

1. чешских процессов в алюминиевом электролизере// Прикладная физика. 2004. № 5. С. 33—42.
2. Сушков А. И., Троицкий И. А. Металлургия алюминия. — М.: Металлургия, 1965.
3. Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф. и др.// Прикладная электрохимия. — М.: Госхимиздат, 1962. С. 275—330.
4. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные методы решения задач газовой динамики. — М.: Наука, 1992.

5. Быков В. И., Злобин В. С., Тимофеев В. Н., Багаев Б. М., Пингин В. В., Проворова О. Г., Архипов В. Г., Альчиков В. В., Добровец Б. С., Овчаренко В. Е., Садовский В. М. Математическое моделирование физических полей в алюминиевых электролизерах. — Красноярск, 2002. С. 75—98.

Статья поступила в редакцию 25 июля 2006 г.

## Increase of aluminum electrolysis efficiency by means of mathematical modeling

A. V. Alatortsev, R. N. Kuzmin, N. P. Savenkova  
Moscow State University, Moscow, Russia

O. G. Provorova  
Krasnoyarsk State University, Krasnoyarsk, Russia

*Authors consider some opportunities to increase aluminum electrolysis cells work efficiency with the help of mathematical modeling. The model bases on multidimensional Navier-Stokes equations and Maxwell's system taking into account induced currents. Authors have created the application suite that implements offered mathematical model. As computational results, the dynamics of liquid metal-electrolyte interface for various cell geometries are introduced.*

УДК 532.64:532.612

## Критический анализ опытов по измерению углов смачивания и сил поверхностного натяжения

С. И. Иголкин  
Балтийский государственный технический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

*Выполнен обзор некоторых классических монографий и первоисточников по проблемам поверхностного натяжения и смачивания поверхностей. Установлены противоречия традиционных подходов и обоснована необходимость корректировки сложившейся системы описания пограничных эффектов. Экспериментально уточнены силовые характеристики статического взаимодействия жидкости и твердого тела. Предложены альтернативная трактовка явления разрыва жидкой среды, а также методы обработки результатов, исключающие необходимость введения поправок при эталонных измерениях.*

### Углы смачивания и поверхностные явления на границах сред

Для описания явлений в области контакта тел и на свободных поверхностях более века назад были выработаны термины и методы, позволившие с удовлетворительной точностью решать многие практические задачи [1, 2]. Однако при более тщательном рассмотрении этих явлений обнаруживается, что в сложившуюся систему представлений об их физической модели были заложены довольно грубые допущения. Для инженерных расчетов

на современном уровне оказываются необходимыми устранение погрешностей и уточнение схемы описания поверхностных эффектов.

Классическая теория явлений на границе жидкости и твердого тела базируется на двух основополагающих константах, которыми являются коэффициент поверхностного натяжения (КПН) жидкости и угол смачивания жидкостью твердого тела  $\Theta$ . Они тесно связаны между собой и с условиями на общей границе с окружающей газовой средой. В частности, капиллярные эффекты отражают не только силу поверхностного натяжения

жидкости, но и учитываемое углом смачивания взаимодействие жидкости с твердой стенкой капилляра.

Из подробного изложения предмета [3] следует, что выбор базовых "констант" зависит от целого ряда дополнительных обстоятельств. Например, углы смачивания бывают равновесными и неравновесными. Неравновесные подразделяются на динамические и статические, а внутри каждого из них выделены углы смачивания при постоянной и, естественно, при непостоянной смоченной поверхности. В итоге обсуждается более десятка параметров, влияющих на реализацию конкретного угла смачивания [3].

Все особенности определения  $\Theta$ , как правило, выпадают из рассмотрения, и в подавляющем большинстве случаев задачи сводятся к вариантам полного смачивания или полного несмачивания поверхностей.

Для теоретических выводов и технических расчетов в рассматриваемом разделе физики практически всегда вводятся и иные дополнительные упрощения, в которых неизвестные величины заменяются их приближенными значениями. Например, при рассмотрении равновесия капли на поверхности в качестве независимой переменной величины вводится площадь основания капли, исчисляемая из ее радиуса [3], сложная кривая поверхности жидкости в капилляре заменяется сферической и т. д.

Только в таких упрощениях и только для равновесного угла  $\Theta$  выводится знаменитое уравнение Юнга (1804 г.), связывающее угол смачивания и поверхностные натяжения на границах сред [3, 4]

$$\cos\Theta_0 = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}, \quad (1)$$

где нижние пары индексов относятся к контактирующим парам веществ, на границе между которыми измеряется или вычисляется поверхностное натяжение;

$S$  — твердая поверхность;

$L$  — жидкость;

$G$  — газ.

Отметим, что прямые измерения взаимодействия между фазами, т. е. измерения  $\gamma_{ij}$  представить достаточно сложно, хотя бы по причине неопределенности направления приложения сил. (Что, как, куда натягивает и что сопротивляется данному натяжению.)

В работе [3] отмечено, что за 170 лет существования основного теоретического уравнения (1) не получено достаточно полного его экспериментального подтверждения. Указаны две публикации, в которых справедливость этого уравнения ставится под сомнение [5, 6]. В последние три десятилетия проблема практически не обсуждалась.

Классический учебник физики Ландау [4] уделяет данному вопросу один параграф объемом в полторы страницы, в котором все параметры уравнения (1) без сомнений считаются константами. Поясняющий рисунок, приведенный здесь без искажений из первоисточника [4], при строгом рассмотрении оказывается противоречащим реально наблюдаемым фактам (рис. 1).

