

مطالعه پخش مواد فعال در سطح SDS ، CTAB ، Tween 80 و Arkopal 15 بر روی سطح آب

حمید مدرس

استادیار دانشکده مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

اسماعیل جمشیدی

استاد دانشکده مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

شکوفه حکیم

دانشجوی دوره دکتری مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(تاریخ دریافت ۷۶/۶/۷، تاریخ تصویب ۷۸/۲/۱۱)

چکیده

رفتار مواد فعال در سطح یونی SDS ، CTAB و غیر یونی Tween 80 و Arkopal 15 بر روی سطح آب با ضخامت زیاد به صورت تئوری و تجربی مطالعه شده است. تئوری و آزمایش نشان می دهد که مسافت طی شده توسط لبه فیلم پخش شونده به کشش سطحی ماده فعال در سطح و مایع زیرین، همچنین ویسکوزیته و دانسیته مایع زیرین بستگی دارد. بررسی مسافت طی شده به وسیله مواد مختلف فعال در سطح بر روی سطح آب موافقت خوبی را بین نتایج تجربی و مدل تئوری نشان می دهد.

کلید واژه ها: پخش، ماده فعال در سطح، آب، مدلسازی ریاضی

مقدمه

پژوهشهای اولیه [۲-۱] و [۱۰] نشان داد که مولکولهای ماده فعال در سطح دارای یک سر آب دوست می باشند که می تواند به مولکول آب متصل شود و سر دیگر مولکول از یک زنجیر هیدروکربنی آب گریز تشکیل شده که باعث می شود ماده فعال در سطح بر روی سطح آب باقی بماند. هنگامیکه یک قطره از ماده فعال در سطح بر روی سطح تمیز آب قرار می گیرد یک لنز تشکیل می دهد ولی به تدریج مایع به صورت یک لایه نازک از کناره های لنز بر روی سطح آب پخش می شود. این لایه نازک را تک لایه می گویند.

انتقال جرم از مایع به تک لایه سریع بوده و مرحله تعیین کننده سرعت، انتقال ماده از طریق جابجایی در طول سطح می باشد که به اثر مارانگونی [۱۲] معروف است. مطابق این اثر نیروی محرکه جهت پخش، گرادیان کشش سطحی می باشد که به صورت یک تنش برزی بر روی آب عمل نموده و در نتیجه لایه مرزی تشکیل می شود.

(در سطح) $Z=0$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial X} = -\mu \frac{\partial U}{\partial Z}$$

(۱)

γ کشش سطحی و μ ویسکوزیته آب می باشد.

Fay [۶] و Hoult [۱۱] به روش آنالیز ابعادی نشان دادند که حرکت لبه فیلم پخش شونده حاصل از لایه های نازک روغن بر روی سطح یک مایع غیر قابل امتزاج با آن مثل آب دریا با عمق زیاد از معادله کلی زیر پیروی می کند:

$$l = k \frac{S^{\frac{1}{2}} t^{\frac{3}{4}}}{(\mu\rho)^{\frac{1}{4}}}$$

(۲)

S ضریب پخش می باشد و به صورت زیر تعریف می شود:

$$S = \gamma_0 - \gamma_{01} - \gamma_1$$

تئوری و تجربی مورد مطالعه قرار گرفته است. لازم به ذکر است که در مواد فعال در سطح یونی، بخش آنیونی مولکول (SDS) و بخش کاتیونی مولکول (CTAB) فعالیت سطحی آنرا تعیین می کند در حالیکه برای مواد فعال در سطح غیر یونی (Arkopal 15 و Tween 80) زنجیر پلی اکسی اتیلن $(CH_2CH_2O)_n$ فعالیت سطحی را تعیین می کند.

آزمایش

در جدول (۱) شرکتهای سازنده مواد فعال در سطح مورد استفاده در این مقاله و خواص فیزیکی آنها ارائه شده است.

از آب به دلیل فراوانی و کشش سطحی بالای آن در مقایسه با مایعات دیگر (دارای کشش سطحی بسیار زیاد) مانند گلیسرول و جیوه، به عنوان مایع زیرین استفاده شد. آزمایشات در یک کانال شیشه ای به ابعاد $2 \times 8 \times 60$ سانتیمتر انجام گردید. آب مورد استفاده دو بار تقطیر شده و ارتفاع آن درون کانال ۱ سانتی متر بود. قبل از هر آزمایش کانال شیشه ای ابتدا با محلول گرم اسید سولفوریک و اسید نیتریک (به نسبت ۱۰ به ۱) و سپس با مقدار کافی آب مقطر شسته می شد. چون حالت فیزیکی مواد فعال در سطح مورد استفاده متفاوت بوده است از یک محلول 0.02% مولار این مواد در آب در آزمایش پخش استفاده گردید. اگر از مواد فعال در سطح جامد در همان حالت جامد استفاده می کردیم به علت متفاوت بودن شکل هندسی ذرات جامد در مقایسه با شکل متقارن یک قطره مایع، عمل پخش به صورت یکنواخت از لبه های جامد صورت نگرفته و مقایسه خوبی بین این مواد ممکن نمی شد.

