilde{E}$ приведено только для одной точки. Погрешность определения значений r/R укладываются в размер точек. Из графика видно, что в терминах $\lg \tilde{E}$ точки относительного размера радиальной зоны хорошо описываются двумя линейными зависимостями $r/R \sim \tilde{E}^{-2/3}$ для олеиновой кислоты (рис. 2.13–1) и $r/R \sim \tilde{E}^{-1}$ для ацетат и лаурата калия (рис. 2.13–2 и рис. 2.13–3 соответственно), чего не удавалось получить ранее при описании картин течения в терминах массового расхода – q , значения концентрации раствора ПАВ – $\tilde{C}$ и различной степени насыщения поверхности молекулами сурфактанта. Последнее говорит о правильности выбора параметра подобия. На графике также хорошо различимы две группы точек на зависимости $r/R \sim \tilde{E}^{-2/3}$ для олеиновой кислоты. Первая группа со значениями $\Gamma/\Gamma_e < 0.3$ лежит в области малых $\tilde{E}$ ($-2 > \lg(\tilde{E})$), вторая при значениях $\Gamma/\Gamma_e > 0.37$ в области бóльших $\tilde{E}$ ($-1 < \lg(\tilde{E})$).

Разбиение точек на две характерные группы объясняется возможностью нахождения пленки олеиновой кислоты на поверхности в двух фазовых состояниях. Из рис. 1.5 видно, что кривая зависимости $\pi(S_m/S)$ имеет точку перегиба при степени насыщения поверхностного слоя порядка 0.35. Из описания свойств нерастворимого сурфактанта и графика на рис. 1.5 можно сделать вывод, что в пленке примеси при относительной поверхностной концентрации равной 0.35 происходит фазовый переход от газового в жидко–расширенное состояние с более плотной упаковкой молекул. При этом также меняется и степень сжатия пленки, а, следовательно, и ее отклик на внешнее воздействие. В данном случае для сжатия пленки молекул ПАВ требуется приложения большего давления со стороны источника, однако, возможности экспериментальной установки не позволяют создать такие течения, которые бы позволили оттеснить поверхностную фазу, находящуюся в жидко–расширенном состоянии, на расстояния характерные для газовой фазы. Из графика также видно, что точки для обоих растворимых сурфактантов вне

зависимости от типа кинетики и скорости массообменных процессов между объемной и поверхностной фазами хорошо ложатся на одну зависимость $r/R \sim \tilde{E}^{-1}$. Объяснение данному факту можно дать следующее. Из физической химии известно, что адсорбция ПАВ зависит от длины алифатической цепи и природы полярной группы молекул сурфактанта. Для веществ с барьерной кинетикой характерно наличие кинетического барьера, осложняющего переход молекулы из приповерхностного слоя на границу раздела. Как следствие, для создания поверхностной фазы определенной концентрации в таких веществах требуется наличие большей объемной концентрации. Именно поэтому измеренная в первой главе объемная концентрация, при которой на поверхности формируется насыщенный монослой, в растворе ацетата калия оказывается на три порядка больше, чем в растворе лаурата калия, демонстрирующего диффузионный тип кинетики. Величина кинетического барьера и определяет тип кинетики и характерные времена достижения динамического равновесия. Таким образом, молекулы сурфактанта адсорбируются по-разному, но, адсорбировавшись, одинаково понижают поверхностное натяжение. В связи с этим следует различать два процесса: адсорбцию и понижение поверхностного натяжения. Первый процесс протекает в разных веществах по-разному, являясь уникальной характеристикой пары сурфактант–растворитель. А вот второй процесс происходит для всех растворимых сурфактантов одинаково, приводя к одинаковым результатам. В работе [275] приведены данные для более чем 50 растворимых сурфактантов в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ. Несмотря на существенные различия в длине алифатической цепи, природе полярной группы и значениях предельной адсорбции величины $\partial\sigma/\partial\Gamma$ для всех веществ близки и лежат пределах $(3.0 \div 4.5) \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Этот факт свидетельствует о том, что все растворимые сурфактанты, находясь на границе раздела, т.е. по окончании процесса адсорбции, одинаково понижают поверхностное натяжение. В рассматриваемой в диссертации ситуации это означает следующее. При некотором фиксированном значении параметра

упругости и мощности источника равенство числителей для разных сурфактантов означает и равенство поверхностной концентрации. При этом нужно учитывать тот факт, что одинаковое содержание молекул сурфактантов на поверхности достигается при разном содержании ПАВ в объеме. Одинаковая заселенность поверхностной фазы означает и одинаковую степень сжимаемости слоя. Последнее доказывают совпадающие для растворимых сурфактантов значения размера радиальной зоны, величина которого является мерой степени сжатия адсорбированного слоя.

Второй вывод, который можно сделать из анализа графика зависимости $\lg(r/R)$ от $\lg(\tilde{E})$, состоит в том, что зависимость размера радиальной зоны от параметра упругости для растворимых примесей лежит выше и имеет более крутой наклон, чем зависимость для нерастворимого сурфактанта. Последнее свидетельствует о лучшей сжимаемости адсорбированного слоя молекул ацетата и лаурата калия, чем слоя молекул олеиновой кислоты при одинаковом внешнем воздействии. Объяснение этому факту можно дать из способности растворимых и нерастворимых сурфактантов в различной степени понижать поверхностное натяжение. В работе [275] приводится график зависимости понижения поверхностного натяжения от концентрации ПАВ на поверхности воды (рис. 2.14) для олеата натрия (растворимый ПАВ), олеиновой кислоты (жидкий нерастворимый ПАВ) и олеата серебра (твердый нерастворимый ПАВ).

Как уже было отмечено в данной главе, так называемые твердые ПАВ при сжатии образуют пленку, которая при увеличении площади поверхности не даёт обратимого растекания слоя. При адсорбции олеата натрия из воды ПН понижается на $1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ при $\Gamma/\Gamma_e \sim 0.1$. При нанесении на поверхность воды нерастворимой олеиновой кислоты такое же изменение ПН наступает при концентрации в три раза большей. А в случае олеата серебра эта концентрация еще больше близка к предельной. Аналогичная картина наблюдается и с другими классами соединений.

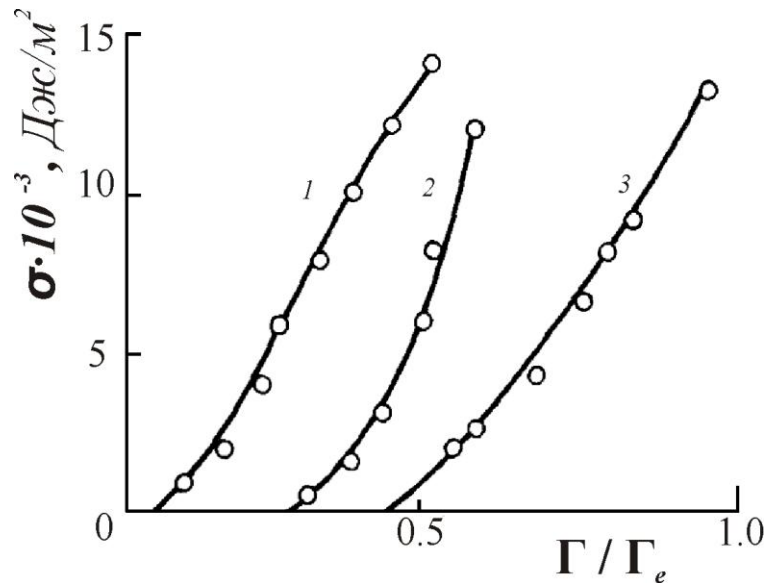


Рис. 2.14. График зависимости понижения поверхностного натяжения от концентрации 1 – олеата натрия, 2 – олеиновой кислоты, 3 – олеата серебра на поверхности воды [275]

Из всего вышеперечисленного следует, что для достижения одного и того же поверхностного давления в пленке (числитель параметра упругости) необходимая поверхностная плотность в случае растворимых сурфактантов оказывается в разы меньше, чем в системе с нерастворимыми примесями. Меньшее содержание молекул сурфактанта в поверхностной фазе означает лучшую сжимаемость адсорбированного слоя при одинаковом внешнем воздействии. Именно этим и объясняется различный вид зависимостей на рис. 2.13.

Из графика зависимости $\lg(r/R)$ от $\lg(\tilde{E})$ также видно, что зона с радиальным течением наблюдалась в экспериментах только при значениях $\tilde{E} < 1$. В отличие от многовихревого течения, которое продолжает существовать и при $\tilde{E} > 1$, что подтверждает график зависимости $\lg(k_\phi)$ от $\lg(\tilde{E})$ (рис. 2.15) и снимки структур течения, полученные при многократном увеличении (рис. 2.16). Для наглядности на графике приведены точки только для олеиновой кислоты.

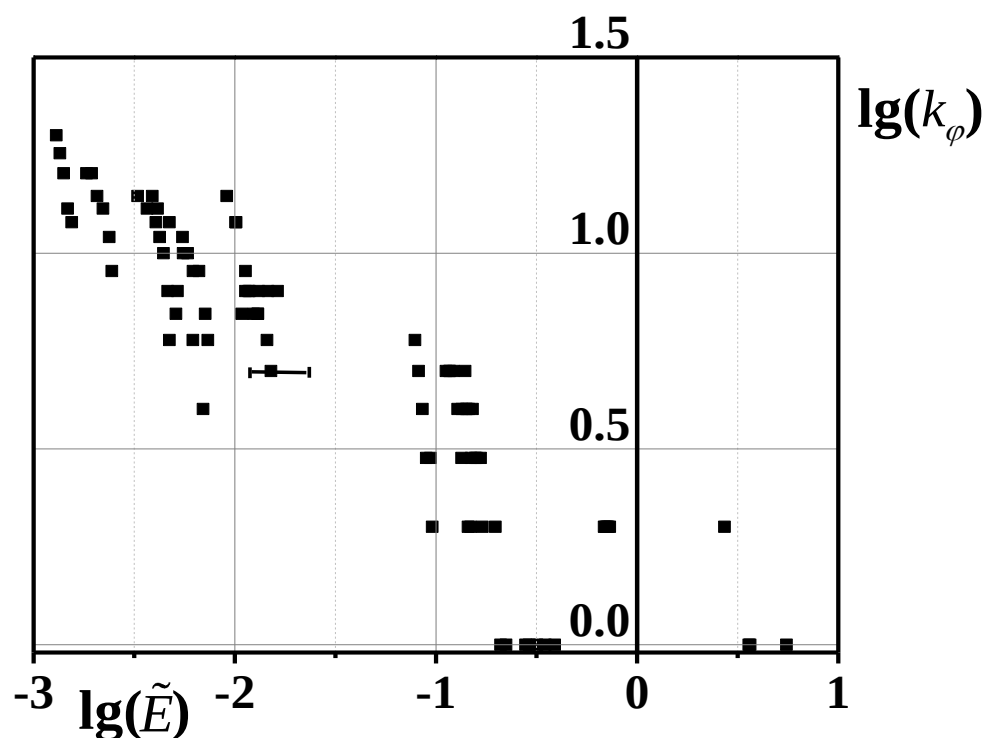


Рис. 2.15. Зависимость логарифма азимутального волнового числа от логарифма параметра упругости в присутствии на границе раздела олеиновой кислоты.

На графике (рис. 2.15) точки при $\tilde{E} > 1$ соответствуют ситуации, когда градиент поверхностного натяжения, создаваемый раствором этилового спирта, не способен преодолеть давления со стороны неоднородно распределенного слоя молекул ПАВ и оттеснить их от источника (рис. 2.16, *а, б*), при этом движение жидкости на поверхности не прекращалось, а вместо сложной структуры радиального и вихревого течения наблюдалось только вихревое. В случаях, когда параметр упругости принимал значения $\tilde{E} < 1$, концентрационно-капиллярное течение сжимало пленку сурфактанта и открывало зону для формирования радиального течения (рис. 2.16, *в, г*).

В ходе работы было отмечено, что представление результатов для азимутального волнового числа k_φ в виде графика зависимости от управляющего параметра $\tilde{E}$, не является информативным. Однако, из проведенных экспериментов можно сделать однозначный вывод о геометрической связи размера двух зон с различными структурами течения (рис. 2.17).

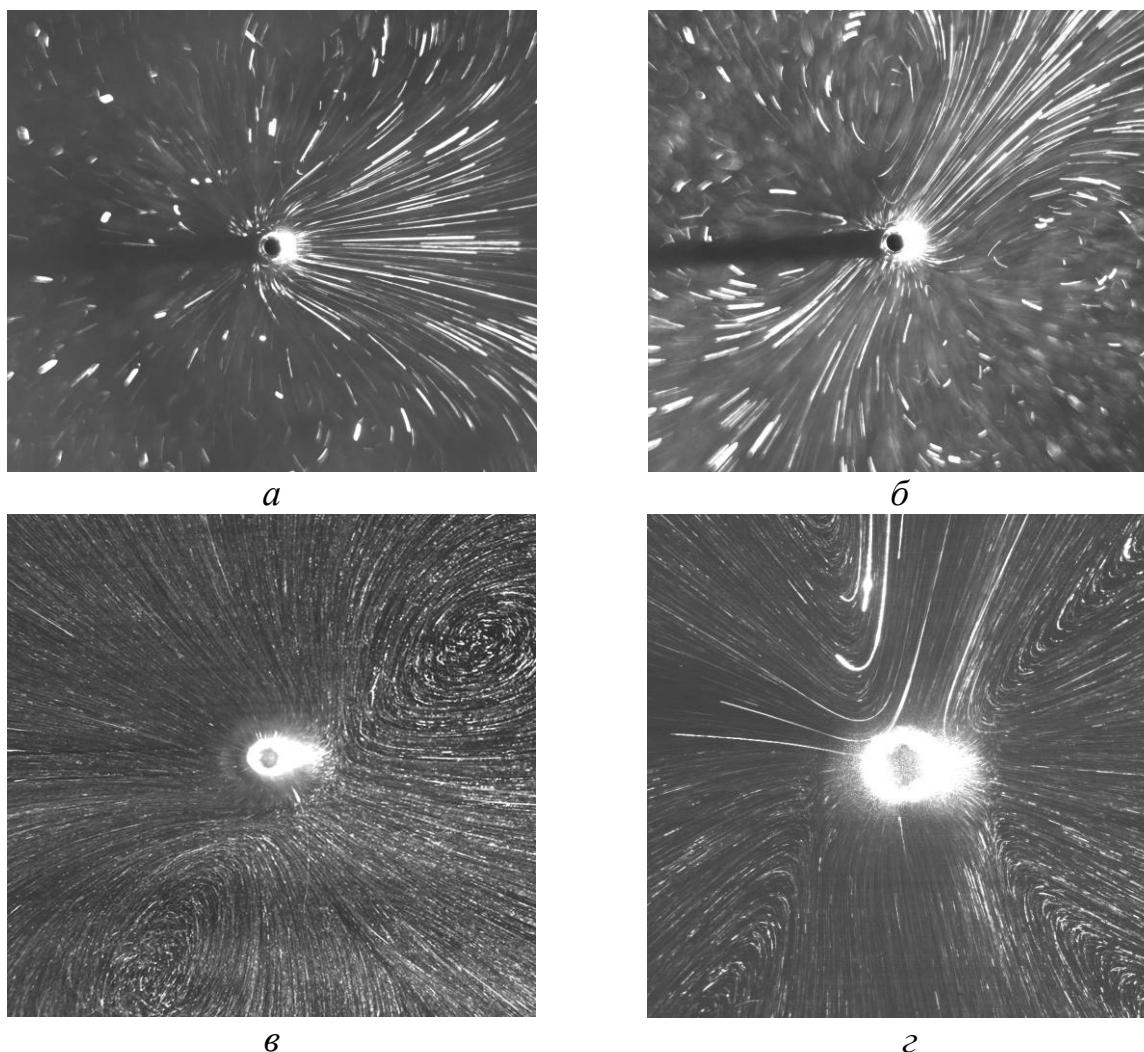


Рис. 2.16. Структура течения на границе раздела, содержащей адсорбированный слой молекул олеиновой кислоты при $\tilde{E}$ равном: (а) 2.72, (б) 3.65, (в) 0.76, (г) 0.697

Рассмотрев рис. 2.17, можно дать следующее объяснение: основное концентрационно-капиллярное течение, сжимая плёнку молекул олеиновой кислоты, образует на периферии кюветы область, в которой и организуется многовихревое течение. Площадь этой зоны можно определить как разницу размеров всей поверхности и области радиального течения: $\pi R^2 - \pi r^2$. Из трековых снимков поверхностного течения видно, что в данной зоне образуется парное число вихрей двух различных форм. В первом случае, когда размер зоны с радиальным течением еще достаточно мал, вихри принимают форму эллипса (рис. 2.17, а).

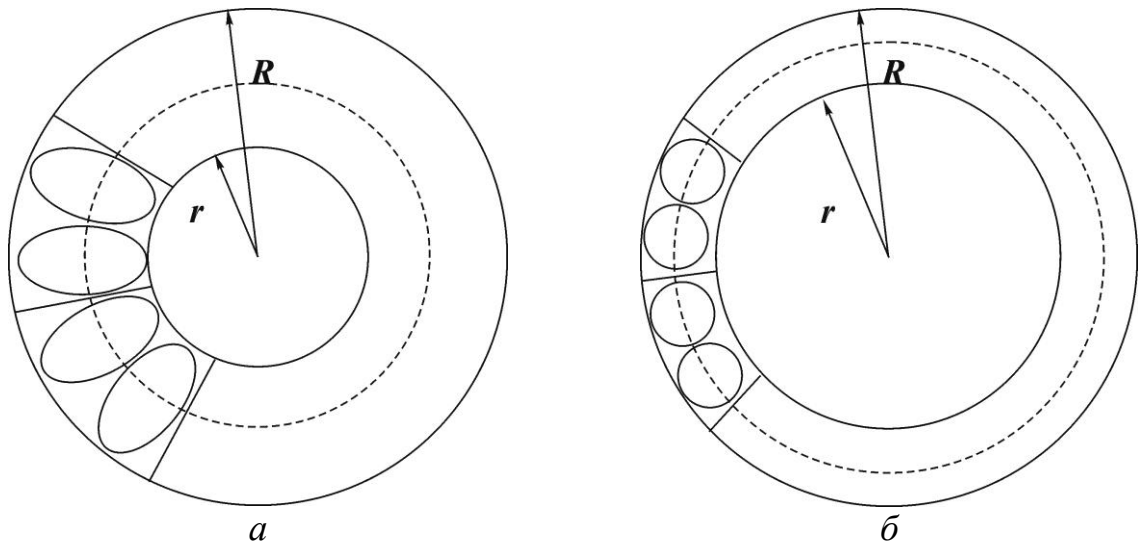


Рис. 2.17. Схемы расположения и формы вихрей на границе раздела

При этом поперечный размер одной пары примерно равен их продольному размеру, т.е. большая ось эллипса, описанного вокруг одного вихря, равна сумме двух малых осей. Центр такой пары лежит на расстоянии равном $(R + r) / 2$ от источника. Во втором случае, когда размер зоны с радиальным течением сравним с размером кюветы – R , образующиеся пары вихрей имеют поперечный размер больше, чем продольный. Форма отдельного вихря более круглая, а длина его большей оси стремится к малой (рис. 2.17, б).

Таким образом, из простых геометрических соображений можно записать выражение, которое бы давало однозначную связь между азимутальным волновым числом k_φ и относительным размером зоны с радиальным течением:

$$k_\varphi = n \cdot \frac{1 + \chi}{1 - \chi}, \quad (2.15)$$

где χ – это относительный размер зоны с радиальным течением r / R , а $1/2 < n < 1$ – коэффициент упаковки вихрей в указанной области.

Объективность такой оценки подтверждается совпадением экспериментальных точек для всех трех веществ с аппроксимирующей функцией на графике зависимости $k_\varphi(r / R)$ при $n = 1/2$ (рис. 2.18, 1') и при $n = 1$ (рис. 2.18, 2').