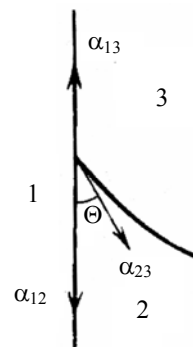


Рис. 1. Поверхностные натяжения и угол смачивания [4]:

1 — твердое тело; 2 — жидкость; 3 — газ;

$\Theta$  — угол смачивания;

$\alpha_{ij}$  — поверхностные натяжения на границах сред

Наглядной иллюстрацией несоответствия являются значения угла смачивания вдоль всей контактной поверхности капли воды, находящейся на наклонной или вертикальной плоскости (рис. 2).

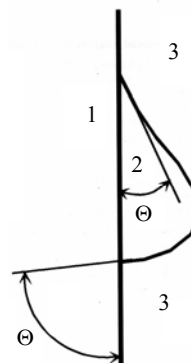


Рис. 2. Углы смачивания в капле на вертикальной стенке:

1 — твердое тело; 2 — жидкость; 3 — газ;

$\Theta$  — угол смачивания

Явная зависимость угла смачивания от внешних условий получается и при рассмотрении поведения жидкости в капилляре. Наблюдения показывают, что для разных объемов одной и той же жидкости, в одном и том же цилиндрическом капилляре угол смачивания существенно меняется (рис. 3). Считать этот параметр константой можно только в очень грубом приближении.

Очевидно, что в пределах одного объекта, капли или капилляра этот угол,  $\Theta$ , по крайней мере,

не является константой, а дополнительный учет внешних сил (аэродинамических, инерции, тяжести и т. п.) делает выбор угла смачивания совершенно произвольным. Следовательно, он не может отвечать уравнению (1) без учета достаточно существенных поправок.

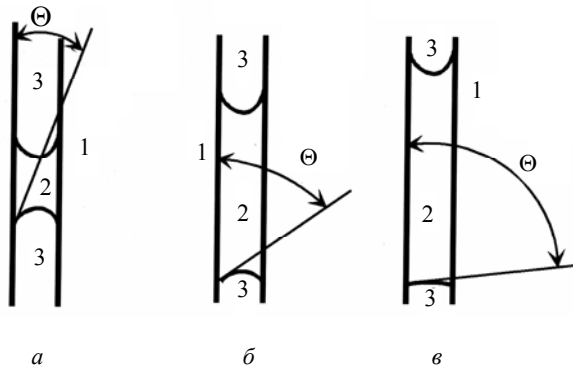


Рис. 3. Углы смачивания в капилляре:

1 — твердое тело; 2 — жидкость; 3 — газ;

Θ — угол смачивания;

а, б, в — различаются только объемом жидкости

К указанным особенностям определения угла смачивания Θ в уравнении (1) добавляется задача нахождения не просто КПН вещества, а индивидуального КПН каждого вещества в паре (в контакте) с другим веществом. В силу множественности подобных пар веществ понятно, что такие измерения возможны лишь в частных случаях, и в справочниках они отсутствуют. Более того, если натяжение жидкости как силовой фактор еще измеряют, то значения натяжения поверхностей твердых тел только констатируются, и только после специальных преобразований результатов иных, косвенных, данных. Согласно [7] КПН с уменьшением размера частицы нелинейно уменьшается и стремится к нулю (поправка Толмена и др.), в классических терминах имеется полная свобода выбора угла смачивания как базового параметра для получения произвольного результата.

В этой связи можно поставить вопрос о правомерности использования угла смачивания Θ в качестве константы для расчета характеристик поверхностных явлений. Наилучший путь к ответу на этот вопрос подсказывается рисунком из работы [3] (рис. 4). Смысл его заключается в том, что для устранения непреодолимых сложностей в объяснении некоторых экспериментальных данных искусственно вводятся макро- и микроскопический углы смачивания. Капиллярные явления при этом дополнительно подразделяются на явления первого и второго рода. Последние обусловлены "зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от кривизны поверхности жидкости".

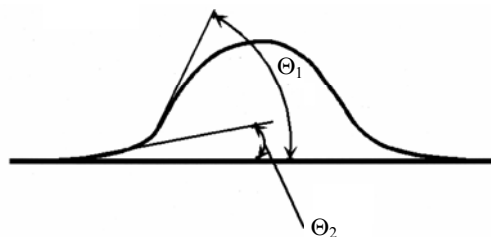


Рис. 4. Углы смачивания в лежащей капле [3]:

Θ<sub>1</sub> — макроскопический угол; Θ<sub>2</sub> — микроскопический угол

Введено понятие силы адгезии как силы взаимодействия между разнородными поверхностями. Оно является весьма строгим, хотя и недостаточным для объяснения и расчета параметров явлений на границах сред. При ясном физическом смысле этого термина как силы отрыва одной среды от другой в энциклопедии [11] и в других публикациях приводится его определение через работу изменения поверхностной энергии контактирующих тел. Таким образом, вместо прямого измерения силы разделения сред используются три вышеупомянутых косвенных значения поверхностных натяжений плюс угол смачивания.

Согласно [3] в некоторых задачах определения характеристик смачивания применяется термин силы адгезионного натяжения, т. е. тангенциальной силы, действующей со стороны твердого тела на единицу длины линии смачивания

$$\tau_a = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

В работе [12] сделана попытка прямого измерения этой силы в эксперименте по вытаскиванию из жидкости плоской пластины. Из постановки и трактовки результатов опыта следует, что сила действует только по линии смачивания, а взаимодействие всех остальных молекул двух фаз на контактирующих поверхностях из рассмотрения выпадает. Введение адгезионного натяжения как формального термина ничего не проясняет в физике явления и по-прежнему не дает никаких правил для определения угла смачивания.