از یک دوربین فیلمبرداری ویدیویی ناسیونال شماره ۸ با تعداد ۲۵ فریم در هر ثانیه برای ثبت حرکت یک فویل آلومینیومی (با قطر ۶ میلی متر و ضخامت 0.02 میلی متر) به عنوان نشانه گر حرکت استفاده شد. قطر فویل آلومینیومی کوچکترین اندازه ای است که قابل تشخیص و ثبت توسط دوربین می باشد. دوربین در ارتفاع 110 سانتی متری به صورت عمود بر کانال قرار داده شده و برای مشخص کردن حرکت فویل آلومینیومی یک مقیاس مدرج که قابل رؤیت بوده در زیر کانال قرار داده

γ_0 کشش سطحی مایع زیرین، γ_1 کشش سطحی روغن و γ_{01} کشش بین سطح روغن و مایع زیرین می باشد.

رابطه مشابهی توسط Joos و Pintens [۱۲] برای مسافت طی شده به وسیله لبه فیلم پخش شونده بر روی لایه ضخیم آب بر حسب زمان به دست آمد:

$$l = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi_0^{\frac{1}{2}}}{(\mu\rho)^{\frac{1}{4}}} t^{\frac{3}{4}} \quad (3)$$

بطوریکه $\pi_0 = \gamma_0 - \gamma_{01}$

Dagan [۵] پخش دو بعدی ماده فعال در سطح نامحلول را بر روی لایه ضخیم از مایع بررسی نمود. او معادله پیوستگی برای مایع زیرین و فیلم پخش شونده و معادله ممنوم برای مایع زیرین را حل نمود. مدل نهایی ارائه شده به صورت زیر می باشد:

$$l = 0.95 \frac{(-\delta\Gamma_s)^{\frac{1}{2}}}{(\mu\rho)^{\frac{1}{4}}} t^{\frac{3}{4}} \quad (4)$$

که در آن Γ_s غلظت سطحی ماده فعال در سطح و δ معادل $\frac{\partial\gamma}{\partial T}$ می باشد.

Foda و Cox [۷] یک روش حل عددی بر اساس شبیه سازی برای پخش یک بعدی یک فیلم نازک نامحلول در آب بر روی سطح آب با ضخامت زیاد به دست آوردند که در آن از یک معادله حالت برای بیان حالت فیلم استفاده شده بود. تنها تحقیق قابل توجه در مورد پخش مواد سطح فعال محلول در آب بر روی سطح آن توسط Suciū و همکاران [۱۳] انجام شده است. آنها به صورت تجربی میدان سرعت به وجود آمده تحت تأثیر اثر مارانگونی را خارج از محیط پخش شونده به دست آورده و دریافتند که در مورد پخش ایزوبوتانول در آب سرعت اولیه به فشار سطحی بستگی دارد.

در این مقاله رفتار پخش مواد فعال در سطح یونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) و مواد فعال در سطح غیر یونی تویین ۸۰ (Tween 80) و آرکوپال ۱۵ (Arkopal 15) بر روی لایه ضخیمی از آب به صورت

جدول ۱: خواص فیزیکی مواد فعال سطحی.

نام تجارتي	Tween 80	Arkopal 15	CTAB	SDS	نام شیمیایی
سازنده	Rhone-Poulenc	Hoechst	BDH	Merck	Polyoxyethylene(20)- Sorbitan monooleate Nonyl phenol- Polyglycol ether Cetyl trimethyl- Ammunium Bromide Sodium dodecyl- Sulfate
وزن مولکولی (مول/گرم)	۱۳۰۹/۶۹	۸۸۱/۱۷	۳۶۴/۴۶	۲۸۸/۳۸	
ویسکوزیته (سانتی پویز)	۴۲۵	*۸۵ ± ۱۰	--	--	
HLB	۱۵	۱۵	(۱)	۴۰	
حالت فیزیکی (۲۰ °C)	مایع	مایع	جامد	جامد	
CMC (۲۵ °C)	۱۰ ^{-۶} × ۹/۹۳	حدود ۱۰ ^{-۶}	زیر ۱۰ ^{-۳}	**۰/۰۰۸۳	

*ویسکوزیته، مگاپاسکال (۵ °C)

**CMC (۲۰ °C)

(۱) عدد HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) برای CTAB در دسترس نمی باشد.