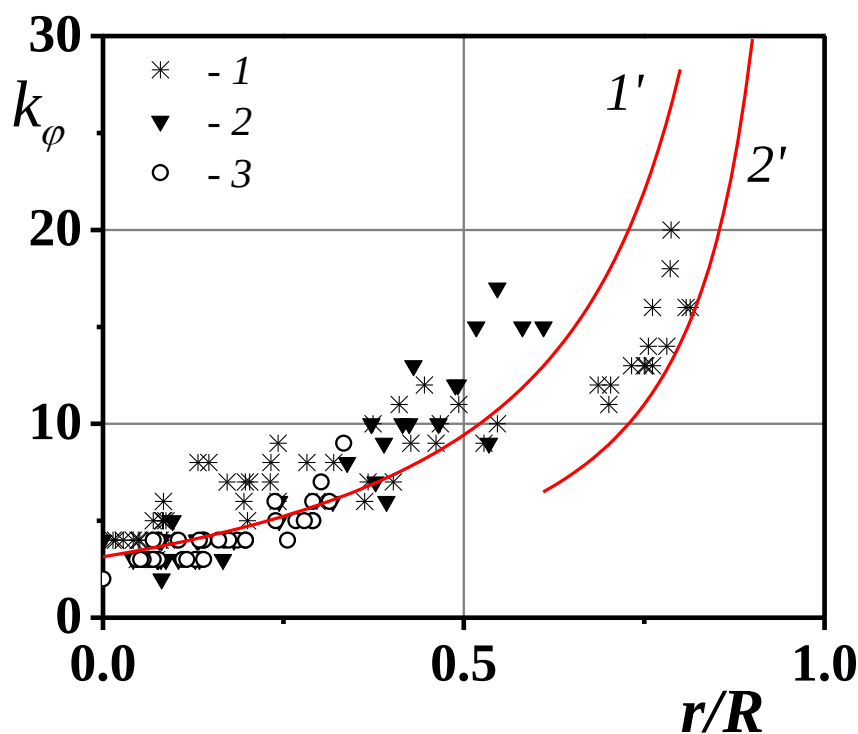


Рис. 2.18. Зависимость азимутального волнового числа k_ϕ от относительного размера зоны с радиальным течением r/R экспериментальные точки: 1 – олеиновая кислота, 2 – лаурат калия, 3 – ацетат калия; аппроксимация при n : 1' – 1/2, 2' – 1

В работах [273, 274] по изучению взаимодействия термокапиллярного течения от распределенного источника с поверхностной пленкой ПАВ в ячейке Хеле-Шоу было показано, что при определенных значениях параметра упругости $E = \Delta\sigma_\Gamma / \Delta\partial\sigma_T$ в системе формируется течение жидкости различной структуры (рис. 2.19 и рис. 2.20).

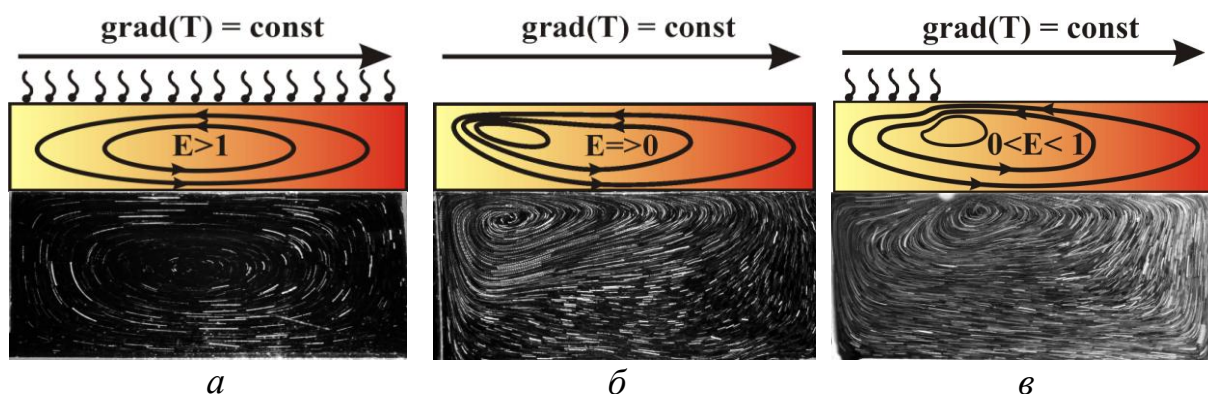


Рис. 2.19. Схемы и трековые снимки объемного течения, возникающего в случае взаимодействия термокапиллярного течения от распределенного источника с пленками ПАВ при: (а) $E > 1$, (б) $E \rightarrow 0$, (в) $0 < E < 1$ [274]

На рисунке также приведены поясняющие схемы. В случае большого значения концентрации примеси на границе раздела (при $E > 1$) свободная поверхность ведет себя как твердая слабodeформируемая пленка. При этом в объеме образуется конвективный вихрь, термогравитационной природы, обусловленный наличием градиента температуры вдоль верхней, практически неподвижной поверхности (рис. 2.19, а). В противоположном случае, когда граница раздела вода–воздух свободна от молекул сурфактанта, а $E \rightarrow 0$, течение в объеме несимметрично. Центр конвективного вала прижат к поверхности и смещен к более холодной стенке, что характерно для термокапиллярной конвекции (рис. 2.19, б). Максимум скорости при этом наблюдается вблизи свободной границы. Для нашей задачи наибольший интерес представляет случай, когда параметр упругости лежит в пределах $0 < E < 1$, тогда на поверхности формируются две различные зоны: зона свободная от примеси и зона, занимаемая сурфактантом (рис. 2.19, в). В первой зоне развивается интенсивная конвекция Марангони, тогда как в застойной области основное движение протекает под поверхностью в объемной фазе. На трековых снимках четко видна область, где линии тока, проходящие вдоль поверхности, при встрече с границей застойной зоны меняют свое направление, подныривая под нее, уходят в объем.

Работа по изучению взаимодействия термокапиллярного течения от точечного бестелесного источника тепла с поверхностной фазой молекул ПАВ в ячейке Хеле-Шоу, выполненная теми же авторами [273], была представлена на международной конференции IMA2014.

Данная работа по постановке более схожа с ситуацией, рассматриваемой в диссертации. На рис. 2.20 представлен трековый снимок объёмного течения, полученный с помощью лазерного ножа, и схема формирующихся двух симметричных конвективных валов.

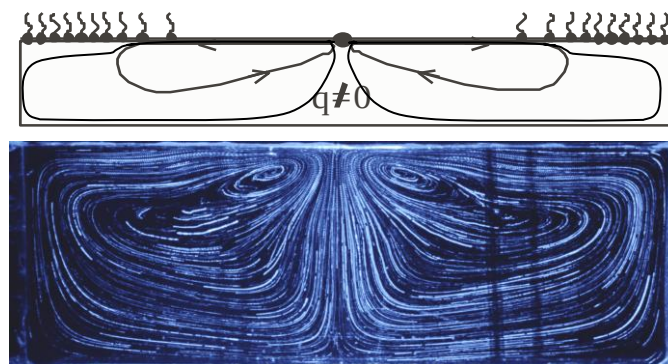


Рис. 2.20. Схема и трековый снимок объемного течения, возникающего при взаимодействии термокапиллярного течения от точечного источника с адсорбированными пленками ПАВ при $0 < E < 1$ [273]

Как и в предыдущей задаче, в случае, когда параметр упругости принимает значения в пределе от нуля до единицы, термокапиллярное течение сжимает пленку сурфактанта к периферии ячейки, открывая вблизи источника область свободную от молекул ПАВ. При этом на свободной границе раздела скорость жидкости достигает своего максимума, что свидетельствует о развитии на ней интенсивной конвекции Марангони. Часть поверхности, занятая пленкой, ограничивает свободное движение, поэтому поверхностное течение подныривает под застойную зону и формирует в объеме конвективные валы, центры которых прижаты к источнику.

Очевидно, что рассмотренные выше плоские тепловые задачи в 2D постановке являются упрощёнными вариантами более сложной задачи, представленной в диссертации, однако, они хорошо помогают понять процессы, протекающие на поверхности и в объеме жидкости. Подтверждением того, что в системе происходит перестройка течения при встрече основного конвективного потока с пленкой поверхностно-активной примеси, служат картины концентрационно-капиллярного течения, подобные снимку, представленному на рис. 2.21. Данный трековый снимок был получен наклоном лазерного ножа, что позволяло создать клиновидный зазор между плоскостью ножа и поверхностью жидкости. В этом случае одна часть снимка отражает структуру течения на поверхности (правая сторона снимка), вторая – непосредственно под ней (левая сторона снимка).

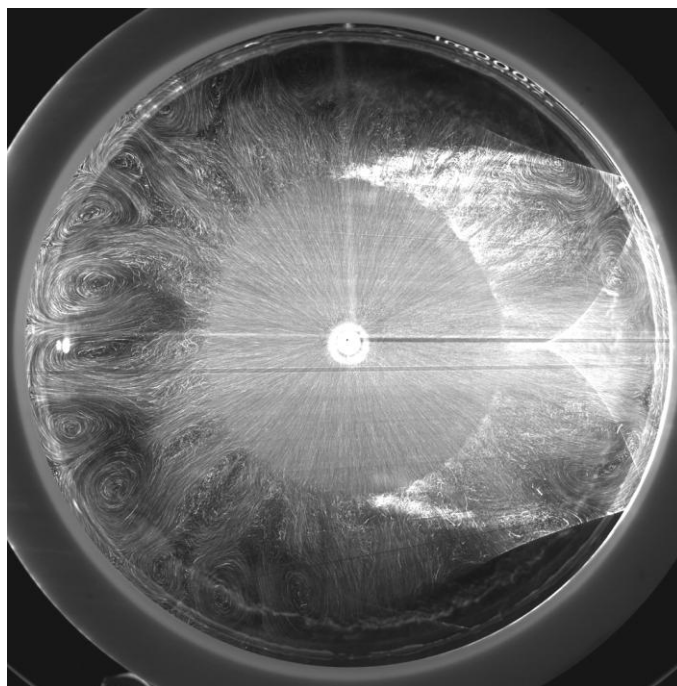


Рис. 2.20. Трековый снимок поверхностного (правая часть снимка) и объемного (левая часть снимка) течения, полученный при создании клиновидного зазора между лазерным лучом и поверхностью

Из правой части снимка видно, что граница, образующаяся при встрече радиального течения со сжатой пленкой сурфактанта на поверхности, представляет собой четкую линию, в то время как левая часть иллюстрирует более размытую границу, четкая линия сменяется зоной конечной ширины. Хорошо видны отличия и в структуре течения в переходной зоне от радиального к вихревому течению. В приповерхностной области осесимметричное радиальное течение, подныривая под пленку, формирует азимутальную неоднородность в виде струй, каждая из которых является источником образования двух вихрей (левая часть снимка). Эта же область на правой части снимка не имеет такой четкой лучевой структуры, а представляет собой зону треков, не создающих определенной картины течения. Однако, на периферии кюветы, как и слева, легко читается зона многовихревого течения. Таким образом, можно сделать вывод, что течение на поверхности и непосредственно под ней, имея схожую структуру, одновременно обладает и существенными отличиями.

Существование наблюдаемых эффектов требует более детального исследования как поверхностного, так и объемного течений, поэтому для более глубокого понимания процесса образования вихревой структуры, определения вклада объемного течения и взаимодействия его с поверхностью в работе, были проведены дополнительные исследования концентрационно-капиллярного течения с некоторой модификацией экспериментальной установки.

В первом дополнительном опыте в подготовленную кювету, заполненную водой, помещался кольцевой барьер меньшего радиуса с высотой стенок, чуть ниже уровня жидкости в основных экспериментах (рис. 2.21). После очистки поверхности по стандартной методике уровень жидкости в кювете понижался таким образом, чтобы зазор между свободной границей жидкости и верхней кромкой вкладыша составлял порядка 1 мм.

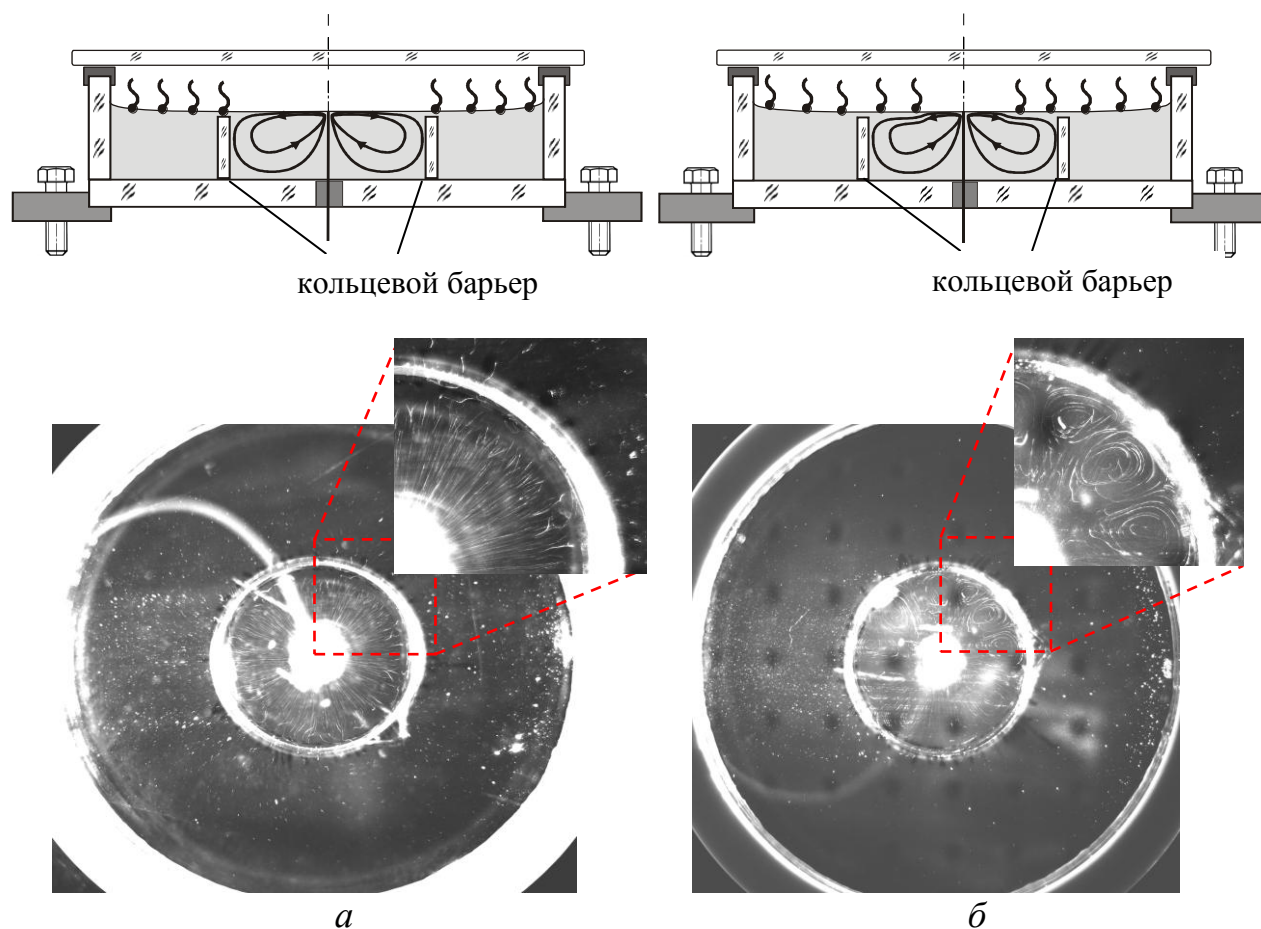


Рис. 2.21. Трековые снимки поверхностного течения, полученные при разделении объемной фазы

Используемый барьер позволял разделить объемы жидкости под радиальной частью течения и зоной пленки адсорбированного сурфактанта, не препятствуя при этом свободному движению на всей поверхности. После подготовки системы к работе на очищенную границу раздела наносилась олеиновая кислота с поверхностной концентрацией, позволяющей создать радиальную зону с размером равным радиусу внутреннего кольцевого вкладыша (рис. 2.21, *а*). Из рисунка видно, что отсутствие объемной части течения под зоной, занятой молекулами ПАВ, приводит к невозможности формирования вихревой структуры как в объеме, так и на поверхности. Уменьшение размеров зоны с радиальным течением путем добавления небольшого количества сурфактанта или уменьшением интенсивности подачи раствора спирта позволяет перенести расположение границы между зонами внутрь дополнительного вкладыша. При этом под частью поверхностью, занятой молекулами ПАВ, расположенной в пределах кольцевого вкладыша, возникает вихревое течение, увлекающее за собой поверхность (рис. 2.21, *б*). За пределами вкладыша, где объемное течение отсутствует, вихревое течение также не формируется, несмотря на наличие общей поверхности.

Во втором дополнительном эксперименте была реализована обратная ситуация. Кольцевой барьер подводился со стороны газовой фазы, касаясь поверхности жидкости (рис. 2.22). Такое расположение вкладыша позволяет разделить поверхность на две коаксиальные, не сообщающиеся между собой зоны при сохранении общего объема жидкости. На внешнюю поверхность наносилось некоторое количество олеиновой кислоты, в то время как внутренняя поверхность оставалась свободной от сурфактанта. В такой ситуации барьер фактически навязывает положение границы разделяющей зоны с различным типом течения. Характерные структуры поверхностного течения, наблюдаемые в эксперименте, представлены на рис. 2.22.

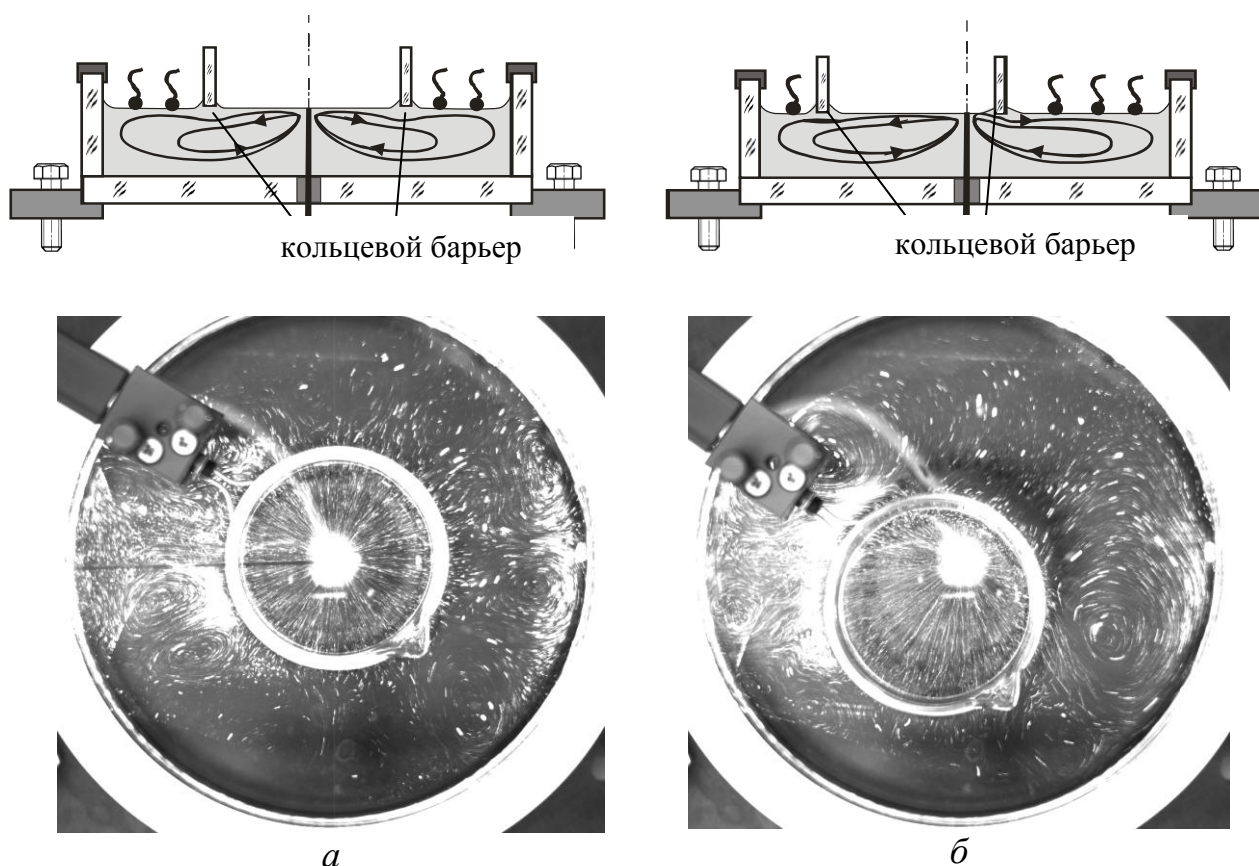


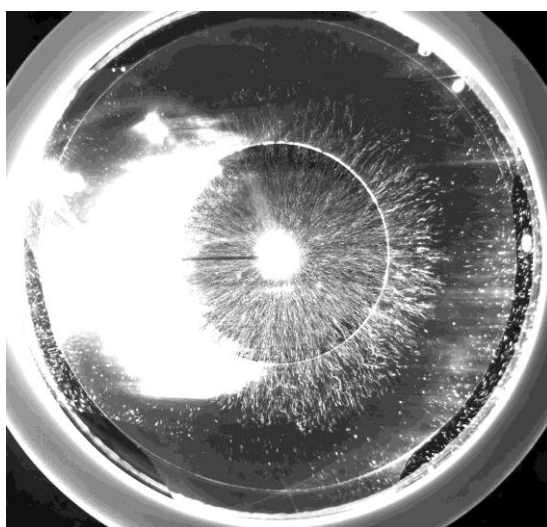
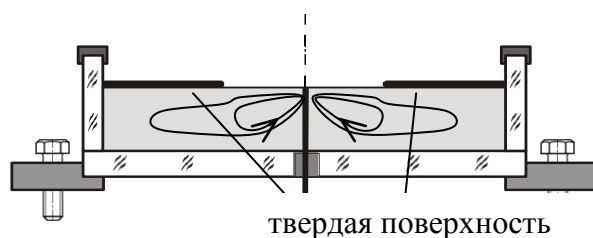
Рис. 2.22. Трековые снимки поверхностного течения, полученные при разделении поверхностной фазы

Из снимков видно, что наличие объемного течения под зоной, занятой ПАВ, приводит к формированию вихревого течения как в объеме, так и на поверхности. При этом внутри вкладыша наблюдается радиальное течение, которое остается устойчивым даже при существенном нарушении коаксиальности расположения барьера (рис. 2.22, б). Последние манипуляции оказывают существенное влияние на структуру вихревого течения на поверхности, занятой сурфактантом. В области с бóльшей площадью наблюдается два больших вихря, в то время как в противоположной зоне количество вихрей растет, а их размер уменьшается, при этом общее количество вихрей для этих двух случаев остается неизменным. Последнее говорит об однозначной связи размера и числа вихрей с площадью поверхности, на которой они формируются.