Об удачности попыток разрешения противоречий в теориях и расчетах с применением терминов смачивания и поверхностного натяжения можно судить по анализу поведения еще одного искусственного параметра — коэффициента растекания [3], который в зависимости от особенностей адсорбции (еще один вводимый параметр) согласно экспериментальным данным может уменьшаться, увеличиваться, менять знак и т. д.

В ряде конкретных случаев классический подход требует знать поведение веществ в терминах их "автофорбности", "гидрофорбности" или "олеофорбности". К названным конструкциям добав-

ляется обязательность анализа на "кинетический гистерезис", вызываемый сопротивлением ("трением") возле линии смачивания, учет уравнения Венцеля—Дерягина с коэффициентом шероховатости поверхности [3]. Однако и этого оказывается недостаточно. Подобно макроскопическому и микроскопическим углам смачивания вводится термин "критическое поверхностное натяжение смачивания" – натяжение, при котором происходит переход от "ограниченного" смачивания к "полному".

Но даже и это не разрешает все возникающие проблемы. Например, не выяснены причины изменения натяжения во времени, природа 30%-ного увеличения теплоты смачивания для воды, прошедшей магнитную обработку [13]. Есть данные об уменьшении плотности вещества в малых частицах [14] и о невыполнении для них уравнения Лапласа для давления под искривленной поверхностью [15].

Приведенные примеры многочисленных попыток развития и применения разнообразных терминов для анализа физического явления явно свидетельствуют о недостатках используемого в настоящее время его описания. Особенно очевидно это проявляется в отсутствии однозначных правил определения базовых терминов, на которых строятся все существующие теории — угла смачивания и КПН.

Представляется малообоснованной необходимость использования такого числа характеристик для описания взаимодействия, реализуемого посредством обыкновенных связей молекул жидкости и твердого тела. В работах [3, 8—10] названные макроскопические параметры никак не связываются со свойствами самих молекул. Описания носят в основном эмпирический характер, а причины конкретного поведения тех или иных интегральных характеристик остаются за пределами рассмотрения. В монографии [10] названы семь компонент, составляющих силы взаимодействия между молекулами: дисперсионное взаимодействие Лондона, водородная связь, диполь-дипольное взаимодействие, индукционное взаимодействие,  $\pi$ -связь, донорно-акцепторная связь и электростатическое взаимодействие. Ряд взаимодействий можно продолжить, однако большого смысла в этом нет, поскольку представления о силовом поле между молекулами в классическом подходе никак не используются.

На практике неопределенность традиционных терминов означает только то, что угол смачивания в действительности не является константой, с которой следует начинать расчеты количественных характеристик контактных явлений. Этот угол зависит от суперпозиции ряда явлений и процессов и должен быть конечным результатом, отражаю-

щим реакцию жидкости на сумму всех внешних воздействий.

В силу множества причин методы определения сил поверхностного натяжения также не удовлетворяют современным требованиям и являются источником многочисленных погрешностей в конкретных вычислениях. Следствия этих погрешностей значительно серьезны.

Подводя итоги, можно сделать вывод об актуальности поиска более совершенной системы представления явлений на границе двух (или трех) сред. Для этого необходимы более тщательный анализ известных фактов и новые, более совершенные методы определения роли объемных и поверхностных сил при взаимодействии жидкости с твердым телом.

### Измерения поверхностного натяжения на границе жидкости и твердого тела

Явление поверхностного натяжения достаточно редко можно наблюдать в чистом виде, без соблюдения определенных условий на границе с иными средами. В частности, капиллярные эффекты, согласно известным формулам, определяются только размером капилляра и КПН. Но в действительности они неотделимы от проблем контакта жидкости и твердой стенки капилляра [3, 8]. При более тщательном рассмотрении вопроса обнаруживается, что стандартные формулы в этой области практически всегда требуют учета дополнительных условий и введения существенных поправок к принятым константам [9]. Наилучшим образом описанную ситуацию проясняет достаточно простой опыт.

Тело с плоским смачиваемым дном опускалось в сосуд с водой, уравновешенный на весах. После погружения всей поверхности в процессе вертикального подъема измерялась сила отрыва  $F$  твердой плоскости от поверхности жидкости (рис. 5).

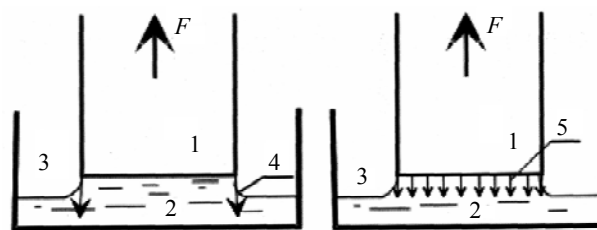


Рис. 5. Схема опыта по отрыву плоского тела:  $F$  — сила, измеряемая в опыте; 1 — твердое тело; 2 — жидкость; 3 — газ; 4 — нагрузка, распределенная по периметру тела; 5 — давление, распределенное по площади поверхности тела

В соответствии с классическими представлениями за силовое взаимодействие здесь ответст-