جداول (۲) و (۳) گزارش شده اند که بر اساس آنها می توان شکل کلی مدل تغییرات مسافت طی شده (l) را در مقابل زمان (t) به صورت $l = kt^{\frac{3}{4}}$ پیشنهاد نمود. در مدلسازی ریاضی برای نحوه پخش مواد فعال در سطح که در زیر ارائه می گردد نشان داده خواهد شد که به صورت تحلیلی شکل کلی مدل حاصل از نتایج آزمایش با اصول فیزیکی قابل توجیه می باشد.

مدلسازی ریاضی

Dagan [۵] در دو ناحیه عمل پخش را مورد بررسی قرار داده و روش حل خود را ارائه نمود: ۱- ناحیه حول مرکز پخش ماده فعال در سطح ۲- ناحیه نزدیک لبه فیلم.

در روشی که در این مقاله در نظر گرفته شده است حجم قطره مایع پخش شونده کوچک می باشد، بنابراین

شد. برای شروع آزمایش قطرات کوچکی از محلول ماده فعال در سطح در آب به حجم ۰/۰۳ سانتی متر مکعب از یک میکرو بورت (با حجم کلی ۱ سانتی متر مکعب و دقت ۰/۰۱ سانتی متر مکعب) در تماس با سطح آب در محل قرار گرفتن فویل قرار گرفت و مسافت طی شده توسط فویل بوسیله دوربین ثبت شد. تمام آزمایشات سه بار و در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد (دمای اتاق) انجام گردید. کششهای سطحی مورد نیاز با روش «نلقه Du Nouy (Fisher Surface Tensiomat) اندازه گیری شد. لبه فیلم پخش شونده عمود بر جهت حرکت بوده و نشان دهنده ناچیز بودن اثر دیواره های کانال بر روی حرکت و در نتیجه یک بعدی بودن حرکت بر روی سطح می باشد.

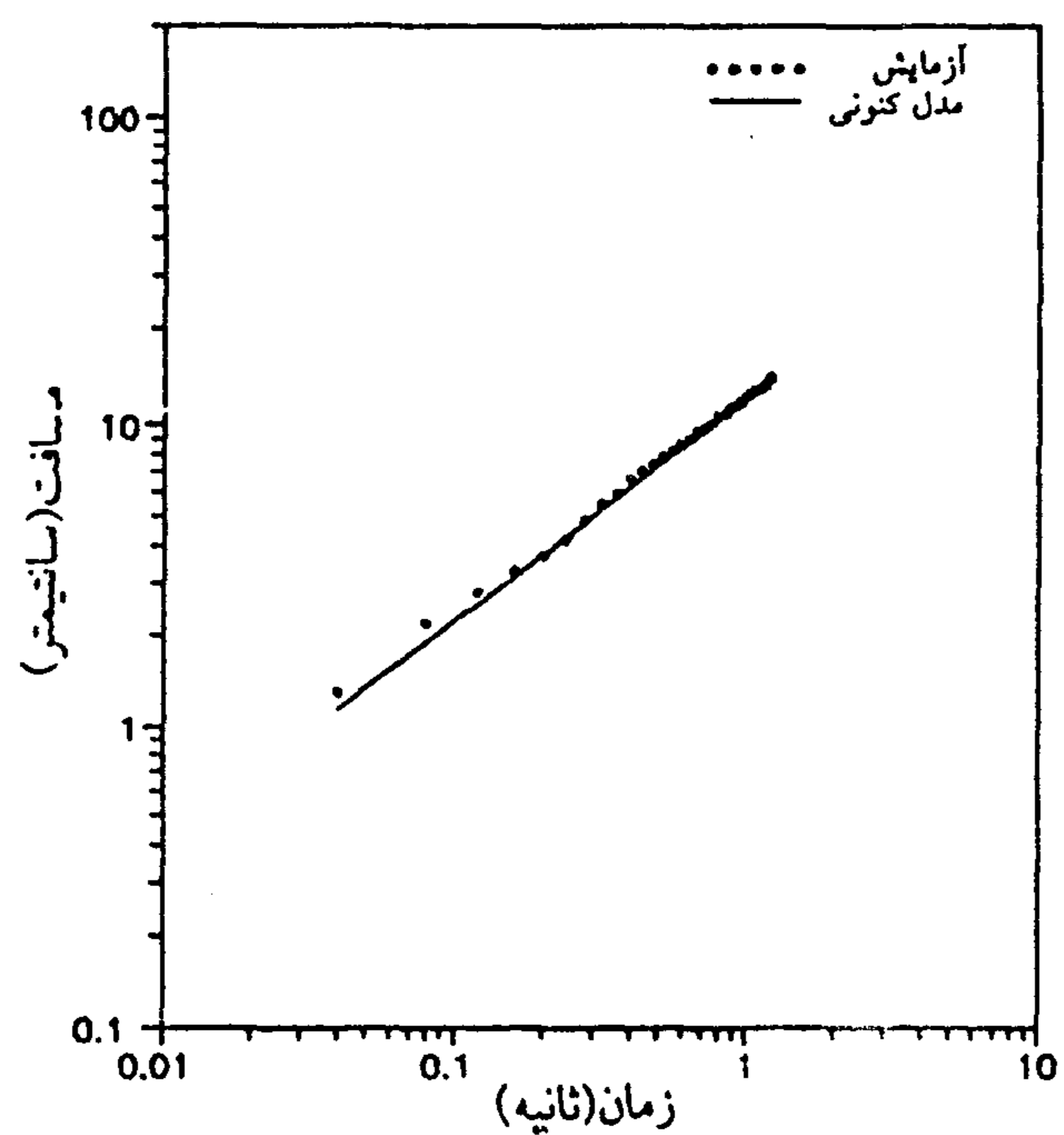
نمودارهای (۱) تا (۴) تغییرات لگاریتمی مسافت طی شده در مقابل زمان را برای چهار ماده فعال در سطح نشان می دهد. عرض از مبدأ و ضریب زاویه این نمودارها در