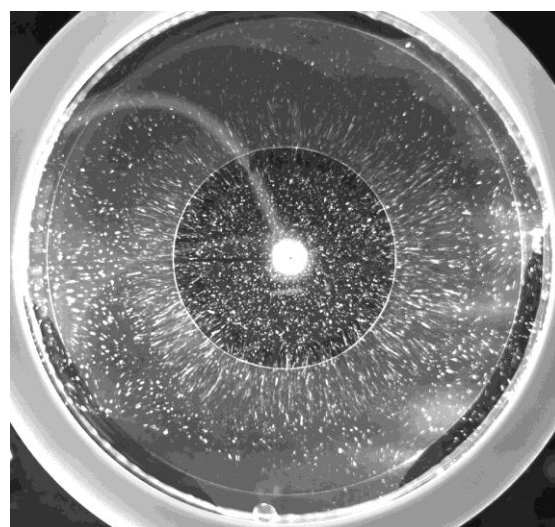
Рассмотренные эксперименты показывают, что формирование многовихревого течения связано с неустойчивостью радиального течения, распространяющегося под поверхность зоны, занятой ПАВ. Причем

важную роль при этом играет подвижность поверхностной фазы. Чтобы проиллюстрировать это предположение, был проведен третий дополнительный эксперимент, схема экспериментальной установки которого приведена на рис. 2.23. На очищенную поверхность воды помещалась тонкая прозрачная пленка в форме кольца, в центре которого располагался источник. Видно, что радиальное течение от источника, достигая границы твердой пленки, подныривает под нее и уходит в объем, сохраняя осевую симметрию (рис. 2.23, *а*). Радиальная структура течения под неподвижной поверхностью сохраняется и при дальнейшем движении жидкости в объеме (рис. 2.23, *б*).

Анализ приведенных результатов дополнительных экспериментов позволяет предложить следующий механизм формирования наблюдаемой структуры течения. В начале эксперимента поступление на поверхность воды раствора спирта приводит к появлению радиального градиента поверхностного натяжения.



а



б

Рис. 2.23. Трековые снимки (*а*) приповерхностного течения и (*б*) объемного течения (на глубине порядка 5 мм.) при наличии на границе раздела твердой пленки

Формирующееся в результате концентрационно-капиллярное течение перераспределяет молекулы ПАВ, что приводит к появлению встречного градиента поверхностного натяжения, обусловленного зависимостью последнего от поверхностной концентрации сурфактанта. Если в результате два встречных тангенциальных напряжения уравновесят друг друга, то движение на поверхности остановится. Именно такая ситуация наблюдается в экспериментах при больших концентрациях любого из трех ПАВ: поверхностного течения не возникает ($\tilde{E} > 1$). Увеличение концентрации этилового спирта или уменьшение поверхностной концентрации сурфактанта позволяет уменьшить величину параметра упругости до значений $\tilde{E} < 1$, что соответствует условиям возникновения радиального течения. Формирующееся течение оттесняет молекулы сурфактанта на периферию кюветы, повышая тем самым его концентрацию в плёнке и, следовательно, увеличивая величину встречного касательного напряжения, обусловленного неоднородным распределением молекул ПАВ. С другой стороны, по мере удаления от источника концентрация этилового спирта падает, что ослабляет воздействие на пленку со стороны концентрационно-капиллярного течения. На некотором расстоянии от источника касательные напряжения вновь уравниваются друг друга, определяя тем самым положение границы между двумя областями. В результате на межфазной поверхности формируются две зоны с различными граничными условиями. В центре расположена зона радиального течения с поверхностью, свободной от молекул сурфактанта. Здесь на свободной поверхности скорость движения жидкости максимальна. На периферии существует зона, в пределах которой дальнейшее сжатие пленки становится невозможным, т.е. радиальная скорость на поверхности равна нулю. Вязкие напряжения со стороны сжатой границы раздела приводят к быстрой диссипации кинетической энергии концентрационно-капиллярного течения. При этом радиальное течение оказывается неустойчивым.

Причина перестройки течения обусловлена тем, что, в отличие от действительно твердой поверхности, пленка сурфактанта неподвижна только по отношению к движениям жидкости, приводящим к ее сжатию. В рассматриваемой в работе геометрии – это дивергентное, радиальное течение. С другой стороны пленка сурфактанта не оказывает сопротивления вихревому (с осью вихря, перпендикулярной поверхности раздела) движению, которое не приводит к перераспределению молекул сурфактанта на поверхности. Таким образом, в пределах зоны, занятой молекулами ПАВ, существует достаточно непривычное для классической гидродинамики граничное условие для касательной компоненты скорости. Для чисто дивергентных (потенциальных) течений, для которых вихревая компонента скорости равна нулю, на границе выполняется условие прилипания. В противном случае, когда течение имеет только вихревую составляющую, должно ставиться условие проскальзывания. Если же течение имеет обе, и потенциальную и вихревую, составляющие, то они будут находиться в различных, с энергетической точки зрения, условиях. Действительно, за счет вязкого взаимодействия с неподвижной границей будет происходить значительная диссипация кинетической энергии дивергентной части течения, что приводит к ее быстрому затуханию. Вихревая же часть течения будет существовать как в объеме, так и на поверхности жидкости, не испытывая существенного влияния со стороны поверхностной фазы. Более того, кинетическая энергия движущегося потока будет перераспределяться от потенциальной части, как наименее энергетически выгодной, к вихревой составляющей, ведя к перестройке всего течения под застойной зоной. В рассматриваемой в работе ситуации концентрационно-капиллярное течение, вызванное наличием сосредоточенного источника, попадая под зону, занятую ПАВ, имеет только дивергентную составляющую. Случайно возникающие вихревые возмущения усиливаются в силу вышеуказанной асимметрии граничного условия для касательной скорости на поверхности, что, в

конечном итоге, приводит к потере устойчивости потенциального течения и формированию вторичного течения с вихревой структурой.

Дополнительным доказательством правильности описанного механизма формирования поверхностного течения в задачах о взаимодействии капиллярного течения Марангони с адсорбированными пленками ПАВ служит еще один дополнительный эксперимент, в котором с целью исключения возникновения концентрационно-капиллярного течения на границу раздела из иглы подавалась чистая вода. На рис. 2.24 приведены трековые снимки поверхностных течений, наблюдаемых в случае, когда поверхность воды была очищена (рис. 2.24, *а*), и, когда содержала адсорбированный слой молекул олеиновой кислоты (рис. 2.24, *б*). Из рис. 2.24, *а* видно, что даже в отсутствии этилового спирта в жидкости, подаваемой из иглы, в случае чистой поверхности на границе раздела формируется растекающиеся от центра радиальное течение, площадь которого гораздо меньше площади данной области, формирующейся при подаче из иглы раствора спирта при том же расходе q (рис. 2.4, *б*). При этом вихревая структура течения на границе раздела отсутствует. Добавление молекул ПАВ в систему приводит к перестройке структуры и образованию течения, состоящего только из вихрей. Изменение расхода подаваемой через иглу воды ведет к росту количества вихрей, однако, радиальной части течения при этом не возникает (рис. 2.24, *б*).

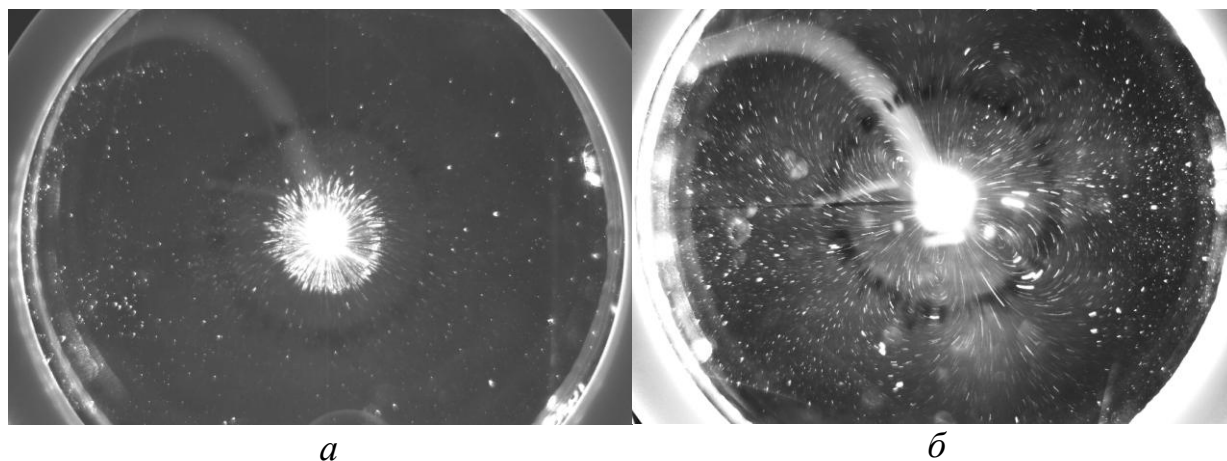


Рис. 2.24. Структура течения на чистой (*а*) и содержащей слой молекул сурфактанта (*б*) границе раздела в случае подачи чистой воды из источника

Объяснение можно дать следующее. При любом значении параметра упругости формирующееся вокруг иглы дивергентное течение оказывается энергетически наименее выгодным, так как вынуждено совершать работу по сжатию пленки сурфактанта. При наличии этилового спирта, градиент поверхностного натяжения, вызванный неоднородным в радиальном направлении распределением его молекул, навязывает выделенное направление для формирующегося движения. В случае чистой воды такое выделенное направление отсутствует, и дивергентное течение становится неустойчивым, уступая место вихревому, как наиболее выгодному с энергетической точки зрения. Таким образом, источник, не содержащий поверхностно-активного вещества, не может раздвинуть молекулы сурфактанта и создать на поверхности участок радиального течения, поскольку такое течение, в данном случае, заведомо неустойчиво.

На основе накопленного опыта работы с различными сурфактантами, детального понимания природы образования поверхностного слоя, обмена молекулами между поверхностной и объемной фазами, механизмов понижения поверхностного натяжения, структуры и устойчивости капиллярного течения можно по-новому взглянуть на некоторые задачи, описанные во введении к данной главе. Особый интерес представляют экспериментальные работы других авторов по постановке схожие с рассмотренной нами задачей (концентрационно–капиллярная конвекция от точечного источника на поверхности жидкости).

Как уже было отмечено во введении к данной главе в работе А.Ф. Пшеничникова и С.С. Яценко [258], авторами были получены труднообъяснимые в рамках классической теории результаты. Было обнаружено сложное многовихревое течение на поверхности даже при максимально возможном массопотоке ПАВ. Радиального течения не наблюдалось вовсе. Сравнивая картины течения, полученные в ходе выполнения экспериментальной работы, с картинами течения, приведенными

в [258], можно не только определить степень загрязненности поверхности, но и дать объяснения, полученных результатов.

В реальном лабораторном эксперименте наличие сурфактанта на поверхности раздела может быть результатом содержания неконтролируемых примесей либо попадать в исследуемую жидкость вследствие некачественной подготовки экспериментальной установки, а также неправильного использования материалов. Одной из основных причин загрязняющей поверхность, по нашему мнению, стала неконтролируемая примесь, вносимая в систему вместе с визуализирующими частицами. При производстве алюминиевой пудры, используемой авторами в эксперименте, для разрыхления применяют стеариновую кислоту, которая представляет собой нерастворимый в воде, но частично растворимый в этиловом спирте ПАВ. Очевидно, что авторами первых работ данный факт не был учтен, и частицы не подвергались какой либо специальной обработке. Пудра, находящаяся в воде, заполняющей искомый объем, служила источником нерастворимого ПАВ, который адсорбируясь на границе раздела, вносил свой вклад в процесс формирования многовихревого течения. Структура такого течения в точности совпадает с характерными картинками, полученными в ходе работы. Кроме наличия стеариновой кислоты на визуализирующих частицах сама поверхность алюминиевой пудры так же является источником загрязнения. В ходе процесса окисления на поверхности алюминия образуются мелкие поры, которые неизбежно ведут к адсорбции дополнительных примесей, а они в свою очередь влияют на поверхностное натяжение, а значит и на структуру концентрационно-капиллярного течения.

Опираясь на результаты, полученные в ходе экспериментальной работы и сравнение их с работой [263], можно сделать вывод, что ещё одной причиной загрязнения границы раздела является степень чистоты базовой жидкости (воды). Использование хорошо очищенной воды, а так же дополнительное очищение ее поверхности барьерным методом в нашем

случае, позволило получить достаточно чистую границу раздела свободную от адсорбирующихся частиц и возможность наблюдать осесимметричное радиальное течение в отсутствии молекул случайных примесей.

Аналогично работе А.Ф. Пшеничникова и С.С. Яценко можно провести более детальный анализ результатов, полученных группой исследователей под руководством Д.Г. Сьючи [264–266]. Устойчивость конвективного течения на границе раздела, созданного путем подачи слабого раствора этилового спирта через тонкий капилляр, наблюдаемая в нашей работе, является ещё одним из доказательств того, что данное вещество, полностью растворяясь в воде, не создает адсорбирующихся пленок на поверхности и не вносит вклад в загрязнение поверхности. Поэтому в экспериментах, проведенных группой исследователей под руководством Д.Г. Сьючи, границы капиллярного фронта, за которой они вели наблюдения в проходящем свете, попросту нет, как и в случае с метанолом, ацетоном, диоксаном, этиленгликолем и уксусной кислотой. Другие же вещества – предельно растворимые в воде (более высшие спирты) с ростом числа атомов углерода в молекуле, давали четкую границу капиллярного фронта. Положение последней зависело как от скорости подачи ПАВ, так и от времени наблюдения. Используя проходящий свет для визуализации течения, авторам удалось избежать неконтролируемого загрязнения системы, вносимого визуализирующими частицами, однако, структура течения все же менялась со временем. Сопоставляя характерные структуры течения, полученные при увеличении поверхностной плотности ПАВ, описанные в диссертации, с картинами течения работ Д.Г. Сьючи, можно сделать следующие выводы. В случае использования предельно растворимых веществ, в качестве источника ПАВ, в системе происходило постепенное накопление данного вещества сначала в объеме, а после достижения критического значения, и на поверхности воды. На первом этапе расстояние от центра источника до границы фронта растет со временем, но после насыщения объема молекулами сурфактанта начинается процесс адсорбции

их на поверхность и образование пленки, площадь которой увеличивается, а радиус фронта при этом уменьшается и сжимается к центру кюветы. Таким образом, используемые в экспериментах вещества одновременно выступают в роли основного источника концентрационно-капиллярного течения и накапливаемой со временем примеси, препятствующей формированию радиального осесимметричного течения, заполняющего всю свободную поверхность.

Работа М. Роше [267] является еще одним доказательством выводов, приведенных выше. Как уже было отмечено во введении к данной главе, авторами данной работы в качестве визуализирующего материала были использованы капельки оливково масла, представляющего собой сложную многокомпонентную жидкость. При выполнении эксперимента оливковое масло, попадая в исследуемый объем, со временем адсорбируется на поверхности, формируя пленку сурфактанта неизвестной концентрации. Дальнейшее состояние и поведение системы аналогично системам, описанным нами. Формирование и образование масляной пленки приводит к формированию сложного вторичного многовихревого течения, занимающего часть свободной поверхности, растущей со временем. Данное явление объясняет уменьшение радиуса прозрачной зоны после достижения им критического максимального значения.

Результаты, описанные в работах [268–269], показывают возможность формирования пленок сурфактанта, влияющих также на структуру поверхностного течения жидкого галлия или силиконового масла, поверхность которых традиционно считается свободной от любых примесей. Результаты, полученные группой японских исследователей [276], при изучении жидких мостиков из силиконового масла показали, что растворение вещества антисмачивающего покрытия, применявшегося в экспериментах, приводит к результатам, существенно отличающимся от случая, когда для предотвращения смачивания применялся инертный и нерастворимый слой тефлона [277]. Еще одним примером таких задач может служить процесс

производства полупроводниковых материалов. При выращивании монокристаллов таких материалов из расплавов (например, методами расплавленной зоны или Чохральского) более поверхностно-активные компоненты могут формировать адсорбированные пленки, способные менять интенсивность и структуру термокапиллярного течения. Поскольку конвекция является основным механизмом тепло и массо переноса в таких системах, то это должно существенным образом влиять на структуру фронта кристаллизации и, следовательно, на качество выращиваемого кристалла. Неустойчивость фронта кристаллизации была обнаружена при выращивании кристаллов $Sn - Bi$ [278], $In - Ga - Sb$ [279], $Ge - Si$ [280]. Причем структура фронта кристаллизации существенно зависела от содержания более поверхностно-активной примеси. Другой интересный пример связан с процессом выращивания кристалла германия модифицированным методом расплавленной зоны [281]. Авторы обнаружили, что по периметру поликристалла, постепенно опускающегося в зону расплава, наблюдается рост острых выступов, периодически расположенных в азимутальном направлении. Поскольку эти образования не плавятся при температуре плавления германия, то дальнейшее опускание исходного поликристалла приводит к их касанию с индуктором нагревателя и, следовательно, к вынужденной остановке технологического процесса. Механизм появления описанной неустойчивости фронта расплава может быть связан с наличием неучтенной поверхностно-активной примеси, в качестве которой выступает оксид германия GeO_2 . Поверхностное натяжение последнего вблизи температуры плавления составляет 250 дин/см [282], в то время как поверхностное натяжение расплава германия 680 дин/см [283]. Обзор литературы показывает, что примесь оксида германия присутствует в расплаве даже в случае очень чистых образцов [284]. Развитие вторичного многовихревого течения должно приводить к накоплению оксида германия в застойных зонах на границе соседних вихрей, расположенных вдоль края плавящегося поликристалла. Учитывая большую температуру плавления

оксида германия (1116 °С [285]) по сравнению с германием (960 °С [283]), можно предположить образование в этих местах острых локальных выступов, растущих по мере плавления поликристаллического стержня.

Заключение к Главе 2

В работе экспериментально изучена структура концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности. Показано, что радиальное осесимметричное течение, предсказываемое рядом теоретических работ, существует 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, на периферии.

Проведено систематическое экспериментальное исследование задачи об устойчивости и структуре концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности, содержащей адсорбированный слой молекул ПАВ: растворимые и нерастворимые сурфактанты. Показано, что, в случае нерастворимого ПАВ (олеиновой кислоты), структура течения стационарна во времени. В случаи растворимых сурфактантов большую роль играют процессы адсорбции/десорбции. Причем основную роль в массопереносе ПАВ между объемной и поверхностной фазами играет динамическая адсорбция, обусловленная существованием конвективного массопереноса молекул из объемной в приповерхностную область, а не кинетическая, измеряемая в равновесных условиях. Наличие ускоренного массообмена приводит систему к равновесному состоянию гораздо быстрее.

В работе был предложен физический механизм наблюдаемой неустойчивости, который заключается в несимметрии граничных условий для потенциальной и вихревой составляющей скорости на поверхности, занятой ПАВ. Предложен новый безразмерный параметр, который позволил описать экспериментальные результаты для всех выбранных в работе веществ. Показано, что азимутальное волновое число, описывающее вихревую структуру течения, при заданном значении управляющих

параметров не зависит от типа ПАВ и однозначно определяется размером области с радиальным течением простым геометрическим соотношением.

Проведен анализ некоторых экспериментальных работ в аналогичной постановке.

Глава 3

РАЗРАБОТКА НОВОГО НЕИНВАЗИВНОГО МЕТОДА СБОРА ЛЁГОЧНОГО СУРФАКТАНТА И ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ СУРФАКТАНТНОЙ СИСТЕМЫ ЛЕГКИХ ЧЕЛОВЕКА

3.1 Обзор литературы по методам сбора и изучению поверхностно-активных свойств легочного ПАВ

Динамические и равновесные свойства тонких слоев между двумя жидкостями, например, адсорбция, поверхностное натяжение, вязкость и упругость, в первую очередь определяется составом соответствующих приграничных слоев. Этот состав, в свою очередь, может существенно отличаться от характерного для объемных фаз, если эти вещества, представляют особые амфифильные структуры – поверхностно-активные вещества, которые присутствуют в одной или обеих смежных жидкостях. Биологические жидкости человека включают в себя множество ПАВ с низким и высоким молекулярным весом. Организм человека содержит границы раздела огромных площадей. Физико-химические и биохимические процессы, происходящие на этих границах чрезвычайно важны для жизнедеятельности организма в целом, а их поверхностные свойства могут отражать особенности возраста и пола, здоровья и болезни человека.