венны силы поверхностного натяжения, и максимальная сила отрыва цилиндра весом  $G$  от поверхности жидкости пропорциональна длине образующей цилиндра  $\pi d$  и поверхностному натяжению  $\gamma$  [1]

$$F = G + \pi d \gamma \cos \Theta. \quad (2)$$

Краевой угол  $\Theta$  у кромки цилиндра переменный. Сила отрыва будет максимальной при вертикальном направлении границы жидкости, что отвечает нулевому углу смачивания относительно образующей цилиндра. С другой стороны, параметры взаимодействия должны бы зависеть от состава и свойств каждой фазы, но это не отражается в формуле (2). В общем случае суммарная сила отрыва тела весом  $G$  должна складываться из поверхностной силы, пропорциональной периметру тела, вынимаемого из жидкости, и объемной силы, зависящей от площади поверхности

$$F = G + k\gamma P + \beta S, \quad (3)$$

где  $k\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости с возможной поправкой;

$P$  — смачиваемый периметр;

$\beta$  — неизвестный пока коэффициент пропорциональности;

$S$  — площадь смоченной поверхности.

Измерения проводились с набором пластин, цилиндров разной формы и площади, тел с необычной формой, например металлических дисков с несколькими отверстиями разного диаметра и т. д. Определялась сила отрыва тел, изготовленных из разных материалов (стекло, сталь, латунь, алюминий и др.). Варьирование в широких пределах абсолютных размеров и химического состава используемых предметов является принципиальным отличием представляемых экспериментов от аналогичных "классических" опытов.

На рис. 6 показаны результаты измерения силы отрыва стеклянных пластинок от поверхности воды. Зависимость силы отрыва от периметра поверхности оказалась нелинейной. Сравнение результатов опытов с теоретической прямой, построенной по уравнению (2) (внизу графика), показывает существенные расхождения между ними. Формула (2) не соответствует результатам экспериментов.

График зависимости силы отрыва от смоченной площади свидетельствует о линейной зависимости этих двух величин (рис. 7). Это означает, что третий член в формуле (3) является определяющим: сила отрыва прямо пропорциональна смоченной площади. Второй член формулы (3), зависящий от поверхностного натяжения, несуществен или не играет никакой роли.

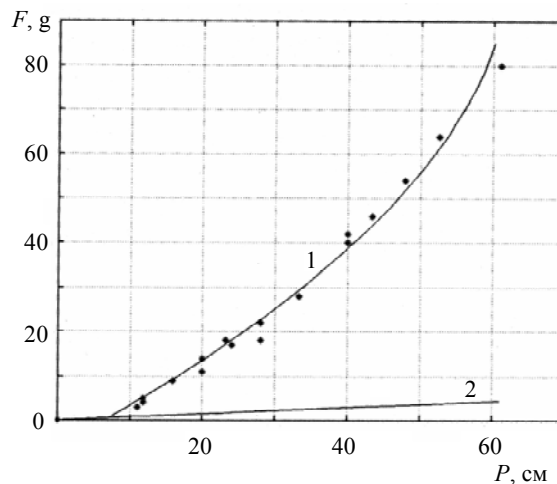


Рис. 6. Зависимость силы отрыва тела от периметра твердой поверхности:

1 — экспериментальная зависимость; 2 — теоретическая прямая, построенная по уравнению (2)

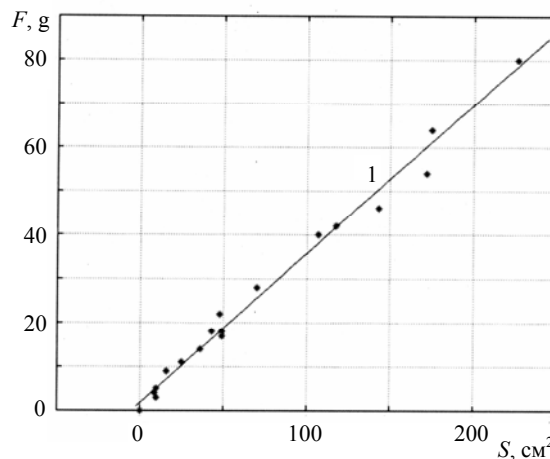


Рис. 7. Зависимость силы отрыва от площади поверхности:

1 — экспериментальная зависимость

Последнее заключение представляется наиболее вероятным. Это показали специальные эксперименты с тонкостенными трубками. Обработка результатов измерений в зависимости от смоченного периметра для тел сложной формы не дает прямой связи этих величин. Зато во всех случаях строго соблюдается линейная зависимость силы отрыва от площади. Таким образом, установлено, что форма плоской поверхности и ее периметр не имеют значения.

Опыты с разными по природе твердыми телами показали существенность фактора химического состава и состояния поверхности. Если учесть, что материалы смачиваются жидкостью неодинаково, имеют разную адгезию, то такой результат неудивителен. Однако он не отражается классической формулой (2), в которой важен только КРН жид-

кости. Если же сила отрыва зависит не от периметра и КПН, а от площади контакта, то именно так и должно проявляться влияние материала твердого тела.

Из результатов эксперимента следует, что формула (3) справедлива при нулевом втором члене и при следующих значениях коэффициента  $\beta$ : для пары сталь—вода  $\beta = 41$ , для пары вода—латунь  $\beta = 15$ , для пары вода—стекло  $\beta = 37$ , для пары вода—алюминий  $\beta = 40 \text{ Н/м}^2$ . Значения  $\beta$  для стали, стекла и иных хорошосмачиваемых материалов близки к одному предельно достижимому пределу. Этот предел, очевидно, определяется не взаимодействием фаз, а прочностью связей молекул жидкости между собой. В рамках погрешности измерений можно полагать, что обнаруженный "предел прочности воды для свободной внешней границы" близок в величине  $\beta = \sigma_T = 40 \text{ Н/м}^2$ .