جدول ۲: مقادیر k و شیب بدست آمده از مدل Joos و آزمایش و مقایسه انحراف آنها از یکدیگر.

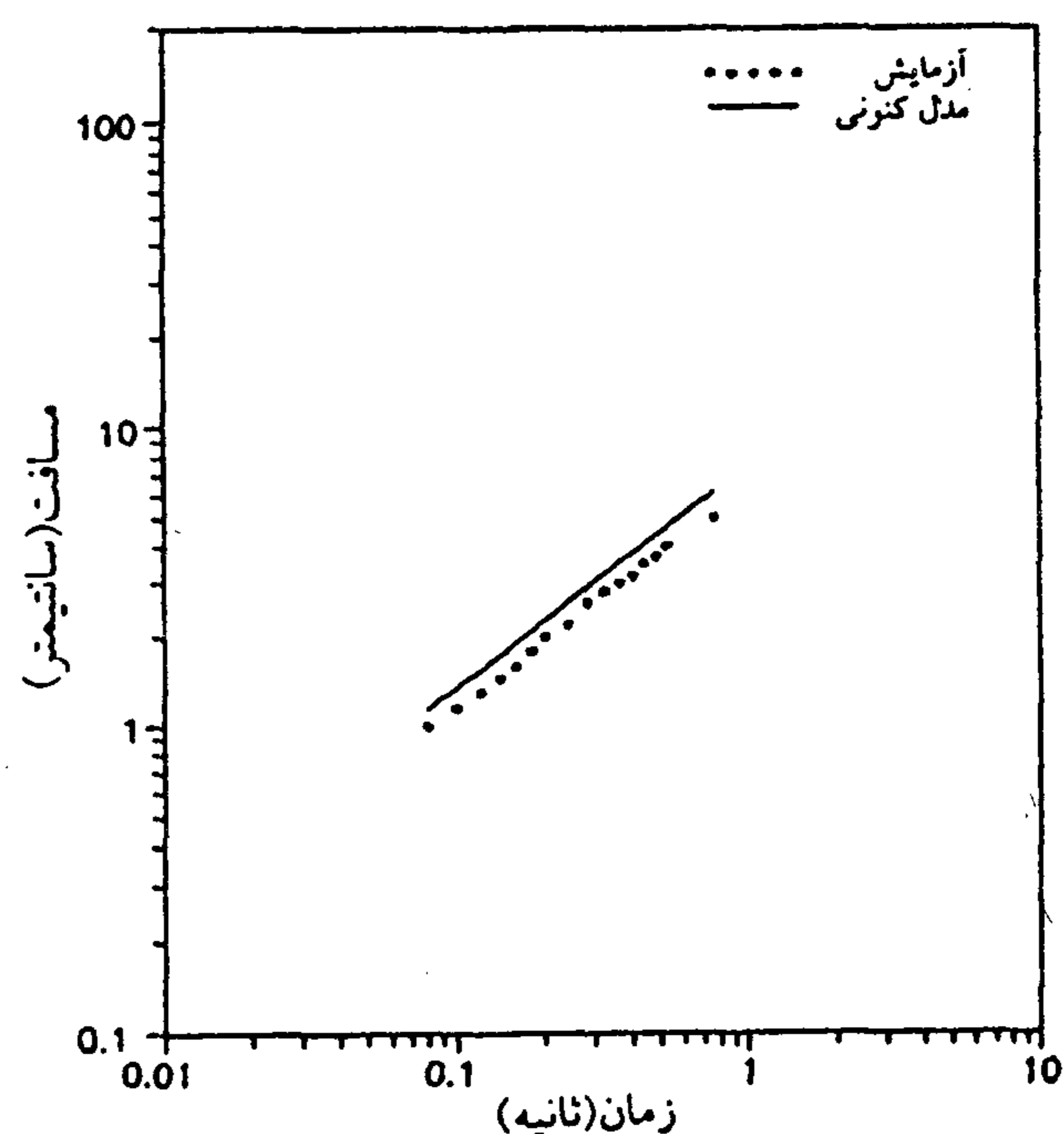
نام ماده فعال سطحی	k مدل Joos	k آزمایش	شیب k انحراف %	شیب آزمایش	شیب انحراف %
SDS	۹/۲	۶/۳۸	-۴۴/۲	۰/۷۴	۱/۳۳
CTAB	۱۵/۵۴	۱۲/۷۹	-۲۱/۵	۰/۷	۶/۶۷
Tween 80	۱۵/۵۲	۱۱/۷۱	-۳۲/۵۴	۰/۷۳	۲/۶۷
Arkopal 15	۱۶/۲۳	۱۵	-۸/۲	۰/۷۸	۴