Работа М. Polfinyi 1911, вероятно, одна из самых ранних, посвященная исследованию поверхностного натяжения биологических жидкостей человека, в которой проводилось изучение спинномозговой жидкости. В работе О. Ktinzel 1941 года впервые были опубликованы систематические исследования поверхностного натяжения сыворотки крови и спинномозговой жидкости. Работы [286 287, 288] содержат результаты исследования поверхностного натяжения крови, спинномозговой и амниотической жидкости, желудочного сока, слюны, выдыхаемого конденсата воздуха и

других биологических жидкостей человека. Тем не менее, эти биожидкости не до конца изучены, а, используемые, методы исследования часто не достаточно надежны.

В состав биологических жидкостей (кровь, лимфа, моча, спинномозговая жидкость, желудочный сок, желчь, легочный сурфактант и т.д.) входит множество низко- и высокомолекулярных веществ (белки, углеводы, липиды, электролиты). Эти вещества способны адсорбироваться на жидких границах раздела фаз (биологическая жидкость – воздух), изменять поверхностное и межфазное натяжение жидкостей и таким образом влиять на процессы переноса вещества и энергии через биологические мембраны [289, 290, 291, 292]. Последнее позволяет предположить, что любое как количественное, так и качественное изменение ПАВ в биожидкостях при различных заболеваниях отражается и на величине их поверхностного натяжения. Таким образом, изучение поверхностно-активных свойств биологических жидкостей позволяет получить интегральную информацию о динамике заболевания, облегчить диагностику и контроль эффективности лечения, выбор тактики лечения и препаратов для конкретного клинического случая [289–292].

Для «чистых» жидкостей (вода и др.) σ с течением времени не меняется, то есть динамическое ПН, измеряемое в течение некоторого времени, и статическое ПН (равновесное – приведенное к бесконечному времени) совпадают. В отношении биологических жидкостей динамическое и статическое ПН существенно отличаются, поскольку в этих жидкостях происходят биохимические и другие процессы, влияющие на содержание и соотношения между ПАВ. Таким образом, можно сделать вывод, что в медицине определяющую роль играет изменение ПН во времени.

Обзор литературы показал, что в основном для исследования ПН биожидкостей используется метод максимального давления в пузырьке или же метод отрыва кольца Дю-Нуи. Динамическая межфазная тензиометрия на сегодняшний день является достаточно новым методом исследования поверхностных явлений, происходящих в биологических жидкостях

организма. В качестве вещества для исследования используют легкодоступный для сбора материал – сыворотка крови, которая содержит практически все известные биомаркеры различных заболеваний. [293]. Выявлены изменения ПН при многих нефрологических, неврологических, онкологических и других заболеваниях. В работе [294] проведено исследование сыворотки крови трех групп больных язвой методом МДП, получены временные зависимости ПН, равновесное ПН, предложены различные тактики лечения в зависимости от степени заболевания.

Проводилось исследование мочи и ротовой жидкости здоровых людей разного пола и возраста [295, 296, 297, 298]. Показан характер возрастных и половых изменений тензиометрических показателей. В качестве одной из причин может выступать качественные и количественные особенности белкового состава ротовой жидкости. Именно белки являются наиболее мощными поверхностно-активными компонентами различных биожидкостей. Нельзя исключить и влияния неорганических составляющих, состав и концентрация которых также подвержены возрастным изменениям. Также отмечается различие полученных результатов оценки содержания белка в слюне с данными, полученными другими авторами при исследовании сыворотки крови и мочи.

В одной из ветвей медицинской науки – пульмонологии, главным образом в неонатологии (раздел педиатрии, посвященный особенностям физиологии и болезням новорожденных), систематически используется поверхностная тензиометрия для изучения свойств легочного сурфактанта. Именно в данной области, был достигнут значительный прогресс в лечении заболеваний, вызванных изменениями поверхностно-активных свойств в системе легочного сурфактанта [299, 300]. Поверхность легкого, имеющего обширную площадь (около 90 м^2), покрыта тонким слоем жидкости, содержащей вырабатываемый организмом легочный сурфактант (ЛС) – сложный по составу природный комплекс фосфолипидов и специфических сурфактант-ассоциированных белков. ЛС выполняет множество важных

функций, среди которых можно выделить защитную, связанную с антибактериальной и иммунологической защитой легких; обеспечивает защиту стенок легкого от экссудата, а также противоотечную и антифибротическую функции. Непрерывно функционирующие процессы бронхиальной и альвеолярной секреции и транссудации формируют слизистый покров дыхательных путей, который необходим для удаления ингалированных частиц, бактерий, продуктов метаболизма, а также является защитой слизистой оболочки от повреждений, связанных с колебаниями температуры и влажностью воздуха [301]. Закономерно, что нарушение выведения бронхолегочного содержимого является одним из основных патогенетических факторов болезней органов дыхания [302]. Кроме того, ЛС участвует в транспорте газа, в частности кислорода, через аэрогематический барьер, способствует его растворению во время диффузии в капилляры, улучшает циркуляцию крови в легких [286]. Активность легочного сурфактанта выше, чем характерные значения для других ПАВ, присутствующих в организме. Пожалуй, самой главной функцией ЛС является антиателектатическая, заключающаяся в способности ЛС динамически менять σ на поверхности альвеол в процессе дыхания. В частности, существенное понижение ПН, вплоть до нуля, на фазе выдоха препятствует схлопыванию (коллапсу) альвеол благодаря уменьшению вклада капиллярного давления. Меньшее поверхностное натяжение также уменьшает разность давлений, требуемую для наполнения легких воздухом, что снижает усилия организма при дыхании. Благодаря способности сурфактанта менять давление в альвеоле в зависимости от ее размера достигается равномерное растяжение и сжатие легкого в процессе дыхания.

Не менее значимой функцией легочной жидкости является выведение различного рода патогенного субстрата из легочной системы путем диспергирования и переноса частиц бронхоальвеолярного содержимого с потоком воздуха при формировании аэрозоля. В процессе выдоха частицы аэрозоля, находящиеся в дыхательных путях в условиях пересыщения

водного пара, в результате конденсации обводняются, и формируется крупнодисперсный конденсационный аэрозоль, содержащий ЛС. Очевидно, что содержимое аэрозоля у больных с патологией бронхолегочной системы зависит прежде всего от свойств легочной жидкости, а именно от концентрации ЛС в слое и от его физико-химических параметров. Практически, это означает, что вероятные отклонения процессов диспергирования от нормы могут произойти при изменении количества ЛС и его физических характеристик. Такая ситуация возникает в бронхиальном дереве при наличии эндобронхита и дискринических отклонений. Для альвеол существенное нарушение генерирования аэрозоля возможно при отеке легкого, пневмонии, альвеолите и других заболеваниях [302]. Изменение состава легочного сурфактанта, вызванное легочными заболеваниями приводит к уменьшению альвеолярной стабильности, неправильному распределению воздушного потока между альвеолами, ухудшению газообмена и микроциркуляции, которые считаются одними из основных механизмов, ведущих к ухудшению вентиляции легких [286].

Первичная недостаточность легочного сурфактанта у недоношенных новорожденных детей приводит к недорасправлению легких при первом вдохе и респираторному дистресс-синдрому новорожденных (РДС). У взрослых вследствие воздействия ряда экзогенных и эндогенных повреждающих факторов может развиваться вторичная сурфактантная недостаточность, и даже ОРДС – острый респираторный дистресс-синдром взрослых. Дефицит или изменение компонентного состава ЛС, вызванные нарушениями функции сурфактантной системы легких (ССЛ) по синтезу ЛС, могут быть обусловлены рядом заболеваний. Многие болезни легких, включая бронхиальную астму, хроническую обструктивную болезнь легких, бронхоэктазы, муковисцидоз, интерстициальные заболевания легких, саркоидозе, альвеолитах различной этиологии, туберкулезе и т.д. характеризуются хроническим воспалением. При этом в составе сурфактанта наблюдаются патологические изменения, характеризующиеся

количественными и качественными сдвигами в соотношении фосфолипидных компонентов. Распространение в лёгких хронического воспалительного процесса сопровождается ателектатическими изменениями совокупности основных функционирующих элементов легкого и бронхов, осуществляющих их функцию, в развитии которых могут играть морфофункциональные изменения сурфактантной системы. При туберкулёзе лёгких практически всегда наблюдается та или иная степень повреждения ССЛ, а при воспалениях, вызванных штаммами микобактерий туберкулёза, данный процесс сопровождается изменением составных компонентов ЛС. Изменения в сурфактанте зависят от распространенности, активности, длительности и формы заболевания, от методов лечения и от наличия других сопутствующих патологий, также имеет значение сопротивляемость организма, микроциркуляции, лимфооттока и ряда других факторов. В результате в очаге воспаления и вокруг развиваются дис- и ателектазы, что способствует прогрессированию специфического процесса [303, 304, 305, 306, 307]. В основе повреждения ЛС в очагах воспаления лежит дистрофия альвеоцитов второго типа, уменьшение и прекращение синтеза сурфактанта, что способствует распространению туберкулёзного воспаления [307, 308]. В отдаленных участках лёгкого происходит увеличение выработки сурфактанта (компенсаторный механизм), происходит разрастание альвеоцитов, длительное раздражение которых ведет к дистрофии и уменьшению выработки ЛС, что в свою очередь обуславливает спадание альвеол [305].

Своевременное выявление дефицита ЛС представляется перспективным направлением в диагностике данных заболеваний на ранних стадиях, повышая эффективность их лечения. Существуют два пути оценки состояния сурфактантной системы легких: путем прямых измерений поверхностно-активных свойств ЛС или косвенные исследования, основанные на проведении биохимического анализа состава ЛС. Процедура получения материала может сопровождаться вмешательством в организм или проходить неинвазивно. Среди инвазивных на сегодняшний день наиболее развита

процедура получения нелетучих медиаторов и маркеров воспаления в дыхательных путях методом бронхоальвеолярного лаважа и получение индуцированной мокроты. Бронхоальвеолярный лаваж получают путем введения с помощью эндоскопа специального раствора в отдельные сегменты легкого с последующим его извлечением для проведения исследований. Благодаря высокой концентрации ЛС в лаваже возможно проведение его биохимического анализа и прямое измерение поверхностной активности (например, на барьерной системе Ленгмюра с весами Вильгельми или методом отрыва кольца). Однако данная процедура, проводимая, как правило, под местной анестезией, требует специальной техники и участия высококвалифицированного персонала, и не всегда безопасна для пациента. Показано, что индуцирование мокроты ингаляцией гипертонического раствора хлорида натрия может приводить к нарушению бронхиальной проходимости. Еще одним инвазивным методом исследования оценки воспаления стенок бронхов является фибробронхоскопия с выполнением биопсии. Эти процедуры не могут проводиться повторно через короткий промежуток времени. У многих групп пациентов (например, дети, люди пожилого возраста или пациенты со специальными противопоказаниями) забор пробы непосредственно из легкого просто невозможен. При профилактических исследованиях широких групп пациентов инвазивные методы вообще не применяются, так как вероятность причинения вреда организму здорового человека при проведении таких операций неоправданно высока.

В связи с этим в мире идет поиск неинвазивных методов получения материала из легких. Большие надежды были связаны с исследованием конденсата выдыхаемого воздуха (КВВ) для изучения состояния ССЛ. Первые исследования по выявлению поверхностно-активных свойств КВВ, в том числе легочного сурфактанта, были проведены в нашей стране еще в 80-х годах прошлого века Г.И. Сидоренко в 1980 г. и М.В. Курик в 1987 г. Данный метод сбора ЛС, предложенный советскими исследователями, заключается в

конденсации веществ, выходящих с выдыхаемым воздухом. В настоящее время исследование КВВ является одним из наиболее перспективных направлений в диагностике болезней органов дыхания и оценке эффективности проводимого лечения, поэтому, активно внедряется в клиническую практику [309, 310, 311, 312, 313, 314]. Исследование КВВ является простым неинвазивным методом сбора ЛС. По мнению ряда авторов [315, 316, 317, 318, 319, 320], кроме воды, которая составляет основную часть (>99%) собираемого материала, КВВ содержит некоторые хорошо испаряющиеся вещества, такие как: перекись водорода, аммиак, 8-изопропан, аденозин и др. Также в КВВ обнаружены нелетучие соединения, включая белки, липиды и оксиданты. В общей сложности конденсат выдыхаемого воздуха содержит около 200 различных макромолекулярных соединения. Белки используются исследователями в качестве биомаркеров различных заболеваний. В последние годы исследователями в области респираторной медицины разных стран все больше внимания уделяется изучению компонентов конденсата выдыхаемого воздуха. Данный метод исследования является экономичным, удобным и безопасным [310, 312]. Интерес к изучению конденсата растет также и потому, что на сегодняшний день это единственный метод, не оказывает прямого влияния на характеристики собираемых образцов, а для получения КВВ практически нет противопоказаний [302]. Однако, попытки прямых исследований антиателектатической функции ССЛ путем измерения поверхностного натяжения КВВ оказались неудачными [321, 322]. В силу крайне малого содержания ЛС величина поверхностного натяжения слабо отличается от воды, результаты демонстрируют крайне низкую воспроизводимость, а изменения в бронхоальвеолярном смыве и КВВ не коррелируют между собой. В исследованиях, проведенных В.А. Добрых и И.Е. Мун [318], подробно описана методика сбора КВВ с помощью портативного устройства (конденсатора). Сбор конденсата в среднем длится 10 минут, что позволяло в среднем получить 0.8 мл вещества. Для подсчета нелетучих веществ

полученный конденсат помещали на предметное стекло и испаряли при комнатной температуре, предохраня с помощью специального экрана от попадания на стекло пылевых частиц, содержащихся в воздухе. Площадь, окрашенного по способу Романовского–Гимза, сухого остатка определяли при микроскопировании частиц нелетучих веществ на предметном стекле в 12 полях зрения. Основываясь на планиметрическом «методе полей» по А.А. Глаголеву, производили расчет площади, занятой эндогенными нелетучими веществами [323]. Все вышеописанные манипуляции при применении данного метод сбора и исследования КВВ делают его очень кропотливым и сложным в реализации.

Отсутствие общепринятых стандартов сбора и изучения, содержащихся в КВВ веществ и клеточных структур, является еще одним серьезным сдерживающим фактором для внедрения исследования конденсата выдыхаемого воздуха в широкой клинической практике [324, 325]. Необходимость стандартизации получения и исследования конденсата требует предварительного проведения широкого круга исследований. При оценке содержания в конденсате различного рода веществ часто не учитывается их способность (или неспособность) перемещаться с поверхности альвеол и дыхательных путей в воздушное пространство в виде отдельных молекул, т.е. способность к испарению или отсутствие такого свойства. Обычной практикой получения материала считается конденсация выдыхаемых паров на стенках специально охлаждаемого резервуара [326]. Существующие способы сбора КВВ вызывают много вопросов. Считается, что вместе с водой с поверхности легкого испаряется и некоторое количество ЛС. Однако такое представление кажется неверным. Вещества, содержащиеся в ЛС, составлены, как правило, из длинных тяжелых молекул, испаряемость которых с поверхности водного раствора при температуре человеческого тела должна быть ничтожно малой. В то время как, концентрация этих веществ в КВВ относительно большая, что сложно объяснить их испарением. Более вероятным видится другой механизм

попадания ЛС в КВВ. При дыхании человека вследствие различных динамических процессов (расправление и уменьшение отдельных долей легкого, прохождение воздуха через бронхи и т.д.) в объеме легких образуется мельчайший (по данным, найденным в литературе, их средний размер оценивается в 0.5 мкм, а концентрация колеблется от 0.1 до 4 частиц на см³ [327] аэрозоль из капелек легочной жидкости, которые в процессе дыхания выводятся из организма с выдыхаемым воздухом. Затем они адсорбируются на поверхности резервуара для сбора или, на более поздних стадиях процесса сбора, когда уже накоплено некоторое количество КВВ за счет охлаждения, на поверхности конденсата. С этой точки зрения, сбор ЛС посредством конденсации выдыхаемого водяного пара, не имеет смысла, и, с другой стороны, просто неэффективен. На начальных стадиях, когда конденсированной жидкости в резервуаре для сбора ещё нет, велика вероятность, что капельки аэрозоля вылетят из резервуара с потоком воздуха, не адсорбировавшись (механически) на его стенках. На более поздних стадиях, результат зависит от конструкции прибора для сбора. Так, например, в приборе немецкой компании «Jaeger» трубочка, через которую выдыхаемый воздух поступает в резервуар, не касается поверхности КВВ на любой стадии сбора. Очевидно, что химические соединения, находящиеся при температуре человеческого тела в газообразном состоянии (окислы углерода, азота, молекулярный кислород и др.) в основном переходят в выдыхаемый воздух путем испарения, в то время как вещества, находящиеся в твердой фазе (белки, липиды, полисахариды и их соединения), могут попадать в выдыхаемый воздух, главным образом в растворенном виде в составе жидких частиц содержимого дыхательных путей и альвеол [318]. Как показали исследования, объем выделяющегося аэрозоля и соответственно объем эндогенных нелетучих веществ в КВВ напрямую связан с характером патологического процесса, показателями вентиляции, объемом и физическими параметрами бронхоальвеолярного содержимого.

Среди научных групп, наиболее интенсивно занимающихся исследованиями в области динамической тензиометрии биологических жидкостей можно выделить две. Первая представлена международным коллективом исследователей из Германии (P. Miller, Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung) и Украины (В. Казаков, Донецкий медицинский институт и В. Файнерман, Институт технической экологии, Донецк), занимающихся этой тематикой более 20 лет. В [286] в главе, посвященной заболеваниям органов дыхания, авторы признают, что исследований биологических жидкостей, непосредственно содержащих легочный сурфактант, бронхоальвеолярные смывы и конденсаты выдыхаемого воздуха, не проводилось в силу инвазивности получения первой жидкости и крайне низкого содержания ЛС во второй. Авторы признают, что необходима разработка новых методов и подходов для изучения поверхностных свойств легочного сурфактанта. Другая группа была создана известным канадским пульмонологом G. Enhorning, внесшего большой вклад в исследование и лечение респираторного дистресс-синдрома у новорожденных. Им был разработан капиллярный сурфактометр – тензиометр оригинальной конструкции, представляющий собой модификацию известного метода максимального давления в пузырьке, позволяющий исследовать поверхностную активность легочного сурфактанта в материалах очень малого объема. Данный прибор выпускается промышленно канадской фирмой Calmia Medical Inc. На их сайте [328] можно найти и список статей данной группы. Обзор литературы показывает, что данный прибор хорошо работает только с бронхоальвеолярными смывами и трахеальными аспиратами. Наиболее успешно данный прибор может быть использован при экспресс-оценке качества приготовления растворов искусственных сурфактантов, применяемых при заместительной терапии, но не при диагностике заболеваний тяжело больных людей и новорожденных.

Таким образом, на сегодняшний день основные научные группы, занимающиеся исследованиями в области тензиометрии биологических жидкостей с целью разработки новых диагностических методик, не решили проблему неинвазивного получения биологического материала, содержащего легочный сурфактант в концентрации, достаточной для проведения прямых исследований его поверхностно-активных свойств.

В процессе исследования ЛС при сотрудничестве с пульмонологами г. Перми был разработан новый метод сбора и изучения биологического материала – метод улавливания аэрозоля легочной жидкости, основанный на барботировании выдыхаемого воздуха через физиологический раствор, способный обеспечить достижение вышеперечисленных целей. Метод является неинвазивным, более прост в аппаратной реализации, чем метод конденсации выдыхаемого воздуха, отличается меньшим временем сбора необходимого материала и более комфортной процедурой для пациента. Исследования показали, что новый метод позволяет многократно повысить эффективность сбора легочного сурфактанта по сравнению с существующими методами сбора КВВ и обеспечивает возможность проведения тензиометрических измерений уже после первого выдоха пациента.

3.2 Описание установки и методики измерений

Одной из основных задач при работе с нативным материалом было создание наиболее эффективного способа улавливания и аккумуляции частиц ЛС, содержащихся в выдыхаемом воздухе. Более продуктивным в этом плане представляется процесс 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 приводят к увеличению количества

случаев механического контакта капелек аэрозоля легочной жидкости с поверхностью раздела вода-воздух. После выхода пузырька на поверхность, нерастворимый в водной субфазе сурфактант, адсорбированный при барботировании на поверхности пузырька, попадает на границу раздела, где и накапливается в процессе выдыхания испытуемым воздуха. Данный метод сбора имеет следующие преимущества перед сбором КВВ: он более физиологически обоснован, нет необходимости использовать охлаждающие камеры, происходит более быстрое накопление ЛС в единицу времени по сравнению с КВВ. Исследование БВВ может стать перспективным методом анализа состояния ССЛ при первичной и вторичной сурфактантной недостаточности.