Для слабосмачиваемых поверхностей эксперименты отражали факт меньшей силы взаимодействия молекул жидкости и твердого тела по сравнению с притяжением молекул воды между собой. Для плохосмачиваемых поверхностей сила отрыва, естественно, приближалась к нулю, а для несмачиваемых — изменяла знак. Установлено, что при разных чистоте и шероховатости поверхностей сила отрыва также различается. Подчеркнем, что сила поверхностного натяжения воды (если она существует) никак не отразилась в результатах данных опытов.

Описанные выше эксперименты по сути идентичны одному из эталонных методов измерения величины КПН — методу отрыва кольца [9, 16—18]. К сожалению, в современных справочниках и энциклопедиях не указывается, что для получения "правильного" результата при обработке измерений, даже при их безупречной подготовке, необходимо вводить достаточно большие поправки, зависящие от геометрии устройства и от объема мениска.

График этих поправок, взятый из работы [9], в точности воспроизведен на рис. 8. Прямое влияние главного фактора — площади поверхности, погружаемой в жидкость, в базовом методе "отрыва кольца" [9, 17, 18] не учитывалось. Использование параметров измерительной схемы,  $R$  и  $r$ , а также корректно неопределяемого объема мениска  $V$  в качестве аргументов функции на рис. 8 не позволяет обработать результаты [17, 18] с получением исходных численных значений. Однако характер "эталонных" поправок отвечает описанным выше зависимостям силы отрыва от площади и периметра погружаемого тела.

Таким образом, метод "отрыва кольца" в процессе обработки измерений формально опирается на не обнаруживаемую реально "силу поверхност-

ного натяжения". С другой стороны, классические измерения фактически совпадают с результатами опытов, представленных на рис. 6 и 7. Поправки, необходимые в "классическом" методе для получения "истинного" поверхностного натяжения [9] через периметр кольца, отвечают линейной зависимости силы отрыва кольца от его площади.

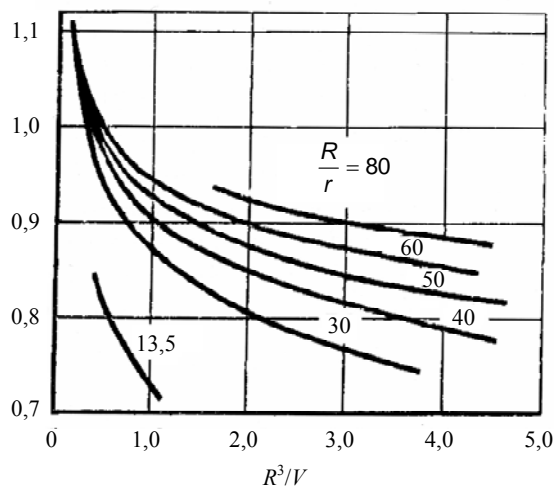


Рис. 8. Поправки к методу отрыва кольца [9]:  $R$  — радиус кольца;  $r$  — радиус проволоки, из которого изготовлено кольцо;  $V$  — объем мениска

Основой для объяснения обнаруженных связей силовых и геометрических характеристик поверхностей может служить обыкновенная парная потенциальная функция взаимодействия молекул [10], описываемая, например, стандартным потенциалом Леннарда—Джонса. В самом общем виде силовое взаимодействие существует для любых молекул и любых веществ, находящихся в произвольном агрегатном состоянии. Потенциальная функция подобна для всех одинаковых пар молекул, где бы они не находились. Эта функция существует и в газовой фазе, и в твердом кристалле, и на поверхности жидкости, и в ее объеме уже только потому, что молекулы везде одинаковы. С такой точки зрения для расчета параметров взаимодействия поверхностей жидких и твердых тел достаточно определений сил адгезии и межмолекулярного (когезионного) взаимодействия между всеми молекулами жидкости во всем объеме, а не только на свободной поверхности.

Итоги опытов приводят к заключению о том, что капля воды, висющая на потолке, удерживается там не поверхностными силами искривленной границы жидкости с воздухом (рис. 9, а), а адгезионной силой на всей площади контакта жидкости с твердым телом в сочетании с объемным растяжением всей массы капли (рис. 9, б).

Форма поверхности капли является следствием перераспределения внутренних напряжений от

границы разнородных сред. При этом поверхностное натяжение жидкости как особая реально действующая сила никак не выделяется.

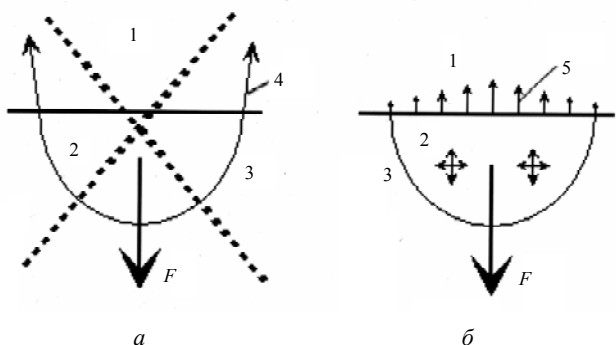


Рис. 9. Схема распределения напряжений в висящей капле: 1 — твердое тело; 2 — жидкость; 3 — газ; 4 — нагрузка, распределенная по периметру капли (поверхностное натяжение); 5 — давление, распределенное по площади контакта капли с поверхностью твердого тела; F — суммарная сила тяжести капли

Отметим также, что фактическое отсутствие сил "поверхностного натяжения" по направлениям вдоль свободной границы жидкости не означает отсутствие энергии образования новой поверхности. Дополнение к классическим представлениям в части энергетики поверхностного слоя состоит в том, что работа по увеличению энергии поверхности с ростом ее площади совершается объемной силой, направленной по нормали к поверхности разрыва. Законы сохранения при этом соблюдаются в полной мере, и энергетическая формулировка понятия КПН [1] остается корректной.