Для оценки антиателектатической функции ЛС имеет существенное значение не столько статическая тензиометрия, сколько динамическая, имитирующая процесс изменения площади пленки ЛС в процессе дыхания. Динамические методы применяются для исследования поверхностной фазы в процессе ее становления, например, при изменении площади субфазы, занимаемой сурфактантом. Именно такие условия являются наиболее близкими к физиологическим процессам, протекающим в легком, поверхность которого в процессе дыхания многократно изменяет свою площадь с частотой примерно 1 Гц. Обычно для описанных целей используют метод максимального давления в пузырьке или метод висячей капли. Первые два метода лучше всего подходят для растворимых ПАВ. Как уже было сказано во введении метод максимального давления в пузырьке часто применяется в исследованиях поверхностно-активных свойств многих биологических жидкостей, таких как: кровь, моча, сыворотка крови, слюна [289]. Однако, в случае легочного ПАВ оба метода могут быть использованы только для образцов с достаточно высокой концентрацией легочного сурфактанта, таких как лаваж, или искусственного (синтетического или природного) ЛС [329]. Данное утверждение также было подтверждено нами в процессе работы с БВВ. Исследование поверхностно-активных свойств

нативного материала, собранного в специальный резервуар малого объема, методом максимального давления в пузырьке на тензиометре ВРА-800 не дало положительных результатов.

В связи с этим для изучения динамических поверхностно-активных свойств ЛС были проведены измерения поверхностного давления (разницы между начальным и конечным поверхностным натяжением – $\Delta\sigma$) БВВ на барьерной системе Ленгмюра (рис. 3.1), которая традиционно применяется для исследования слоев нерастворимых сурфактантов. Предварительные исследования показали, что непосредственный перенос БВВ из контейнера для сбора на поверхность субфазы (физиологический раствор), находящейся в лотке, простым переливанием жидкости приводил к крайне слабой воспроизводимости результатов. По всей видимости, это связано с взаимодействием молекул сурфактанта с материалом контейнера, вследствие чего неконтролируемая часть пленки остается на его стенках. Поэтому при проведении исследований на барьерной системе Ленгмюра сбор биологического материала проводился непосредственно в изотонический физиологический раствор, находящийся в лотке 3 (рис. 3.1). Для этого в дне лотка, используемого при изучении поверхностных свойств растворимых сурфактантов, описанных в первой главе, было сделано углубление, в которое помещался небольшой резервуар.

В резервуар, заполненный тем же изотоническим физиологическим раствором, опускается трубка 2, через которую испытуемый через слюносорборник 1 выдыхает воздух. Так как поверхностно-активные свойства собираемого биологического материала могут меняться в зависимости от его температуры, то температура физиологического раствора в лотке при сборе БВВ и при измерении его ПН поддерживалась равной $37.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Перед каждым экспериментом лоток подвергался тщательной очистке, по отработанной ранее методике, которая была описана в главе 1.

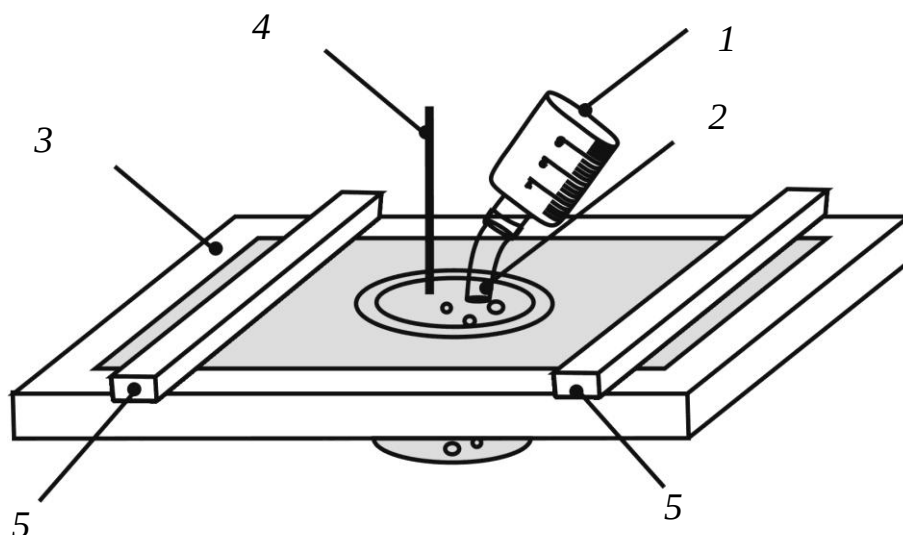


Рис. 3.1. Схема системы сбора БВВ (модифицированная барьерная система Ленгмюра): 1 – слюносорбник, 2 – фторопластовая трубка, 3 – лоток с углублением, заполненный изотоническим физиологическим раствором, 5 – барьеры, 4 – платиновый стержень.

После заполнения лотка физиологическим раствором, поверхность субфазы проходила дополнительную очистку барьерным методом с использованием аспиратора. Только после проверки чистоты поверхности жидкости с помощью весов с частично погруженной в физиологический раствор пластинкой Вильгельми проводился сбор нативного материала. Изотермы Ленгмюра (зависимость ПН от площади поверхности) определялись после каждого выдоха испытуемого при изменении площади поверхности на 90% путем сближения барьеров,двигающихся с постоянной скоростью ($v=10 \text{ мм/мин}$). Измерение ПН при этом производится при помощи тонкого платинового стержня 4, подвешенного к высокочувствительным весам, нижняя часть которого погружена в физиологический раствор. Использование платинового стержня меньшего размера позволяет менять площадь поверхностной фазы в более широких пределах, чем в экспериментах с платиновой пластинкой, что приводит к увеличению чувствительности измерения.

Для оценки диагностических возможностей разработанного метода, был изучен биологический материал, собранный в двух референтных группах. В

первую группу входило пять здоровых добровольцев, каждый из которых трижды прошел процедуру сбора и оценки антиателектатической функции ЛС описанным выше методом. Вторую группу составили двадцать больных туберкулезом (13 мужчин и 7 женщин) в возрасте от 18 до 48 лет. У 13 пациентов был диагностирован инфильтративный туберкулез легких в фазе распада, 5 пациентов с диссеминированным туберкулезом легких в инфильтрации и в фазе распада, 2 больных с фиброзно-кавернозным туберкулезом легких. Сбор материала проходил в Противотуберкулезном клиническом диспансере г. Перми при поддержке д.м.н., профессора Пеленёвой И.М.

3.3. Результаты исследования

В ходе сбора нативного материала и исследования его динамическим методом тензиометрии в лотке Ленгмюра были получены зависимости $\pi(S)$ для всех референтных групп, где π – приращение поверхностного давления, S – площадь поверхности субфазы.

Характерный график зависимости приращения поверхностного давления от площади поверхности, полученный после каждого из пяти последовательных выдохов одного здорового добровольца представлен на рис. 3.2. Видно, что при уменьшении площади поверхности между барьерами в начальные моменты времени после небольшого увеличения поверхностное давление остается практически неизменным.

Интенсивный рост величины π наблюдается при достижении площади субфазы некоторого критического значения порядка 30 см^2 . Из графика также видно, что максимальное приращение давления – $\pi_{\max}$, достигается при максимально жатой барьерами поверхности. А при каждом следующем выдохе значение $\pi_{\max}$ растёт.

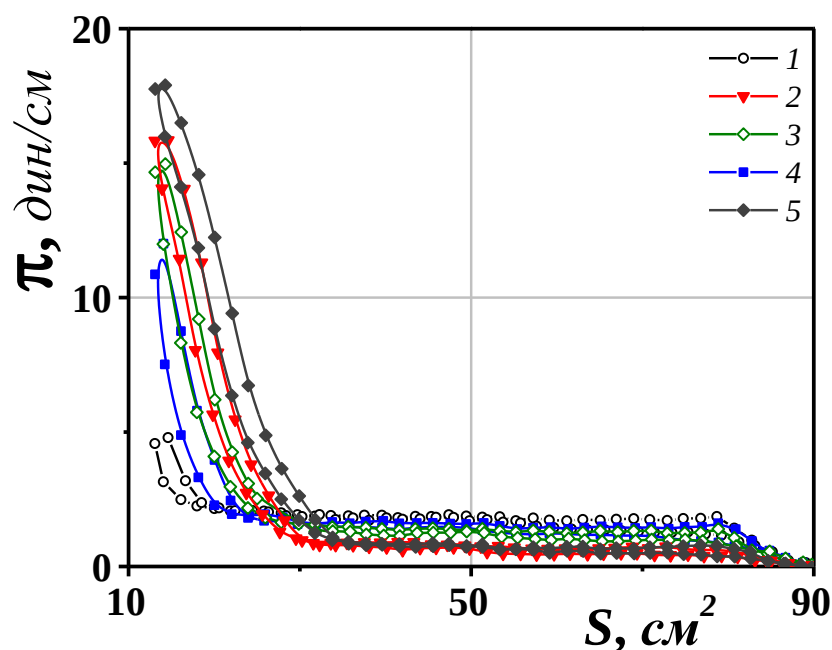


Рис. 3.2. Зависимость приращения поверхностного давления от площади поверхности, содержащей ЛС здорового человека: 1 – 5 выдох.

Этот факт говорит о том, что на поверхности физиологического раствора в процессе сбора БВВ происходит накопление ЛС. Форма изотермы и скорость накопления сурфактанта зависят от состава ЛС и его количества в легких испытуемого. Известно, что дипальмитоилфосфатидилхолин, один из главных компонентов легочного сурфактанта, находится в твердом двумерном фазовом состоянии при температуре человеческого тела. Последние определяет крайне малую скорость изменения поверхностного натяжения поверхности, содержащей данный ПАВ, при изменении площади. Сурфактант-ассоциированные белки понижают температуру фазового перехода, за счет чего слой ЛС переходит в двумерное конденсированное состояние. Именно это определяет способность легочного сурфактанта динамично менять поверхностное натяжение в такт дыханию. Таким образом, форма изотермы Ленгмюра отражает не только количество сурфактанта (величина приращения поверхностного давления), но и информацию о нарушениях в его составе. Таким образом, значение $\pi_{\max}$, достигаемое при максимальном сжатии субфазы и форма изотерм Ленгмюра – площадь субфазы, при которой наблюдается интенсивный рост поверхностного давления, могут быть использованы в качестве

количественных критериев оценки сурфактантной системы легких. Для проверки эффективности нового метода и количественной оценки результатов, полученных в первой группе испытуемых, те же эксперименты были проведены с использованием искусственного легочного сурфактанта "SurfactantBL" (ООО «Биосурф», С.-Петербург, Россия). Это лекарственный препарат, получаемый из легких крупного рогатого скота. Поверхностно-активное вещество разводили в хлороформе до концентрации $33.6 \mu\text{г}/\text{мл}$. Затем известное количество раствора вносили на поверхность физиологического раствора объемными дозами. Эксперимент начинали после десяти минут ожидания, необходимого для полного испарения растворителя. Полученные изотермы сжатия–растяжения, соответствующие различной поверхностной плотности искусственного легочного ПАВ, представлены на рис. 3.3. Видно, что зависимости на рис. 3.3 аналогичны тем, что были получены в группе здоровых испытуемых во время сбора БВВ (рис. 3.2). Сравнение результатов, представленных на рис. 3.2 и рис. 3.3 позволяет оценить количество легочного сурфактанта, собранного методом БВВ в течение одного выдоха, которое составляет примерно $0.7 \mu\text{г}$.

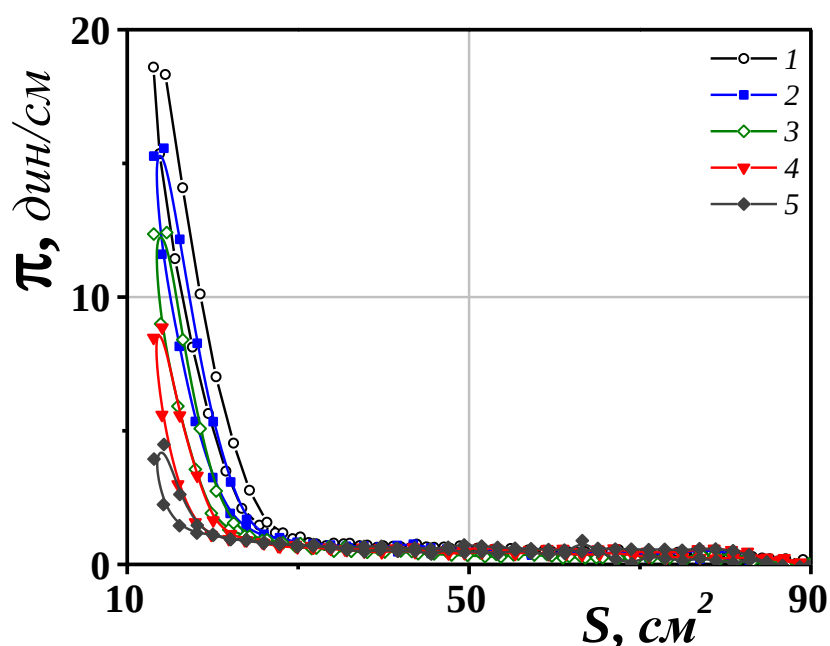


Рис. 3.3. Зависимость приращения поверхностного давления от площади поверхности, содержащей искусственный ЛС: 1 – 5 выдох

Накопленный опыт работы и отработанная методика сбора БВВ позволила провести исследования поверхностно-активных свойств нативного материала в группе больных туберкулезом. Типичная серия изотерм $\pi(S)$, полученных после каждого из пяти выдохов для двух больных, представлена на рис. 3.4 *а*, и 3.4 *б*. Сравнение графиков с графиками, представленными на рис. 3.2 и рис. 3.3, показывает как качественное, так и количественное отличие изотерм, полученных при сборе БВВ у больных добровольцев.

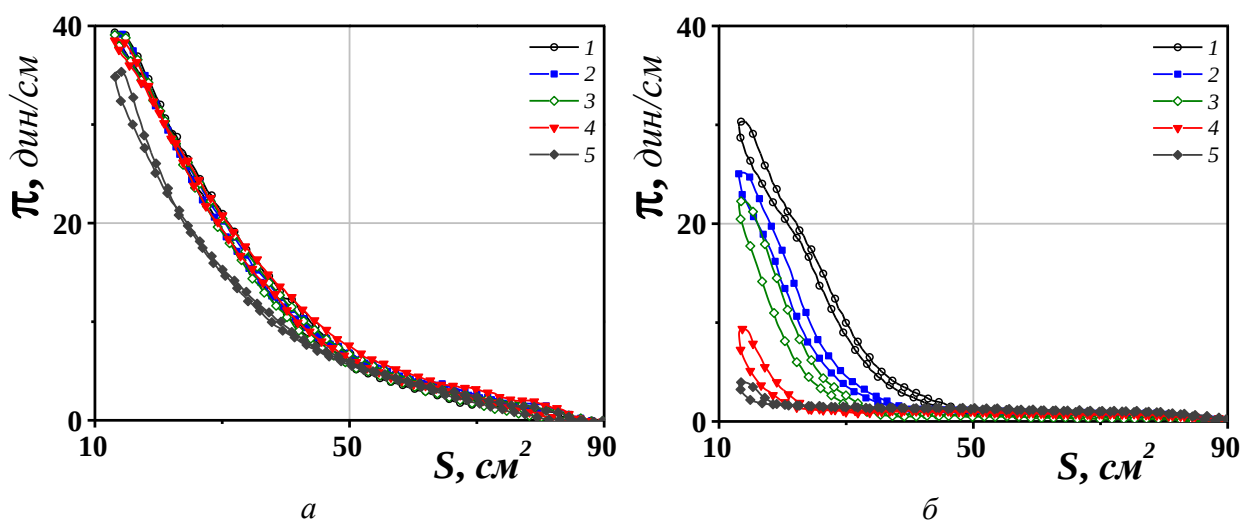


Рис. 3.4. Зависимость приращения поверхностного давления от площади поверхности, содержащей ЛС больного человека: 1 – 5 выдохов. (а) и (б) различные стадии заболевания

Видно, что в одном из представленных случаев (рис. 3.4, *а*) рост поверхностного давления начинается раньше (при большей площади субфазы) в отличие от площади в 30 см^2 , характерной в экспериментах по сбору БВВ в группе здоровых добровольцев и наблюдаемой в экспериментах с искусственным сурфактантом. Еще одно характерное отличие заключается в более высоком значении максимального приращения поверхностного давления, достигаемого при минимальной площади поверхности. Его суммарное приращение оказывается в разы больше при одном и том же количестве выдохов в группе больных добровольцев. Данный факт может быть связан с наличием большего количества поверхностно-активного вещества, вырабатываемого легкими (компенсаторная функция), или же с

модификацией состава ЛС и изменением его поверхностно-активных свойств, что характерно для больных туберкулезом. В процессе сбора нативного материала было также отмечено, что время одного выдоха в группе пациентов с заболеваниями легких в среднем было меньше, чем время одного выдоха в группе здоровых лиц. Последние свидетельствует об различной скорости накопления ЛС на поверхности субфазы в зависимости от общего времени сбора в двух референтных группах. Поскольку время одного выдоха в группе заболевших, как правило, меньше, чем у здоровых лиц, то анализ изотерм не дает необходимой информации для проведения сравнительного анализа. Данные могут быть получены из графиков, описывающих изменение прироста максимального поверхностного давления в конце сжатия барьеров от времени выдоха, подобные тем, что представлены на рис. 3.5. Из графика видно, что для здоровых добровольцев насыщение поверхностной фазы происходит более медленно (рис. 3.5, точки 3, 4), значение максимального поверхностного давления при минимальной площади субфазы в конце сжатия барьеров ($\pi_{\max}$) меньше, чем аналогичные показания $\pi_{\max}$ для больных при одном и том же значении времени выдоха.

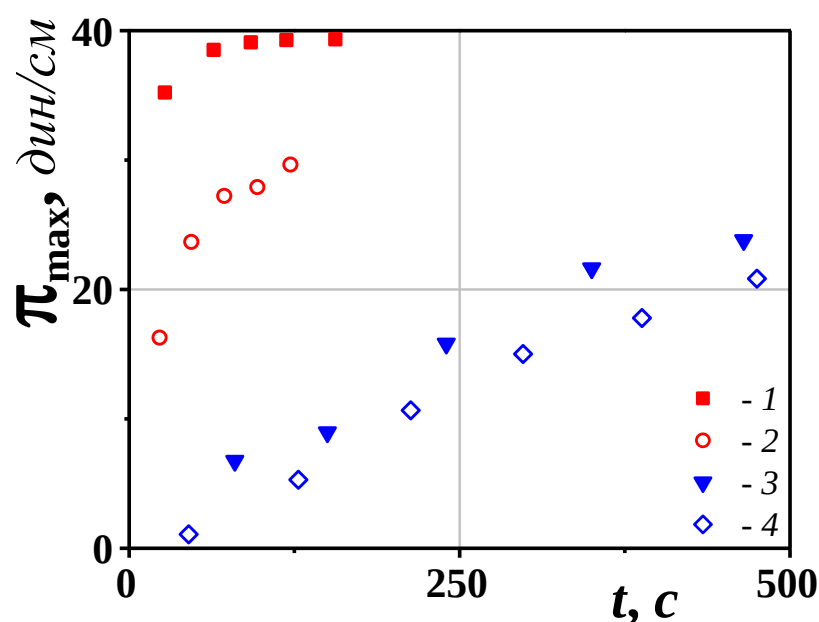


Рис. 3.5. Зависимость максимального приращения поверхностного давления от абсолютного времени выдоха: 1, 2 – больные, 3, 4 – здоровые.

Графики зависимости $\pi_{\max}(t)$ были получены для каждой реализации в описанных референтных группах, а их результаты подверглись статистической обработке данных, которая проводилась с использованием методов сравнения выборок (U-критерий тест Манна-Уитни). Пороговый уровень статистической значимости был принят равным 0.05. Обработка данных проводилась в программе Wolfram Mathematica 8.0. По возрастному критерию референтные группы статистически достоверны (MannWhitneyTest $p=0.13$), что позволяет проводить сравнительный анализ данных максимального изменения поверхностного давления в БВВ от времени выдоха между группами. Обработка данных показала их статистическую независимость.

Рис. 3.6 представляет собой зависимость изменения максимального поверхностного давления в БВВ от времени выдоха для референтной группы здоровых (синий интерквартильный размах) и больных с распространенными формами туберкулеза легких (красный интерквартильный размах).

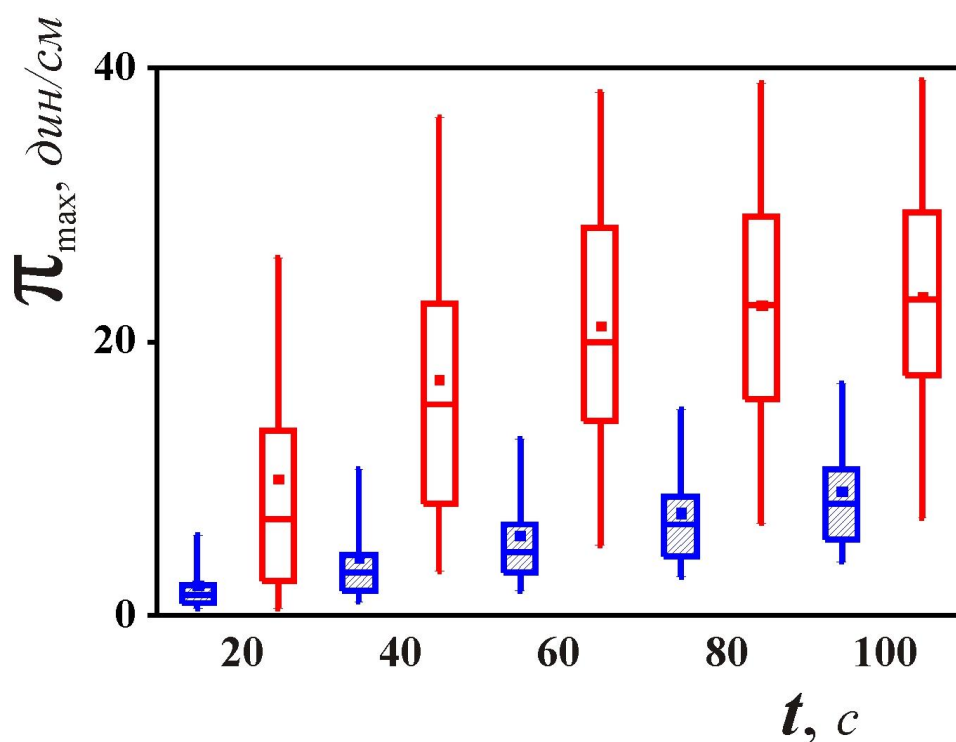


Рис. 3.6. Зависимость максимального приращения поверхностного давления в БВВ от времени выдохов для здоровых (синий интерквартильный размах) и больных с распространенными формами туберкулеза легких (красный интерквартильный размах)

На графике отмечены минимальные и максимальные значения $\pi_{\max}$ в группе, медианное и среднее арифметическое значение, а также интерквартильный размах, представляющий собой разницу между 75 и 25 процентами выборки. Из графика следует, что скорость накопления ЛС у пациентов с туберкулезом значительно выше, чем в группе здоровых людей. Более наглядно представить результаты позволяют таблицы 3.1 и 3.2, которые содержат данные рис. 3.6. Видно, что существенное различие в результатах наблюдается уже после первых выдохов испытуемых.

Таблица 3.1. Результаты статистической обработки данных (минимальное $\pi_{\max}$, максимальное $\pi_{\max}$, медианное, среднее арифметическое, интерквартильный размах) в группе здоровых добровольцев

t, с	20	40	60	80	100
Max	5.8	10.70	12.86	14.99	16.92
75%	2.2	4.41	6.62	8.67	10.72
median	1.55	3.10	4.66	6.67	8.19
25%	0.90	1.80	3.12	4.30	5.48
min	0.48	0.96	1.84	2.86	3.87

Таблица 3.2. Результаты статистической обработки данных (минимальное $\pi_{\max}$, максимальное $\pi_{\max}$, медианное, среднее арифметическое, интерквартильный размах) в группе больных туберкулезом

t, с	20	40	60	80	100
Max	26.09	36.38	38.16	38.85	39.14
75%	13.54	22.78	28.28	29.16	29.45
median	7.09	15.43	19.98	22.67	23.09
25%	2.56	8.15	14.16	15.81	17.57
min	0.54	3.21	5.11	6.76	7.11

Заключение к Главе 3

Результаты, представленные в данной главе, показывают, возможность изучать поверхностно-активные свойства легочного сурфактанта на основе материалов, собранных неинвазивными методами. По сравнению с методом конденсации выдыхаемого воздуха, который хорошо приспособлен для сбора летучих компонентов, методика барботирования лучше всего подходит для аэрозольных частиц, находящихся в жидкости дыхательных путей, содержащей нелетучие компоненты легочного сурфактантного комплекса. Нативный материал (капли аэрозоля) накапливается на поверхности физраствора, заполняющего лоток Ленгмюра, благодаря чему можно сразу же после сбора материала проводить измерения свойств поверхности, избегая процедуру предварительной экстракции в случае с КВВ. Кроме того, предложенный метод является более простым и недорогим в реализации, легче переносится пациентами, что делает его более предпочтительным для детей, пожилых людей и пациентов с тяжелыми заболеваниями. Измерения поверхностных свойств БВВ тензиометрическими методами показали хорошую воспроизводимость результатов, что дает надежду на стандартизацию метода в будущем. Сбор аэрозольных частиц выстилающей жидкости дыхательных путей методом барботажа выдыхаемого воздуха можно рассматривать в качестве альтернативы процедуры бронхоальвеолярного лаважа. Конечно, концентрация нативного материала, собранного во время процедуры БАЛ намного выше, а сама процедура может быть применена к отдельным сегментам легких по сравнению с методом барботажа, который предназначен для сбора материала всей легочной системы. Тем не менее, в некоторых случаях, таких как скрининг-тесты или мониторинг, процедуру бронхоальвеолярного лаважа можно с успехом заменить на неинвазивный метод сбора нативного материала.

Представленные в работе результаты клинических испытаний метода являются скорее демонстрационными и призваны в целом показать его

диагностические возможности. Группа больных не была узко дифференцирована, ее составляли пациенты с различными стадиями развития туберкулеза, что отразилось на большем, чем в группе здоровых, разбросе результатов. Однако, несмотря на это, результаты измерений показывают достоверное отличие в величине приращения поверхностного давления в группе больных и в контрольной группе здоровых, причем результаты хорошо различимы уже после первого выдоха.

На разработанный метод сбора БВВ был получен патент №2500347 от 10.12.2013 года.

Заключение

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование взаимодействия конвективных течений с адсорбированными пленками поверхностно-активных веществ. Основные полученные результаты заключаются в следующем:

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, периодического 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.

Рекомендации по дальнейшей разработке метода определения константы Ленгмюра-Шишковского на основе исследований динамики формирования поверхностной фазы в растворах сурфактантов в барьерной системе Ленгмюра заключаются в проведении измерений в растворах ПАВ, относящихся к другим классам, с целью определения границ применимости метода.

Перспективы дальнейших исследований гидродинамической задачи связаны с построением теоретической модели, которая позволит учесть не только несимметрию граничных условий для различных компонент вектора скорости в области зоны, занятой молекулами сурфактанта, в задачах о взаимодействии копилярных течений различной природы с пленками ПАВ, но и процессы динамической адсорбции–десорбции в системах с растворимыми ПАВ.

Внедрение нового неинвазивного метода сбора легочного сурфактанта и оценки его антиателектатической функции в клиническую практику является еще одним из основных направлений развития темы исследования.

Список литературы

- 1 Левченков С.И. Физическая и Коллоидная Химия: Конспект лекций. Часть 1. Ростов-На-Дону, 2004.
- 2 Rusanov A.I., Prokhorov V.A. Interfacial Tensiometry. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- 3 Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004.
- 4 Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. (ред.). Поверхностно-активные вещества. Ленинград: Химия, 1979.
- 5 Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. пер. 3-го англ. Изд. Д.М. Толстого под ред. проф. А.С. Ахматова. Москва, 1947.
- 6 Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Мир, 1979.
- 7 Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Ленинград: Химия, 1981.
- 8 Dervichin D.G. The Chemistry of Fats and other lipids. V. 2. London, Intr. Press, 1954.
- 9 Harkins W.D. The physical chemistry of surface films. New York. reinhold Pbl., 1952.
- 10 Langmuir I.J. The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. II. Liquids // J. Am. Chem. Soc., 1917, Vol. 39, P. 1848-1906.
- 11 Gaines G.L. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. Interscience: New York, 1966.
- 12 Ulman U. An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to selfassembly. Academic Press, Inc.: Bosten, 1991.
- 13 Pockels A. Surface Tension // Nature, 1891, Vol. 43, P. 437-439.
- 14 Smith T.J. Coll. And Interf. Sc. 1967, V23, №1, P. 27-35.
- 15 Огарев В.А., Коллоидный журнал, 1971, т.32, №5, с.703-707
- 16 Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика.
- 17 Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
- 18 Бочаров В.В. Оценка и прогноз эколого-гигиенических свойств ПАВ с позицией физической и коллоидной химии // Материалы научной сессии «Экологические проблемы производства и потребления поверхностно-активных веществ». М., 2007. С. 69.
- 19 Jönßon B., Lindman B., Kronberg B. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley& Sons, 1999.
- 20 Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб: Химия, 1994.
- 21 Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. Москва: Химия, 1975.

-
- 22 Joos P. Dynamic Surface Phenomena. VSP BV, AH Zeist, The Netherlands, 1999.
 - 23 Dukhin S.S., Kretzschmar G., Miller R. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application, in «Studies of Interface Science», Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1995.
 - 24 Gibbs J. W. Collected Works, Vol. 1, New Haven, 1948. (См. перевод: Дж. Гиббс, Теория капиллярности, в книге Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М.— Л., 1950, стр. 288.)
 - 25 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. изд. дом «Интеллект», 2011.
 - 26 Davis J.T. Rideol E.K. Interfacial phenomena. New York Acad. Press., 1961.
 - 27 Роулинсон Дж., Уидом Б., Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
 - 28 Adamson A.W.; Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.
 - 29 Hiemenz P.C., Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1997.
 - 30 Sonntag H. Rozkład jonów w warstwie dyfuzyjnej – rozkład Boltzmanna Równanie Poissona Równanie Poissona-Boltzmanna // Koloidy. PWN: Warszawa, 1982, Vol. 46-47, P. 233-234.
 - 31 Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Наука. 1975.
 - 32 Richards T. W., Carver E. K. A critical study of the capillary rise methods of determining surface tension, with data for water, benzene, toluene, chloroform, carbon tetrachloride, ether and dimethyl aniline // J. Am. Chem. Soc., 1921, Vol. 43, P. 827-847.
 - 33 Harkins W. D., Brown F. E., The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and the Weight of Falling Drops: The Surface Tension of Water And Benzene by the Capillary Height Method // J. Am. Chem. Soc., 1919, Vol. 41, P. 499-524.
 - 34 Уразовский С. С., Цветаев П. М. Коллоид, журн., 1949, № 11, С. 359.
 - 35 Heller, W., Cheng, M. H., and Greene, B. W. Surface Tension Measurements by Means of the Microcone Tensiometer // J. Colloid. Inter. Sci., 1966, Vol. 22, P.179-194.
 - 36 Wilhelmy L. Ueber die abhangigkeit der capillaritats-constanten des alkohols von substanz und gestalt des benetzten festen korpers // Ann. Phys. (Leipzig), 1863, Vol.119, P.177-217.
 - 37 Lecomte du Nouy P. A new apparatus for measuring surface tension // J. Gen. Physiol, 1919, Vol. 1, P.521-524.
 - 38 Harkins W.D., Jordan H.F. A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. // J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, p.1751–1772.
 - 39 Padday J. F. Surface tension. II. The measurement of surface tension, in E. Matijevic (ed.), Surface and Colloid Science, Vol. 1, New York: John Wiley & Sons, 1969.

-
- 40 Sutherland K. L. The oscillating jet method for the measurement of surface tension // *Australian J. Chem.*, 1954, Vol. 7, No. 4, P. 319-328.
 - 41 Addison C.C, Elliott T.A. The properties of freshly formed surfaces. Part X. A new contracting liquid-jet technique for the study of soluble films at small surface ages // *J. Chem. Soc.*, 1949, P. 2789-2805.
 - 42 Garner F.H., Mina P. Surface ageing at liquid-liquid interfaces // *Trans. Faraday Soc.*, 1959, Vol. 55, P. 1607-1626.
 - 43 Lucassen J, Hansen R. S. Damping of waves on monolayer-covered surfaces: I. Systems with Negligible Surface Dilational Viscosity // *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, Vol. 22, Issue 1, P. 32-44.
 - 44 Mixed surfactant systems. ed. by Keizo Ogino and Masahiko. Surfactant science series. V. 46, 1993.
 - 45 Miller R. Beschreibung der Ad- und Desorptionsvorgänge bei der Kompression von löslichen Tensi-dadsorptionsschichten // *Colloid & Polymer Sci.* 1983. Vol. 261, P. 441-444.
 - 46 Ward A.F.H., Tordai L. Time-dependence of boundary tensions of solutions: 1. The role of diffusion in time effects // *J. Chem. Phys.*, 1946, Vol. 14, P. 453-461.
 - 47 Van Voorst Vader F., Erkens Th.F., Van den Tempel M. Measurement of dilatational surface properties // *Trans. Faraday Soc.*, 1964, Vol. 60, P. 1170-1177.
 - 48 Joos P. Thermodynamics of mixed monolayers // *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1967, Vol. 76, P. 591-600.
 - 49 Joos P., Van Uffelen M. Adsorption kinetics with surface dilatation: 1. Desorption of Slightly Soluble Monolayers at Constant Surface Pressure // *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, Vol. 155, P. 271-282.
 - 50 Van Uffelen M., Joos P. Adsorption kinetics with surface dilatation: II. The Steady State Dynamic Surface Tension by Compressing an Adsorbed Soluble Monolayer with a Constant Dilatation Rate // *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, Vol. 158, P. 452-459.
 - 51 Van Uffelen M., Joos P. Adsorption kinetics with surface dilatation: 3. Adsorption to a surface expanded with a constant dilatation rate // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 1994, Vol. 85, P. 107-118.
 - 52 Van Uffelen M., Joos P. Adsorption-kinetics with surface dilatation: 4. Peakensiometry-adsorption to a linearly expanded surface // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 1994, Vol. 85, P. 119-125.
 - 53 Joos P., Van Uffelen M. Adsorption kinetics with surface dilatation: 5. Transient surface tensions of an adsorbed monolayer during compression at a constant dilatation rate // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 1995, Vol. 100, P. 245-253.
 - 54 Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: АН СССР, 1952.
 - 55 Tommy Horozov and Paul Joos. Surface tension of surfactant solutions studied by peakensiometry // *Journal Colloid and Interface Sci.*, 173 (1995), P. 334-342.

-
- 56 Mitrancheva J.V., Dushkin C.D., Joos P. Kinetics of the surface tension of micellar solutions: Comparison of different experimental techniques // *Colloid Polym Sci*, 274 (1996), P. 356-367.
- 57 Paul Joos and Guido Serrien. Adsorption Kinetics of Lower Alkanols at the Air/Water Interface: Effect of Structure Makers and Structure Breakers // *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 127, No. 1, 1989, P. 97-103.
- 58 Joos P., Geeraerts G., Ville F. Dynamic Surface Tensions And Dynamic surface-Potentials Of Aqueous-Solutions Of A Cationic Surface-Active Electrolyte // *Colloids and Surfaces A*, 1995, Vol. 95, P. 281-291.
- 59 Fainerman V. B., Miller R., Joos P. The measurement of dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method // *Colloid & Polymer Sci*, 1994, Vol. 272, P. 731-739.
- 60 Makievski A.V., Fainerman V.B., Joos P. Dynamic Surface Tension of Micellar Triton X-100 Solutions by the Maximum-Bubble-Pressure Method// *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, Vol. 166, P. 6-13.
- 61 Miller R., Fainerman V.B., Joos P. Dynamics of soluble adsorption layer studied by a maximum bubble pressure method in the μ s and ms range of time // *Progr Colloid Polym Sci.*, 1996, Vol. 100, P. 316-320.
- 62 Луцик А.И., Мизев А.И., Брацун Д.А. Изучение динамики формирования поверхностной фазы в многокомпонентных растворах ПАВ на основе барьерной системы Ленгмюра–Блоджет с весами Вильгельми // XVII Зимняя школа по механике сплошных сред: Сб. статей, Пермь, 2011, 1 CD ROM, С. 386-394.
- 63 Трофименко А.И., Мизев А.И., Брацун Д.А. Динамика формирования адсорбированной плёнки на поверхности многокомпонентных растворов ПАВ // *Конвективные течения...* / Под ред. В.Г. Козлова. Пермь: ПГПУ, 2011, Вып. 5, С. 61-77.
- 64 Trofimenko A.I., Mizev A.I., Bratsun D.A. Investigation of the dynamics of a surface phase formation in multicomponent solutions of surfactants // *XL Summer School-Conference «Advanced Problems in Mechanics» (APM2012): Proceedings*, 2-8 July 2012, St. Petersburg, С. 386-394.
- 65 Мизев А.И., Пеленёва И.М., Брацун Д.А., Шмыров А.В., Трофименко А.И., Лысенко С.Н. Исследование поверхностных свойств и динамики образования поверхностной фазы в многокомпонентных растворах поверхностно-активных веществ // *Сборник статей. Пермь: ПНЦ УрО РАН*, 2013, С.14-22.
- 66 Мизев А.И., Брацун Д.А., Шмырова А.И. Влияние конвекции на формирование адсорбированной плёнки ПАВ при динамическом изменении площади поверхности раствора // *Вычислительная механика сплошных сред*, 2016. Т. 9, №3, С. 345-357.
- 67 McBain J.W., Sierichs W.C. The solubility of sodium and potassium soaps and the phase diagrams of aqueous potassium soaps // *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1948, №6, P. 221-225.

-
- 68 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П.Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967.
- 69 Sugden S. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles // J. Chem. Soc., 1922, Vol. 121, P. 858-866.
- 70 Reh binder P.A. Dependence of surface activity and surface tension of solutions upon temperature and concentration // Z. Phys. Chem., 1924, Vol. 111, P. 447-464.
- 71 Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Щукина. Л.: Химия, 1984.
- 72 www.attension.com/bpa.aspx
- 73 David B. Thiessen, et. al.. Surface Tension Measurement. by CRC Press LLC., 1999.
- 74 Drelich J., Fang Ch., White C.L. Measurement Of Interfacial Tension In Fluid-Fluid Systems // Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker Inc., 2002, P. 3152-3166.
- 75 Коротких О.П. Влияние концентрации и температуры на агрегацию в водных растворах ПАВ N-алкилпиридиниего ряда // диссертация канд. хим. наук, Санкт-Петербургский государственный университет, 2007.
- 76 Yunfei He. Study On The Interfacial Properties Of Surfactants And Their Interactions With Dna // Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne, De L'universite Paris, 2013.
- 77 Mukerjee P., Mysels K.J. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems. NSRDS-NBS, 36, 1971.
- 78 Tajima K., Iwahashi M., Sasaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v.44, p.3251
- 79 Neumann A.W., Tanner W., Tenside, 4,220 (1967)
- 80 KSV Instruments, <http://www.ksvinc.com/LB.htm#isotherms>
- 81 Blodgett K.B. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 1007.
- 82 Blodgett K.B Phys. Rev. 1937, 51, 964.
- 83 Chechel O. V., Nikolaev E. N. Devices for production of Langmuir–Blodgett films – review // Instruments and Experimental Techniques, Vol. 34(4), P. 750-762.
- 84 Ландау Л. Д. Теоретическая физика: Учебное пособие / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
- 85 Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959.
- 86 Levich V.G., Krylov V.S. Surface-tension-driven phenomena // Ann. Rev. Fluid Mech., 1969, № 1. P. 293-316.
- 87 Marangoni C. Sull'espansione delle gocce di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido. Pavia: Tipografia dei fratelli Fusi, 1865.
- 88 Surfactant replacement therapy / Ed. D.L.Shapiro and R.H.Notter, New York, 1989.
- 89 Grotberg J. B. Pulmonary flow and transport phenomena //Annual Review of Fluid Mechanics, 1994, Vol. 26, №. 1, P. 529-571.
- 90 Grotberg J. B. Respiratory fluid mechanics and transport processes // Annual review of biomedical engineering, 2001, Vol. 3, вып. 1, P. 421-457.

-
- 91 Стрелов В. И., и др. Математическое моделирование и экспериментальные исследования влияния вибраций и конвекции Марангони на микрооднородность кристаллов полупроводников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2005, № 10, С. 80-86.
- 92 Honda (Hung-Ta) Wu and Tsair-Wang Chung. Effects of Surface Tension on Mass Transfer Devices. // Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications, Prof. Mohamed El-Amin (Ed.), 2011, P 273-300.
- 93 Бабский В. Г., Копачевский Н. Д., Мышкис А. Д. и др. Гидромеханика невесомости. М.: Наука, 1976.
- 94 Гришин С. Д. Индустриализация космоса. М.: Наука, 1987.
- 95 Авдудевский В. С. и др. Проблемы космического производства М.: Машиностроение, 1980.
- 96 Thomson J. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors // Philos. Mag., 1855, Vol. 10, № 67, P. 330-333.
- 97 Varley C. Circulation in oil of turpentine, spirit of wine// Trans. Roy. Soc. Arts sc. Mauritius. 1836, Vol. 50, P. 190-191.
- 98 Weber E. H. et al. Mikroskopische beobachtungen sehr gesetzmässiger bewegungen, welche die bildung von niederschlagen harziger korper aus weingeiten begleiten. Leipzig, Ber. Verhandl. Kon. Sachs. Ges. Wiss.. 1854, II. P. 57-69.
- 99 Nepomnyashchy A. A., et al. Interfacial phenomena and convection. Chapman&Hall A CRC Press Company, 2002.
- 100 Young T. An essay on the cohesion of fluids // Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1805, Vol. 95, P. 65-87.
- 101 Laplace P. S. Traité de mécanique céleste; supplément au dixième livre, sur l'action capillaire. Paris: Courcier, 1806.
- 102 Marangoni C. G. M. Ueber die Ausbreitung der Tropfer einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer andern // Ann. Phys.Chem., Poggendorff, 1871, V. 143, P. 337-354.
- 103 Marangoni C. G. M. Sull'espansione delle gocce sulle superficie liquide // Nuovo Cimento (Ser. 2), 1870, № 3, P. 105
- 104 Maxwell J. C. Theory of Heat. Longmans, Green and Co. London, 1871, Chap. XXII. P. 308-309.
- 105 Maxwell J. C. In Encyclopedia Britannica, 9th ed. Edinburgh: Adam and Clark, 1878, Vol. 5, P. 568-572.
- 106 Harkins W. D., et al. Films. The spreading of liquids and the spreading coefficient // J. Am. Chem. Soc., 1922, Vol. 44, № 12. P. 2665-2675.
- 107 Gibbs J. W. On the Equilibrium of Heterogenous Substances. Trans. Conn. Acad., V. 3. 1878.
- 108 Гиббс Дж. В. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
- 109 Frumkin, A. Ergebnisse exakt. Nature, 1928, Vol. 7, P. 235.
- 110 Rice J. A. Commentary of the Scientific Writings of J.W. Gibbs. V.I / F. G. Donnan and A. Haas, eds. New Haven, 1936.