### Отрыв капель от поверхностей под действием силы тяжести

Метод измерения коэффициента поверхностного натяжения через определение массы капель, отрывающихся от капилляра конечного размера, является наиболее простым, хорошо воспроизводимым, и наряду с методом отрыва кольца считается эталоном для измерений этого параметра [9].

Однако более тщательный анализ условий проведения этих эталонных измерений и система их обработки содержат трудноразличимые, на первый взгляд, логические изъяны и ставят ряд неразрешимых вопросов о физической природе явления. Существующие ответы на них не могут удовлетворить современным требованиям к надежности и точности конечных результатов. Это касается имеющихся погрешностей в измерительных областях и неверной асимптотике поведения теоретических зависимостей при увеличении или уменьшении диаметра капилляра.

Учитывая сложности с определением КПН в динамических процессах и для малых капель [7], имеет смысл уточнить особенности эталонных опытов.

Классическая теория отрыва жидкой капли от капилляра сводится к формуле для определения массы капли G через радиус капилляра r и поверхностное натяжение  $\gamma$  [9]

$$G = 2\pi r\gamma. \tag{4}$$

Эта зависимость изображена прямой 1 на рис. 10.

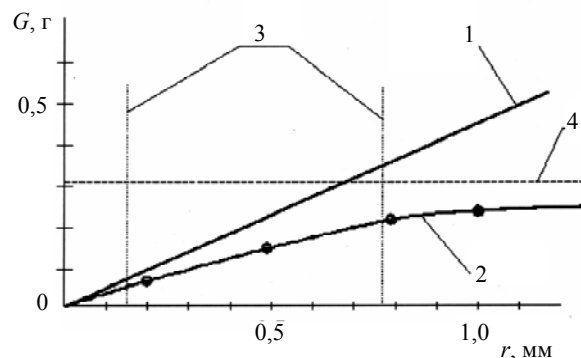


Рис. 10. Сила отрыва капли от капилляра: 1 — классическая теоретическая зависимость; 2 — реальная экспериментальная кривая; 3 — рекомендуемый диапазон измерений; 4 — асимптотическое значение G

Стандартная методика проведения опыта обязывает к соблюдению ряда условий и ограничений, а обработка полученных результатов для получения "правильного" значения  $\gamma$  требует введения существенных поправок. Эти поправки, согласно [9], представляют собой функцию от r.

Она затабулирована, и восстановленный с ее помощью график реальной массы капли показан кривой 2 (см. рис. 10). Измерения рекомендуется проводить в узком диапазоне абсолютных размеров (см. рис. 10, прямые 3), где поправка "сравнительно невелика" и "линейно связана с размером".

Из графика видно, что расхождения теории и эксперимента значительны и по крайней мере не вполне соответствуют понятию "эталонного опыта". Природа отклонений четко не установлена, и сам характер изменения реальной массы капли реально не отражается линейной зависимостью от размера капилляра. Асимптотика поведения функции массы отрывающейся капли в пределе больших размеров не подтверждает теоретическую зависимость. Более того, очевидно, что реальный объем большой капли на практике стабилизируется и начиная с некоторой площади капилляра, соизмеримой с размерами капли, не зависит от размера поверхности, с которой происходит отрыв. Если исключить из рассмотрения динамический фактор, т. е. дополнительное натекание жидкости из окружающих областей после достижения условий от-

рыва, то максимальный размер каплю можно считать постоянным (см. рис. 10, прямая 4).

Данный факт хорошо объясняется в терминах предельного напряжения отрыва или разрыва жидкости, найденного в опытах по отрыву плоских поверхностей от поверхности воды. Упрощенно без учета особенностей распределения напряжений по объему отрыв начинается при условии достижения предела текучести жидкости  $\sigma_\tau$  под действием гидростатического давления

$$\sigma_\tau = \rho gh. \quad (5)$$

Массу объема жидкости в момент потери устойчивости системы, т. е. при нарушении равновесия по пределу прочности жидкости  $\sigma_\tau$ , очевидно, следует вычислять при такой форме объекта, при которой наклон свободной поверхности достигает вертикального направления. Тогда для большой плоской поверхности контакта твердого тела с висющей каплей эта масса определится как масса полусферы

$$G = \frac{2}{3} \pi r^3 \rho g.$$

Здесь  $h \approx r$  — максимальный вертикальный размер капли, который в момент потери устойчивости близок к размеру ее окончательного радиуса  $R$ .

Поскольку все члены формулы — константы, имеем постоянный предельный радиус отрывающейся капли:  $R = \text{const}$ . В соответствии с реальной кривой массы капли (см. рис. 10, кривая 2) и из результатов опытов по отрыву плоскости (см. рис. 7) в равной мере следует, что численное значение этой величины при нормальных условиях для воды близко к значению 0,42 см. Это соответствует массе капли  $G_{\text{max}} = \text{const} = 0,31$  г.

При малых радиусах капилляра условия отрыва изменяются, причем наибольшие изменения происходят в соотношениях геометрических параметров капилляров и капель. Упрощающие допущения здесь использовать уже нельзя и необходимо строго вычислять значения всех площадей, объемов и нагрузок. В этом случае оценить можно только асимптотический характер поведения кривой веса капли. Из опытов ясно, что для малых капилляров радиус отрывающейся капли значительно больше радиуса капилляра (рис. 11, а).

Тогда условие отрыва в терминах предела прочности жидкости  $\sigma_\tau$  можно записать следующим образом:

$$G = \pi r^2 \sigma_\tau. \quad (6)$$

Для малого радиуса капилляра  $r$  в допущении, что каплю можно считать правильным шаром с объемом, зависящим только от радиуса самой капли  $R$ , ее масса равна

$$G = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g.$$

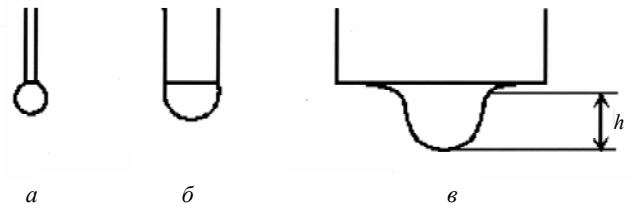


Рис. 11. Геометрические соотношения капли и капилляра: а —  $r < R$ ; б —  $r = R$ ; в —  $r \gg R$ , где  $r$  — радиус капилляра;  $R$  — радиус отрывающейся капли

В промежуточной области, где радиус капли соизмерим с радиусом капилляра (см. рис. 11, б), на условие отрыва равным образом оказывают влияние и суммарная масса капли  $G$ , и гидростатическое давление столба жидкости высотой  $h$ . Точный расчет в этом случае сложен и требует вычисления напряжений в характерных точках капли.

Логично ожидать, что переход от одной зависимости к другой будет линейным, и стыковка уравнений (5) и (6) в промежуточной области даст в первом приближении сумму напряжений отрыва

$$\sigma_\tau = \text{const} = \sigma(G) + \sigma(h) = f_1 \frac{G}{\pi r^2} + f_2 \rho gh, \quad (7)$$

где  $f$  — геометрические поправки, учитывающие особенности твердой поверхности и несферичность отрывающегося объекта.

Уравнение (7), объединяющее решения для крайних областей проведения данного опыта (рис. 12), качественно верно отражает реальную экспериментальную зависимость во всем возможном диапазоне площадей и форм поверхностей отрыва.

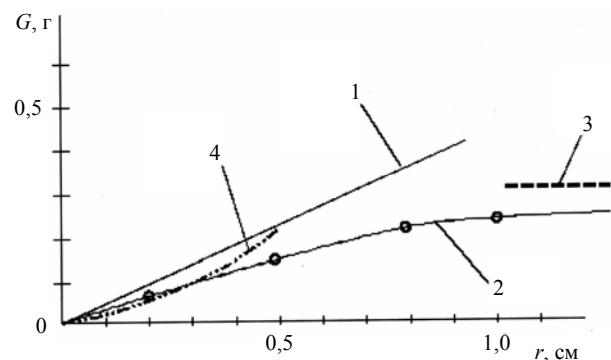


Рис. 12. Решения для массы отрывающейся капли через предел текучести:

1 — классическая теоретическая зависимость; 2 — реальная экспериментальная кривая; 3 — асимптотическое значение  $G$  для бесконечной поверхности отрыва; 4 — кривая массы капли для малых площадей сечения капилляра

Более того, только в таком виде возможен анализ результатов подобных опытов, проводимых с разными условиями формирования капли, напри-



мер с разной степенью смачиваемости поверхностей, при разных схемах подачи жидкости и т. д. Подчеркнем, что классический график 1, выражаемый формулой (4), совпадает с экспериментальной кривой 2 только в нулевой точке, а при больших радиусах поверхности отрыва дает абсурдный результат, согласно которому возможен отрыв бесконечно больших капель.

### Выводы

1. Сила отрыва твердой поверхности от поверхности жидкости непропорциональна смачиваемому периметру. Эта сила прямо пропорциональна площади плоской поверхности тела, отрываемого от жидкости.

2. Напряжения, действующие вдоль свободной поверхности жидкости, в опытах не обнаружены, и поэтому поверхностное натяжение как реально действующая сила в равновесных жидких структурах или отсутствует, или настолько мало, что им можно пренебречь по сравнению с силами объемного взаимодействия.

3. Коэффициент поверхностного натяжения в расчетах логично заменить практически постоянным коэффициентом объемного натяжения, пределом прочности (текучести) межфазной контактной границы, или предельным напряжением адгезии  $\beta$ .

4. Для хорошосмачиваемых твердых поверхностей можно считать, что максимальная сила их отрыва определяется не адгезией, а пределом прочности жидкости, точнее — пределом ее текучести  $\sigma_\tau$ , который может быть определен по аналогии с пределом прочности твердых тел. В соответствии с результатами представленных опытов для воды его значение близко к  $\sigma_T = \beta \approx 40 \text{ Н/м}^2$ .

5. Опыты по отрыву капель от капилляров показывают, что масса капель также определяется не силой поверхностного натяжения, а объемным пределом текучести  $\sigma_\tau$ , зависящим только от парной потенциальной функции взаимодействия молекул. Эта функция одинакова для всех молекул как на поверхности, так и в объеме жидкости.