-
- 111 Buff F. P. J. The Spherical Interface. I. Thermodynamics // J. Chem. Phys.. 1951, Vol. 19, № 12, P. 1591-1594.
- 112 Kondo S. J. Thermodynamical Fundamental Equation for Spherical Interface // J. Chem. Phys.. 1956, Vol. 25, № 4. P. 662-669.
- 113 Chandrasekhar S. Theory of hydromagnetic and hydrodynamic stability. 1961.
- 114 Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978.
- 115 Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: изд-во ЛГУ, 1960.
- 116 Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
- 117 Братухин Ю. К. Равновесие и устойчивость гетерогенных систем. Пермь: Пермский университет, 1987.
- 118 Братухин Ю. К., Макаров С. О. Гидродинамическая устойчивость межфазных поверхностей. Пермь: изд-во Перм. ун-та, 2005.
- 119 Братухин Ю. К., Макаров С. О. Межфазная конвекция. Пермь: изд-во Перм. ун-та, 1994.
- 120 Lewis J. B., Pratt H. R. C. Oscillating droplets. // Nature, 1953, Vol. 171, P. 1155-1161.
- 121 Sterling V., Scriven L. E. Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect // AIChE J., 1959, Vol. 5, Is. 4. P. 514-523.
- 122 Scriven, L. E. Dynamics of a fluid interface. Equation of motion for Newtonian surface fluids // Chem. Engng Sci., 1960, Vol. 12, Is. 4. P. 98-108.
- 123 Young N. O., et al. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient // J. Fluid Mech., 1959, Vol. 6, P. 350-359.
- 124 Pukhnachov V. V. Thermocapillary convection under low gravity // Fluid Dynamics Transaction. Warszawa: PWN, 1989., Vol. 14, P. 145-204.
- 125 Гидродинамика межфазных поверхностей: сб. статей 1979–1981 г. Пер. с англ. // Сост. Ю. А. Вуевич, Л. М. Рабинович. М.: Мир, 1984.
- 126 Самонов В. Е. Математическое моделирование движения тонкого слоя жидкости под действием поверхностных сил: дисс. канд. физ.-мат. наук. Ставрополь, 2003.
- 127 Pantaloni J., Bailleux B., Salan J., Velarde M.J. Rayleigh-Benard-Marangoni instability: New experimental results // J. Non-Equilib. Thermodyn., 1979, Vol. 4, P. 201-218.
- 128 Pukhnachov V.V. Thermocapillary convection under low gravity // Fluid Dyn. Trans., 1989, Vol. 14, P. 145-204.
- 129 Davis S.H. Thermocapillary instabilities // Ann. Rev. Fluid Mech., 1987, Vol. 19, P. 403-435.
- 130 Subramanian R. S., Balasubramaniam R. The motion of bubbles and drops in reduced gravity. UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- 131 Birikh R. V., et al. Liquid Interfacial Systems: Oscillations and Instability. New York: Marcel Dekker, 2003.

-
- 132 Starov V. M., Velarde M. G., Radke C. J. *Wetting and Spreading Dynamics* // Taylor & Francis, Inc., 2007, Surfactant Science Series. Vol. 138.
- 133 Joseph D.D., Renardy Y.Y. *Fundamentals of two-fluid dynamics. Part I.* New York: Springer-Verlag, 1992.
- 134 Зуев А.Л. Тепловая и Концентрационная Конвекция Марангони в Тонких Слоях Жидкости: Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Пермь, 2009.
- 135 Мизёв А.И. Экспериментальное исследование термокапиллярной конвекции от сосредоточенного источника тепла: Диссертация на соискание учёной степени Кандидата физико-математических наук, Пермь, 2000.
- 136 Денисова М.О. Нестационарная концентрационная конвекция Марангони в вертикальных слоях жидкости: Диссертация на соискание учёной степени Кандидата физико-математических наук, Пермь, 2013.
- 137 Гордеева В.Ю. Теоретическое исследование влияния термо- и концентрационно-капиллярных эффектов на динамику тонкого слоя испаряющейся полярной жидкости: Диссертация на соискание учёной степени Кандидата физико-математических наук, Пермь, 2014.
- 138 Гершуни Р.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука. 1972.
- 139 Benard H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide // *Rev. Gen. Sci. Pure Appl.*, 1900, Vol. 11, P. 1261-1268.
- 140 Block M. J. Surface tension as the cause Benard cells and surface deformation in a liquid film // *Nature*, 1956, Vol. 178, N 4534, P. 650-651.
- 141 Pearson J.R.A. On convection cells induced by surface tension // *J. Fluid Mech.* 1958. Vol. 5, № 4. P. 489-500.
- 142 Regnier V. S., Lebon G. Time-growth and correlation length of fluctuations in thermocapillary convection with surface deformation // *J. Mech. appl. Math.*, 1995, Vol. 48, Pt. 1, P. 57-75.
- 143 Андреев В. К., Захватаев В. Е., Рябицкий Е. А. Термокапиллярная неустойчивость. Новосибирск: Наука. 2000.
- 144 Vidal A., Acrivos A. Nature of the neutral state in surface tension driven convection // *Phys. Fluids.*, 1966, Vol. 9, N 3, P. 615-616.
- 145 Scriven L. E., Sterling C. V. On cellular convection driven by surface tension gradients: effect of mean surface tension and surface viscosity // *J. Fluid Mech.*, 1964, Vol. 19, N 3, P. 321-340.
- 146 Takashima M. Surface tension driven instability in a horizontal liquid layer with a deformable free surface. II. Overstability // *J. Phys. Soc. Japan.*, 1981, Vol. 50, N 8, P. 2751-2756.
- 147 Davis S. H. Thermocapillary instabilities // *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 1987, Vol. 19, P. 403-435.
- 148 Birikh R. V. Thermocapillary convection in horizontal layer of liquid // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 1966, Vol. 7, P. 43-49.

-
- 149 Terada T. Some experiments // Tokyo Imp. Univ., Aero. Res, Inst, Rept., 1928, Vol. 3, P. 1-47.
- 150 Hershey A, V. Ridges in a liquid surface due to the temperature dependence of surface tension // Phys. Rev., 1939, Vol. 56, P. 204.
- 151 Levich V. G. The influence of surface-active substances on the motion of liquids // Physicochem. Hydrodyn, 1981, Vol. 2, P. 85-94.
- 152 Кирдяшкин А.Г. Структура тепловых гравитационных и термокапиллярных течений в горизонтальном слое жидкости в условиях горизонтального градиента температуры. Препринт 79-82, Новосибирск 1982.
- 153 Зуев А. Л., Костарев К. Г. Концентрационно-капиллярная конвекция вблизи поверхности пузырька в горизонтальном слое неоднородного раствора жидкостей // Конвективные течения, Вып.1, Пермь: ПГПУ, 2003, С. 123-139.
- 154 Kostarev K. G., Zuev A. L., Viviani A. Oscillatory Marangoni convection around the air bubble in a vertical surfactant stratification // J. Comptes Rendus Mecanique, 2004, Vol. 332, № 1, P. 1-7.
- 155 Зуев А. Л., Костарев К. Г. Тепловая и концентрационная конвекция Марангони вокруг пузырька воздуха в жидкости // Гидродинамика, Вып. 14, Пермь: ПГУ, 2004, С. 88-99.
- 156 Kostarev K. G., Zuev A. L., Viviani A. Thermal and concentrational Marangoni convection at liquid/air bubble interface // J. Applied Mechanics, Transactions ASME, 2006, Vol. 73, № 1, P. 66-71.
- 157 Зуев А. Л., Костарев К. Г. Осцилляция конвективного течения вокруг пузырька воздуха в вертикально стратифицированном растворе поверхностно-активного вещества // ЖЭТФ, 2006, Т. 130, № 2, С. 363-370.
- 158 Зуев А. Л., Костарев К. Г. Экспериментальное изучение конвективных автоколебаний вблизи боковой поверхности пузырька воздуха в плоском прямоугольном канале // Конвективные течения, Вып. 2. Пермь: ПГПУ, 2005, С. 198-215.
- 159 Бирих Р. В., и др. Конвективные автоколебания вблизи поверхности пузырька воздуха в горизонтальном прямоугольном канале // Известия РАН. МЖГ, 2006, № 4, С. 30-38.
- 160 Бушуева К. А. и др. Развитие течения на межфазной поверхности пузырьков и капель в присутствии ПАВ // Конвективные течения. Пермь: ПГПУ, 2007, Вып. 3, С. 139-154.
- 161 Kostarev K. G., Zuev A. L., Viviani A. Experimental study of convective self-oscillations near the lateral surface of a bubble in a plane rectangular channel // Acta Astronautica, 2008, Vol. 62, № 6–7, P. 431-437.
- 162 Зуев А. Л., Костарев К. Г. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции // Успехи физических наук, 2008, Т. 178, № 10, С. 1065-1085.
- 163 Zuev A. L., Kostarev K. G. Certain peculiarities of the solutocapillary convection // Physics–Uspekhi (Advances in Physical Sciences), 2008, Vol. 51, № 10, P. 1027-1045.

-
- 164 Kostarev K. G., Zuev A. L., Viviani A. Experimental considerations of solutocapillary flow initiation on bubble/drop interface in the presence of a soluble surfactant // *Int. J. Microgravity Science and Technology*, 2009, Vol. 21, P. 59-65.
- 165 Бирих Р.В. и др. Концентрационная конвекция, инициируемая затопленным источником пав // *Конвективные течения*, № 4. 2009, С. 63-84.
- 166 Mizev A., Birikh R. Interaction between buoyant and solutocapillary convections induced by a surface-active source placed under the free surface // *Eur. Phys. J. Special Topics*, 2011, Vol. 192, P. 145-153.
- 167 Dupeyrat M. Nakache E. Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface // *Bioelectrochem. Bioenerget*, 1978, Vol. 5, P. 134-141.
- 168 Kovalchuk N.M. and Vollhardt D. Autooscillations of surface tension in water-alcohol systems // *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 4, P. 7987-7992.
- 169 Kovalchuk N.M. and Vollhardt D. Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer // *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 2006, Vol. 120, P. 1-31.
- 170 Kovalchuk N.M. and Vollhardt D. Effect of substance properties on the appearance and characteristics of repeated surface tension autooscillation driven by Marangoni force // *Phys. Rev. E*, 2004, Vol. 69, P. 016307-(1-13)
- 171 Magome N., Yoshikawa K. Nonlinear oscillation and ameba-like motion in an oil/water system // *J. Phys. Chem.*, 1996, Vol. 100, P. 19102-19105.
- 172 Yui H., Ikezoe Y., Takahashi T., Sawada T. The role of coexisting ions in a chemical oscillation induced by ionic surfactant molecules at a water/nitrobenzene interface // *J. Phys. Chem. B*, 2003, Vol. 10, 7. P. 8433-8438.
- 173 Ikezoe Y., Ishizaki S., Takahashi T., et al. Hydrodynamically induced chemical oscillation at a water/nitrobenzene interface // *J Colloid Interface Sci.*, 2004, P. 275-298.
- 174 Мизев А.И. Экспериментальное исследование термокапиллярной конвекции от сосредоточенного источника тепла. Часть 1: Твердый источник тепла // *ПМТФ*, 2004, Т. 45, № 4, С. 36-49.
- 175 Мизев А.И. Экспериментальное исследование термокапиллярной конвекции от сосредоточенного источника тепла. Часть 2: Источник тепла, индуцированный излучением // *ПМТФ*, 2004, Т. 45, № 5, С. 102-108.
- 176 Безуглый Б.А., Флягин В.М. Термокапиллярная конвекция в слое жидкости с квазиточечным источником тепла в подложке // *Изв. РАН. Механика жидкости и газа*, 2007, № 6, С. 124-134.
- 177 Савистовский Г. В кн.: Последние достижения в области жидкостной экстракции. Пер. с англ. М.: Химия, 1974, С. 204-254.
- 178 Рябицкий Е.А. Колебательная термокапиллярная неустойчивость равновесия плоского слоя в присутствии ПАВ // *Изв. РАН. МЖГ.*, 1993, № 1, С. 6-10.

-
- 179 Рябицкий Е.А. Термокапиллярная неустойчивость равновесия плоского слоя при наличии растворимого ПАВ // Изв. РАН. МЖГ., 1996, № 1, С. 3-8.
- 180 Chen C. F., Su T. F. Effect of surface tension on the onset of convection in a double-diffusive layer // *Phys. Fluids*, 1992, A4(11), P. 2360-2367.
- 181 McCaughan F., Bedir H. Marangoni convection with a deformable surface // *J. Appl. Maths. Mechs.* September, 1994, Vol. 61, P. 681-687.
- 182 Berg J., Acrivos A. The effect of surface active agents on convection cells induced by surface tension // *Chem. Eng. Sci.*, 1965, Vol. 20, P. 737-745.
- 183 Непомнящий Ф., Симановский И. Термокапиллярная конвекция в двухслойной системе в присутствии сурфактанта на поверхности // Изв. АН СССР. МЖГ., 1986, № 2, С. 3-8.
- 184 Mikishev A., Nepomnyashchy A. Long-wavelength Marangoni convection in a liquid layer with insoluble surfactant // *Microgravity Sci. Technol.*, 2010, Vol. 22, P. 415-423.
- 185 Городецкая А. В. Скорость поднятия пузырьков в воде и водных растворах при больших числах Рейнольдса // *ЖФХ.*, 1949, Т. 23, вып. 1, С. 71-78.
- 186 Фрумкин А., Левич В. // *ЖФХ.* 1947. № 21. С. 1183.
- 187 Cuenot B., Magnaudet J., Spennato B. The effects of slightly soluble surfactants on the flow around a spherical bubble // *J. Fluid Mech.*, 1997, Vol. 339, P. 25-53.
- 188 Sadhal S., Johnson R. Stokes' law past bubbles and drops partially coated with thin films // *J. Fluid Mech.*, 1983, Vol. 126, P. 237.
- 189 Haberman W.L., Morton R. K. An experimental study of bubbles moving in liquids. *Proc. ASCE*, 1954.
- 190 Duineveld P. C. Bouncing and coalescence of two bubbles in water. PhD Dissertation, Twente University, 1994, The Netherlands.
- 191 Bond W. N., Newton D. A. Bubbles, Drops, and Stokes' law (paper 2) // *Phil. Mag.*, 1928, Vol. 31, № 5, P. 794-800.
- 192 Takagi S., Prosperetti A. and Matsumoto Y., *Phys. Fluids*, 1994, Vol. 6, P. 3186-3188.
- 193 Shu Takagi, Toshiyuki Ogasawara, Masato Fukuta and Yoichiro Matsumoto. Surfactant effect on the bubble motions and bubbly flow structures in a vertical channel // *Fluid Dyn. Res.*, 2009, Vol. 41, P. 1-17.
- 194 Fukuta M, Takagi S and Matsumoto Y. Numerical study on the shear-induced lift force acting on a spherical bubble in aqueous surfactant solutions // *Phys. Fluids*, 2008, Vol. 20, P. 040704.
- 195 Takagi S., Ogasawara T., Matsumoto Y. The effects of surfactant on the multiscale structure of bubbly flows // *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2008, Vol. 366, P. 2117-29.
- 196 Yoichiro Matsumoto, Touki Uda and Shu Takagi The Effect of Surfactant on Rising Bubbles S. Balachandar and A. Prosperetti (eds), *Proceedings of the IUTAM Symposium on Computational Multiphase Flow* 2006, P. 311-321.

-
- 197 Mei R., Klausner J.F., Lawrence C.J. 1994, Phys. Fluids, Vol. 6, P. 418-420.
- 198 Mei R., 1993, Int. J. Multiphase Flow, Vol. 19, P. 509-525.
- 199 Harper J. On spherical bubbles rising steadily in dilute surfactant solutions // QJ Mechanics Appl Math., 1974, Vol. 27, P. 87-100.
- 200 Krzan M., Malysa K. Profiles of local velocities of bubbles in n-butanol, n-hexanol and n-nonanol solutions // Coll.Surf. A, 2002, Vol. 207, P. 279.
- 201 Loglio G., Degli Innocenti N., Tesei U., Cini R. et al. Rising of gas bubbles in aqueous medium in presence of surfactants // Il Nuovo Cimento, 1989, Vol. 12, P. 289-304.
- 202 Griffith R. The effect of surfactants on the terminal velocity of bubbles // Cem.Eng.Sci., 1962, Vol. 17, P. 1057-1070.
- 203 Maceiras R., Santana R., Alves S. Rise velocities and gas-liquid mass transfer of bubbles in organic solutions // Chem. Eng. Sci., 2007, Vol. 62, P. 6747-6753.
- 204 Зуев А. Л., Костарев К. Г., Шмыров А. В. в сб. Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты в сложных системах (Екатеринбург: Ин-т механики сплошных сред УрО РАН, 2003) с. 77.
- 205 Bratukhin Yu. K., Kostarev K. G., Viviani A, Zuev A. L. Experimental study of Marangoni bubble migration in normal gravity // Exp. Fluids, 2005, Vol. 38, Issue 5, P. 594-605
- 206 Craster R.V., Matar O.K. Dynamics and stability of thin liquid films // Rev. Mod. Phys., 2009, Vol. 81, P. 1131-1198.
- 207 Berg J. C., Acrivos A., Boudart M. Adv. Chem. Eng. 6 61 (1966)
- 208 Alekseenko S.V., Nakoryakov V.E., Pokusaev B.G. Wave Flow of Liquid Films. New York: Begell House, 1994.
- 209 Алексеенко С.В., Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г. Волнообразование при течении пленки жидкости на вертикальной стенке // Прикладная механика и теоретическая физика, 1979, № 6, С. 77-87.
- 210 Алексеенко С.В., Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Христофоров В.В. Трение при стекании пленки жидкости по вертикальной стенке // Инженерно-физический журнал, 1973, Т. 24, С. 824-830.
- 211 Alekseenko S.V., Nakoryakov V.E., Pokusaev B.G. Wave Flow of Liquid Films. New York : Begell House, 1994.
- 212 Алексеенко С.В., Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г. Волновое Течение Плёнок Жидкости. Новосибирск: Наука, 1992.
- 213 Scheid B., Ruyer-Quil C., Manneville P. Wave patterns in film flows: modelling and three-dimensional waves // Journal of Fluid Mechanics, 2006, Vol. 562, P. 183-222.
- 214 Edmonstone B.D., Matar O.K., Craster R.V. Flow of surfactant-laden thin films down an inclined plane // J Eng. Math., 2004, Vol. 50, P. 141-156.
- 215 Frenkel A. Halpern D. Stokes-flow instability due to interfacial surfactant // Physics of Fluids, 2002, Vol. 14, P. 45.
- 216 Blyth M.G. Pozrikidis C.J. Effect of surfactant on the stability of film flow down an inclined plane.// Fluid Mech., 2004, Vol. 521, P. 241-250.

-
- 217 Karpilova O.I., Sisoiev G.M., Shkadov V.Ya. Towards the problem of instability of a falling viscous-liquid film with a dissolved surfactant // *Fluid Dynamics*, 2001, Vol. 36, P. 880-889.
- 218 Макаров С. О. Гидродинамические явления на межфазных границах: Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Пермь, 2005
- 219 Косвинцев С.Р., Решетников Д.Г. Движение капель при диффузии растворимого ПАВ во внешнюю среду. Эксперимент // *Коллоидный журнал*, 2001, Т. 63, № 3, С. 350-358.
- 220 Kosvintsev S., Reshetnikov D., Bratukhin Yu., Velarde M. Marangoni convection and drop equilibrium in a Plateau conditions. докл. XXII Зимней школы по механике сплошных сред. Пермь, 1999. С. 33.
- 221 Lee K.S., Ivanova N, Starov V.M., et al. Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, Vol. 144, Is. 1–2. P. 54-65.
- 222 Zhdanov S.A., Starov V.M., Sobolev V.D., Velarde M.G. Spreading of aqueous SDS solutions over nitrocellulose membranes // *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, Vol. 264, Is. 2. P. 481-489.
- 223 Starov V., Ivanova N., Rubio R.G. Why do aqueous surfactant solutions spread over hydrophobic substrates // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, Vol. 161, Is. 1–2. P. 153-162.
- 224 Starov V., de Ryck G., A., Velarde M. G. On the spreading of an insoluble surfactant over a thin viscous liquid layer // *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, Vol. 190, P. 104-113.
- 225 Lee K.S., Starov V.M. Spreading of surfactant solutions over thin aqueous layers: Influence of solubility and micelles disintegration // *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, Vol. 314, Is. 2. P. 631-642.
- 226 Lee K.S., Starov V.M. Spreading of surfactant solutions over thin aqueous layers at low concentrations: Influence of solubility // *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, Vol. 329, Is. 2. P. 361-365.
- 227 Bull J.L., Grotberg J. B. Surfactant spreading on thin viscous films: film thickness evolution and periodic wall stretch // *Experiments in Fluids*, 2003, Vol. 34, P. 1-15.
- 228 Gaver D.P., Grotberg J. B. The dynamics of a localized surfactant on a thin film // *J. Fluid Mech.*, 1990, Vol. 213, P. 127-148.
- 229 Jensen O. E., Grotberg J. B. Insoluble surfactant spreading on a thin viscous film — shock evolution and film rupture // *J. Fluid Mech.*, 1992, Vol. 240, P. 259-288.
- 230 Halpern D., Grotberg J. B. Dynamics and transport of a localized soluble surfactant on a thin-film // *J. Fluid Mech.*, 1992, Vol. 237, P. 1-11.
- 231 Jensen O.E., Grotberg J.B. The spreading of heat or soluble surfactant along a thin liquid-film // *Phys. Fluids A (Fluid Dyn.)*, 1993, Vol. 5, № 1, P. 58-68.