6. Углы смачивания твердой поверхности жидкостью не являются константами. Они не связаны с поверхностным натяжением и должны определяться отдельно.

Лучшее согласие теории и данных эксперимента в предлагаемом способе обработки результатов достигается заменой выбираемой области приложения и направления действия напряжений в кап-

ле при полном отсутствии учета силы поверхностного натяжения. Энергетическая формулировка термина коэффициента поверхностного натяжения, которая согласно [1] отражает различие в энергиях связи молекул на поверхности и в объеме жидкости, в данном опыте не затрагивается и не нарушается. В отличие от силового определения КПН энергетическая формулировка остается спорной.

*Автор выражает благодарность*

*Н. П. Оленникову и В. С. Иголкину за участие в постановке и проведении экспериментов, а также А. И. Григорьеву за плодотворное обсуждение результатов данного исследования.*

### Л и т е р а т у р а

1. Физические величины: Справочник/ Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
2. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике: 4-е изд., испр. — М.: Наука, Физматлит, 1996. — 624 с.
3. Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964. — 567 с.
5. Pethica B. A., Pethica T. J. Proc. Sec. Intern: Congress Surface Activity. — London, 1957. V. 3. P. 131—135.
6. Bikerman J. J. Surface Chemistry. — New York. Academic Press, 1958. — 501 p.
7. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 338 с.
8. Зимон А. Д. Адгезия жидкостей и смачивание. — М.: Химия, 1974. — 416 с.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 489 с.
10. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. — М.: Металлургия, 1963. — 291 с.
11. Физический энциклопедический словарь/ Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. энциклопедия, 1984. — 944 с.
12. Jonson R. E., Dettre R. H. Surface and Colloid Science/Ed. by E. Matievic. — New York, 1969. V. 2. P. 85—153.
13. Классен В. И.// ДАН СССР, 1966. Т. 166. № 6. С. 1383—1385.
14. Петров Ю. И. Физика малых частиц. — М.: Наука, 1982. — 359 с.
15. Петров Ю. И. О поверхностном натяжении и поверхностном давлении в кластерах и малых частицах// Известия РАН. Сер. физическая. 1998. Т. 62. № 6. С. 1142—1148.
16. Lecomte du Nouy P. J.// Gen. Physiol 1, 521, (1919).
17. Harkins W. D., Jordan H. F.// J. Am. Chem. Soc. 1930. № 52. P. 1751.
18. Freud B. B., Freud H. Z.// Ibid. P. 1772.

*Статья поступила в редакцию 23 октября 2006 г.*

## Critical analysis of the experiments on wetting corners and surface tension forces measurements

S. I. Igolkin

Baltic State Technical University, St.-Petersburg, Russia

*The review is executed of some classical doctrines devoted to problem of a surface tension and wetting of firm surfaces by liquids. Force characteristics of static interaction of a liquid and firm surface are experimentally measured and compared with etalon procedure. Errors of the standard formulas of surface tension coefficient determination are found out, their probable reasons are analyzed. New method is offered to describe the liquid break phenomena and formation of a new surface. It does not require so essential amendments as classic one.*

УДК 669.017

## Дробный показатель и каналы диффузии для полиэтилена высокой плотности

Г. В. Козлов, Л. Х. Нафадзокова

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия

*Показана возможность описания процессов диффузии в полиэтилене в рамках концепции дробного дифференцирования. Дана физическая интерпретация каналов диффузии как совокупности микрополостей флуктуационного свободного объема. Рассмотрено применение разных интерпретаций дробного показателя и его связи со структурой полимера.*

Ранее была выдвинута гипотеза, что ряд физических систем, которые могут быть описаны уравнениями в дробных производных, должны содержать в себе каналы, входящие в состав некоторой фрактальной структуры [1]. Структура собственно каналов переноса может быть различной и порождаться определенной фрактальной структурой среды. В этом случае дробный показатель соответствует относительной доле каналов, открытых для протекания (диффузии) [1].

К указанным физическим системам с полным основанием следует отнести и полимеры при температурах ниже их температуры стеклования (плавления). Как известно [2], такие полимеры обладают фрактальной структурой. Кроме того, предполагается [3], что процессы диффузии в них реализуются через микрополости свободного объема, совокупность которых и формирует каналы диффузии. Очень важно, что относительная доля флуктуационного свободного объема  $f_{gl}$  связана с фрактальной размерностью структуры  $d_f$  соотношением [4]

$$f_{gl} = 6 \cdot 10^{-3} \left( \frac{d_f}{d - d_f} \right), \quad (1)$$

где  $d$  — размерность Евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае  $d = 3$ ).

Использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства (ГОСТ 16338-85, марка 276), имеющий среднюю молекулярную массу  $1,5 \cdot 10^5$  и степень кристалличности  $K = 0,687$ . Пленки ПЭВП толщиной  $\sim 0,1$  мм получены методом прессования под давлением 20 МПа при температуре 460 К. Затем из пленок вырезали образцы в форме двухсторонней лопатки с базовой длиной 50 и шириной 10 мм, которые испытывались на растяжение в интервале температур 293—363 К при скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . По характеристикам плато холодного течения была рассчитана относительная доля областей локального порядка (кластеров)  $\phi_{kl}$  согласно [4]. Далее была определена размерность  $d_f$  согласно уравнению [2]

$$d_f = 3 - 6 \left( \frac{\phi_{kl}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения макромолекулы, равная  $18,9 \text{ \AA}$  для ПЭВП [5];  $C_\infty$  — характеристическое отношение, равное 5,7 для ПЭВП [6].