-
- 232 Dussaud A.D., Troian S.M., Harris S. R. Fluorescence visualization of a convective instability which modulates the spreading of volatile surface films // *Physics of Fluids*, 1998, Vol. 10, Is. 7, P. 1588-1596.
- 233 Matar O.K., Troian S.M. Spreading of a surfactant monolayer on a thin liquid film: Onset and evolution of digitated structures // *Chaos*, 1999, Vol. 9, Is. 1, P. 141-153.
- 234 Dussaud A. D., Matar O. K., Troian S.M., Spreading characteristics of an insoluble surfactant film on a thin liquid layer: Comparison between theory and experiment // *Journal of Fluid Mechanics*, 2005, Vol. 544, P. 23-51.
- 235 Бирих Р.В., Денисова М.О., Костарев К.Г. Возникновение конвекции Марангони, вызванной локальным внесением ПАВ // *Изв. РАН. МЖГ*. 2011. №6, С.56-68.
- 236 Gordeeva V.Y., Lyushnin A.V. Study of the effect of spreading surfactants on thin films of polar liquids // *Book of abstracts of 8th International Topical Team Workshop on Two-Phase Systems for Ground and Space Applications*. September 16-19, 2013, Bremen. Universitat Bremen Press, 2013, P.82-83.
- 237 Gordeeva V.Y., Lyushnin A.V. The motion of spreading surfactant on thin film of polar liquids // *Proceeding of International Conference "Fluxes and structures in fluids"*, June 25-28, 2013, Saint-Peterburg. M.: MAKS Press, 2013, P.122-125.
- 238 Люшнин А.В., Гордеева В.Ю. Исследование устойчивости движения фронта испаряющейся тонкой водяной пленки при наличии растворимого сурфактанта // *Конвективные течения*, Пермь: ПГГПУ, 2013, Вып. 6. С. 9-17.
- 239 Люшнин А.В., Гордеева В.Ю. Исследование влияния поверхностно-активного вещества на движение тонкого слоя жидкости в длинноволновом приближении // *XVIII Зимняя школа по механике сплошных сред*, Пермь, Тезисы докладов. Пермь. Екатеринбург, 2013, С. 105.
- 240 Гордеева В.Ю., Люшнин А.В. Особенности испарения тонкого слоя воды в присутствии растворимого сурфактанта // *ЖТФ*. 2014. Т. 84, вып. 5. С. 28-34.
- 241 Deegan R.D., Bakakin O., Dupont T.F., et al. Contact line deposits in an evaporating drop // *Physical Review E*, 2000, Vol. 62, 1. P. 756.
- 242 Edmonstone B.D., Craster R.V., Matar O.K. Surfactant-induced fingering phenomena beyond the critical micelle concentration // *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, Vol. 564, P. 105-138.
- 243 Кистович А.В., Чашечкин Ю.Д., Шабалин В.В. Механизм формирования краевого валика в высыхающей капле биожидкости // *ЖТФ*, 2010, Т. 80, вып. 4. С. 41-46.
- 244 Leizerson I., Lipson S.G., Lyushnin A.V. Symbiosis of different-sized drops // *Physical Review*, 2003, Vol. 68, P. 051601.
- 245 Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F., et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // *Nature*, 1997, Vol. 389, P. 827-829.

-
- 246 Soulie V., Karpitschka S., Lequien F., et al. Salt-induced Marangoni flow in evaporating sessile droplets // 7th Conference of the International Marangoni Association, 2014, THE ABSTRACTS, P. 121.
- 247 Тарасевич Ю.Ю., Исакова О.П., Кондухов В.В., Савицкая А.В. Влияние режима испарения на пространственное перераспределение компонентов в испаряющейся капле жидкости на твердой горизонтальной подложке // ЖТФ, 2010, Т. 80, вып. 5, С. 45-53.
- 248 Holmberg K. Role of surfactants in water-borne coatings // Prog. Colloid Polym. Sci., 1998, Vol. 109, P. 254-259.
- 249 Wilson I., Alan D., Nicholson J. W., Prosser H. J. Waterborne coatings: Surface coatings. Elsevier Applied Science, Elsevier Science Publishers Ltd.: Amsterdam, 1990.
- 250 Scalarone D., Lazzari M., Castelvetro V., Chiantore O. Surface monitoring of surfactant phase separation and stability in waterborne acrylic coatings. Chem. Mater., 2007, Vol. 19, P. 6107-6113.
- 251 Storey R. F., Rawlins J. W. The Waterborne Symposium. Proceedings of the forty-first annual international waterborne, highsolids, and powder coating symposium, New Orleans, LA, February 24-28, 2014.
- 252 Still T., Yunker P., Yodh A. G. Surfactant-induced Marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops // Langmuir, 2012, Vol. 28, P. 4984-4988.
- 253 Sempels W., De Dier R., Mizuno H., et al. Auto-production of biosurfactants reverses the coffee ring effect in a bacterial system // Nat. Commun., 2013, Vol. 4, P. 1757.
- 254 Hu H., Larson R. G. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet // Langmuir, 2005, Vol. 21, P. 3972-3980.
- 255 Linde H., Friese P. Experimental evidence of new hydrodynamic surface instability // Z. Phys.Chem. (Leipzig), 1971, Vol. 247, P. 225. (in German)
- 256 Merson R.L., Qulnn J.A. Stagnation in a Fluid Interface: Properties of the Stagnant Film // A.1.Ch.E. Journal, Vol. 11, No. 3, P. 391-395.
- 257 Homsy G.M., Meiburg E. The effect of surface contamination on thermocapillary flow in a two-dimensional slot // J. Fluid Mech., 1984, Vol. 139, P. 443-45.
- 258 Пшеничников А.Ф., Яценко С.С. Конвективная диффузия от сосредоточенного источника поверхностно-активного вещества // Ученые записки ПГУ. Гидродинамика, 1974, Вып. V, № 316, С. 175-181.
- 259 Братухин Ю.К., Маурин Л.Н. Термокапиллярная конвекция в жидкости, заполняющей полупространство // Прикл. матем. и мех., 1967, Т. 31, С. 577-580.
- 260 Братухин Ю.К., Маурин Л.Н. Растворение нагретого тела, соприкасающегося со свободной поверхностью жидкости // Инж.-физ. журнал, 1968, Т.14, № 6, С. 1033-1037.

-
- 261 Братухин Ю.К., Макаров С.О. О вторичных термокапиллярных движениях солитонного типа // Изв. РАН, Механика жидкости и газа, 1992, № 4, С. 20-27
- 262 Shtern V., Hussain F. Azimuthal instability of divergent flows // J. Fluid. Mech., 1993, Vol. 252, P. 518-536.
- 263 Mizev A. Influence of an adsorption layer on the structure and stability of surface tension driven flows // Physics of Fluids, 2005, Vol. 17, P. 122107.
- 264 Suciú D.G., Smigelschi O., Ruckenstein E. Some Experiments on the Marangoni effect // AIChE Journal, 1967, Vol.13, No.6, P. 1120-1124.
- 265 Suciú D.G. On the structure of dissolving thin liquid films // AIChE Journal, 1969, Vol.15, No.5, P. 686-689.
- 266 Suciú D.G., Smigelschi O., Ruckenstein E. The spreading of liquids on liquids, // Journal of Colloid and Interface Science, 1970, Vol. 88, No. 4, P. 520-528.
- 267 Roché M., Li Z., Griffiths I.M., et al. Marangoni Flow of Soluble Amphiphiles // Physical Review Letters PRL, 2014, Vol. 112, P. 208302.
- 268 Priede J, et.all Experimental and numerical study of anomalous thermocapillary convection in liquid gallium // Physics of Fluids, 1999, Vol. 11, P. 3331-3339.
- 269 Schwabe D., Mizev A.I. Particles of different density in thermocapillary liquid bridges under the action of travelling and standing hydrothermal waves // Eur. Phys. J. ST., 2011, Vol, 192. P. 13-27.
- 270 Alvarez N.J. An Experimental and Theoretical Study of Surfactant Dynamics at Microscale Interfaces. Dissertations, 2011, Carnegie Mellon University Pittsburgh, Paper 79.
- 271 Jyh-Chen Chen, Shih-Fan Kuan. Thermocapillary convection in a rectangular cavity under the influence of surface contamination // J. Heat Mass transfer, 1992, Vol. 35, No. II, P. 2905-2910.
- 272 Ram Hanumanthu, Kathleen J. Stebe. Transient enhancement of thermocapillary flow in a two-dimensional cavity by a surfactant // Physics Of Fluids, 2007, Vol. 19, P. 042103 (14).
- 273 Mizev A.I., Shmyrov A.V. Influence of surfactants on thermocapillary convection on the confined interfaces // 7th Conference of the International Marangoni Association, 2014, THE ABSTRACTS, P.96.
- 274 Мизев А.И., Шмыров А.В. Взаимодействие термокапиллярного течения с поверхностной фазой в ячейке Хеле-Шоу // сборник научных трудов «Конвективные течения...» Выпуск 7, издательство ПГГПУ, Пермь, Россия, с. 37-60.
- 275 А.А. Абрамзон Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л., «Химия»,1975.
- 276 Ueno I., Tanaka S., Kawamura H. Oscillatory and chaotic thermocapillary convection in a half-zone liquid bridge // Phys. Fluids, 2003, Vol. 15, P. 408-416.

-
- 277 Schwabe D., Mizev A.I., Udhayasankar M., Tanaka S. Formation of dynamic particle accumulation structures in oscillatory thermocapillary flow in liquid bridges // *Phys. Fluids*, 2007, Vol. 19, P. 072102.
- 278 Camel D., Tison P., Garandet J.P. Experimental study of Marangoni flows in molten and solidifying Sn and Sn-Bi layers heated from the side // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2002, Vol. 18, P. 201-219.
- 279 Arafune K., Hirata A. Thermal and solutal Marangoni convection in In–Ga–Sb system // *J. Crystal Growth*, 1999, Vol. 197(4), P. 811-817.
- 280 Campbell T.A., Schweizer M., Dold P., A. Cröll, Benz K.W. Float zone growth and characterization of $Ge_{1-x}Si_x$ ($x \leq 10$ at %) single crystals // *J. Crystal Growth*, 2001, Vol. 226, P. 231-239.
- 281 Wuenscher M., Luedge A., Riemann H. Crucible-free pulling of germanium crystals // *J. Crystal Growth*, 2011, Vol. 318, P. 1039-1042.
- 282 Janz G.J. *Molten Salts Handbook*. Academic press, New York, 1967.
- 283 Murr L.E. *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading MA, 1975
- 284 Tillberg E., Carlberg T. Semi-confined Bridgman growth of germanium crystals in microgravity // *J. Crystal Growth*, 1990, Vol. 99, P. 1265-1272.
- 285 Janz G.J. *Molten Salts Handbook*. Academic press, New York, 1967.
- 286 Kazakov V.N., Sinyachenko O.V., Fainerman V.B., Pison U., Miller R. / *Dynamic surface tensiometry in medicine* // Elsevier, Amsterdam, 2000, Vol. 8
- 287 Hrnčíř E., Rosina J. Surface tension of blood // *Physiol Res.*, 1997, Vol. 46, No.4, P. 319-21.
- 288 Efentakis M., Dressman J.B. Gastric juice as a dissolution medium: surface tension and pH // *Eur J Drug Metab Pharmacokinet*, 1998, Vol. 23, No. 2, P. 97-102.
- 289 Казаков В.Н., Миллер Р, Синяченко О.В. и др. Динамическая межфазная тензиометрия – новый метод изучения биологических жидкостей // *Вестник новых мед. Технологий*, 1998, Вып.4(4): 100-103, С. 1197.
- 290 Казаков В.Н., Синяченко О.В., Файнерман В.Б., Миллер Р. Динамическое поверхностное натяжение биологических жидкостей в медицине. Донецк: Из-во мет. Ун-та, Донецк, 1997, с. 296.
- 291 Казаков В.Н., Синяченко О.В., Постовая М.В. и др. Межфазная тензиометрия биологических жидкостей // *Вопросы теории, методы и перспективы использования в медицине. Архангельская клиника экспериментал. Медицины*, 1998, Вып.7(1), С. 5-12.
- 292 Kazakov V.N., Sinyachenko O.V., Trukhin D.B., Pison U. Dynamic interfacial tensiometry of biologic liquids – does it have an impact on medecine // *Coll. Syrfac.*, 1998, Vol. 143 (2-3), P. 441-459.
- 293 Синяченко О.В., Губергриц Н.Б., Череватская Е.Ю., Иванова Е.В. Перспективы применения динамической межфазной тензиометрии в клинической гепатологии // *Украинский мед. Жур.*, 2001, Вып. 15, С. 16-20.

-
- 294 Лыков А.А. Динамика показателей межфазной тензиометрии у больных с язвенной болезнью двенадцатиперстной кишки // Архив клинической и экспер. Медицины., 2003, Т 12, №1, С.26-29.
- 295 Казаков В.Н., Синяченко О.В., Файнерман В.Б., Бариов Э.Ф., Миллер Р., Ермолаева М.В., Сидоренко И.А. Динамическое поверхностное натяжение биологических жидкостей здоровых людей // Арх. клин. и экспер. Медицины, 1996, Т.5, №1, С.3-6.
- 296 Писчасова Г.К. Поверхностно-активные свойства слюны. Омск:1981. – 81 с.
- 297 Adamczyk E., Arnebrant T., Glantz P.O. Time-dependent interfacial tension of whole saliva-bacteria mixes // Acta Odontol Scand., 1997. Vol. 55, № 6. P. 384-389.
- 298 Удод А.А., Зинкович И.И., Прокофьева Т.И. Динамическая тензиометрия ротовой жидкости // Архив клин. и экспериментальной медицины, 2004, Т. 13, № 1-2, С. 88-91.
- 299 Robertson B., L.M.G. van Gold, Batenburg J.J. Pulmonary Surfactant. From Molecular Biology to Clinical Practice // Elsevier, Amsterdam 1992, P. 635-663.
- 300 Gunther A, Seeger W. Resistance to surfactant inactivation. In: Robertson B, Taeusch H, editors. Surfactant therapy for lung disease. (Lung biology in health and disease). New York: Marcel Dekker; 1995. P. 269–292.
- 301 Колосов В.П., Добрых В.А., Одириев А.Н., Луценко М.Т. Диспергационный и мукоцилиарный транспорт при болезнях органов дыхания. Монография. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 276 с.
- 302 Chakraborty M., Kotecha S. Pulmonary surfactant in newborn infants and children // Breathe, 2013, Vol. 9, No. 6, P. 477-488.
- 303 Загорулько А.К. Состояние сурфактанта при различных формах туберкулёза лёгких // Пробл. Туберкулёза, 1988, № 2, С. 58-61.
- 304 Анаев Э.Х. Маркеры воспаления в конденсате выдыхаемого воздуха // Новые лекарства и новости фармакотерапии НИИ пульмонологии МЗ РФ, Москва, 2002, № 2, С. 9-11.
- 305 Пеленёва И.М. Особенности течения туберкулёза лёгких у больных различных профессиональных групп в зависимости от состояния сурфактантной системы лёгких: диссертация на соискание степени канд. мед. наук, Пермь, 1998.
- 306 Ерохин В.В., Лепеха Л.Н. Морфофункциональные изменения сурфактантной системы лёгких при туберкулёзе лёгких // Вест. РАМН.- 2000, № 12, С. 31-35.
- 307 Gunasekara L., Schoel W. M., Schirch S., et al. Comparative study of mechanisms of surfactant inhibition // Biochimica et Biophysica Acta (BBA). Biomembranes. 2008, Vol. 1778, No. 2, P. 433-444.
- 308 Лепеха Л.Н., Ерохин В.В. Морфофункциональное состояние сурфактантной системы при туберкулёзе лёгких // Пробл. туберкулёза. 2003, № 3, С. 51-54.

-
- 309 Анаев Э.Х., Чучалин А.Г. Исследование конденсата выдыхаемого воздуха в пульмонологии (обзор зарубежной литературы) // Пульмонология. 2002, № 2, С. 57-66.
- 310 Анаев Э.Х., Чучалин А.Г. Конденсат выдыхаемого воздуха в диагностике и оценке эффективности лечения болезней органов дыхания // Пульмонология. 2006, № 4, С. 12-20.
- 311 Хышиктуев Б.С., Байке Е.Е. Уровень продуктов липопероксидации и показатели антиоксидантной защиты в конденсате выдыхаемого воздуха у больных туберкулёзом органов дыхания // Пробл. туберкулёза. 2004, № 9, С. 39-41.
- 312 Effros R. M., Dunning M. B., Biller J. et al. The promise and perils of exhaled breath condensates // Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol., 2004, Vol. 287, P. 1073-1080.
- 313 Balbi B. et al. Bronchoalveolar lavage, sputum and exhaled clinically relevant inflammatory markers: values in healthy adults // The European respiratory journal, 2007, Vol. 30, No. 4, P. 769-81.
- 314 Черенков А.А. К вопросу об оценке состояния сурфактантной системы у больных различными формами лёгочного туберкулёза при проведении респираторной поддержки // Фтизиатрия и пульмонология. 2011, № 2 (2), С. 70-71.
- 315 Сидоренко Г.И., Зборовский Э.И., Левина Д.И. Атравматичный метод определения поверхностно-активных свойств лёгких: Метод. рекомендации. Минск, 1981.
- 316 Пеленева И.М., Шурыгин А.А., Мизев А.И., Трофименко А.И., Макарова Е.А., Алексеева Ю.А. Оценка интенсивности перекисного окисления липидов в конденсатах выдыхаемого воздуха у практически здоровых лиц // Туберкулез и социально-значимые заболевания, 2013, № 2, С. 78-79.
- 317 Гельцер Б.И. Респираторное влаговыведение и значение его исследования в пульмонологии // Тер. архив. 2000. № 3. С. 46-50.
- 318 Добрых В.А., Мун И.Е. Некоторые проблемы изучения конденсата выдыхаемого воздуха при патологии органов дыхания // Пробл. туберкулёза. 2005. № 3. С. 33-35.
- 319 Анаев Э.Х. Неинвазивный метод (конденсат выдыхаемого воздуха) в диагностических и лечебных программах при заболеваниях органов дыхания: автореф. дис. д-ра мед. наук, Минск, 2005.
- 320 Анаев Э.Х., Авдеев С.Н., Чучалин А.Г. Исследование рН конденсата выдыхаемого воздуха при воспалительных заболеваниях лёгких // Пульмонология, 2005, № 5, С. 75-79
- 321 Скрыгина Е.М. Фосфолипидный состав сурфактанта и альвеолярных макрофагов бронхоальвеолярного смыва в диагностике и оценке эффективности лечения у больных туберкулёзом лёгких: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Минск, 1994.
- 322 Таганович А.Д. Исследование сурфактантной системы лёгких с помощью биохимических методов // Пульмонология, 1996, № 2, С. 45-50.

-
- 323 Автандилов Г.Г. Морфометрия в патологии / Г.Г. Автандилов. М.: Медицина, 1990. 382 с.
- 324 Анаев Э.Х. Муколитическая терапия: рациональный выбор. ФГУ «НИИ пульмонологии» ФМБА России, Москва.
- 325 Kharitonov SA. Exhaled markers of inflammatory lung diseases: Ready for routine monitoring? // Swiss Med Wkly, 2004, Vol. 134(13-14), P. 175-192.
326. Невзорова В.А. Неинвазивные методы диагностики воспаления при бронхиальной астме // Оригинальные исследования, 2004, №2, С. 40-45.
- 327 Fairchild C.L.; and Stampfer J.F. Particle concentration in exhaled breath // Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1987, Vol.48, P. 948-949.
- 328 <http://www.calmiamedical.com/index.shtml>
- 329 Enhorning G. Pulmonary surfactant function studied with the pulsating bubble surfactometer (PBS) and the capillary surfactometer (CS) // Comp Biochem Physiol A Mol Integr Physiol, 2001, Vol. 129, Issue 1, P. 221-226.