جدول ۳: مقادیر k و شیب بدست آمده از مدل کنونی و آزمایش و مقایسه انحراف آنها از یکدیگر.

نام ماده فعال سطحی	k مدل کنونی	k آزمایش	شیب k انحراف %	شیب مدل کنونی	شیب انحراف %
SDS	۷/۵۷	۶/۳۸	-۱۸/۶۵	۰/۷۵	۱/۳۳
CTAB	۱۲/۱۹	۱۲/۷۹	-۴/۹۲	۰/۷۵	۶/۶۷
Tween 80	۱۲/۷۷	۱۱/۷۱	-۹/۰۵	۰/۷۵	۲/۶۷
Arkopal 15	۱۳/۳۶	۱۵	۱۰/۹۳	۰/۷۵	۴



شکل ۲: منحنی لگاریتمی مسافت طی شده برحسب زمان برای CTAB.



شکل ۱: منحنی لگاریتمی مسافت طی شده برحسب زمان برای SDS.

مقاله مورد نظر میباشد از ترم اینرسی نمی توان صرفنظر کرد. با تقریب لایه مرزی در حالت پایا، معادلات پیوستگی و ممنوم به صورت زیر نوشته می شوند.

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Z} = 0 \quad (5)$$

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Z} = \nu \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} \quad (6)$$

محور X در جهت حرکت فیلم پخش شونده می باشد و محور Z در جهت عمود بر پخش سطحی است. مایع زیرین را نیوتونی و با دانسیته ثابت در نظر می گیریم. اثر نیروی ثقل و گرادیانهای فشار در مقایسه با رفتار پخش بر روی لایه نازک مایع زیرین که انحنای سطح قابل توجه می باشد و گرادیانهای فشار هیدروستاتیک وجود دارد قابل چشم پوشی است.

معادله پیوستگی برای ماده فعال در سطح به صورت زیر نوشته می شود.

$$\frac{d(\Gamma U_s)}{dX} = D_s \frac{d^2 \Gamma}{dX^2} \quad (7)$$

Γ غلظت سطحی ماده فعال در سطح، U_s سرعت سیال در سطح و D_s ضریب نفوذ سطحی است. به علت سرعت زیاد فیلم پخش شونده و گسترش آن بر روی سطح از ضریب نفوذ حجمی صرف نظر می شود. شرایط مرزی عبارتند از:

$$X = -l \quad \Gamma = \Gamma_s \quad (8)$$

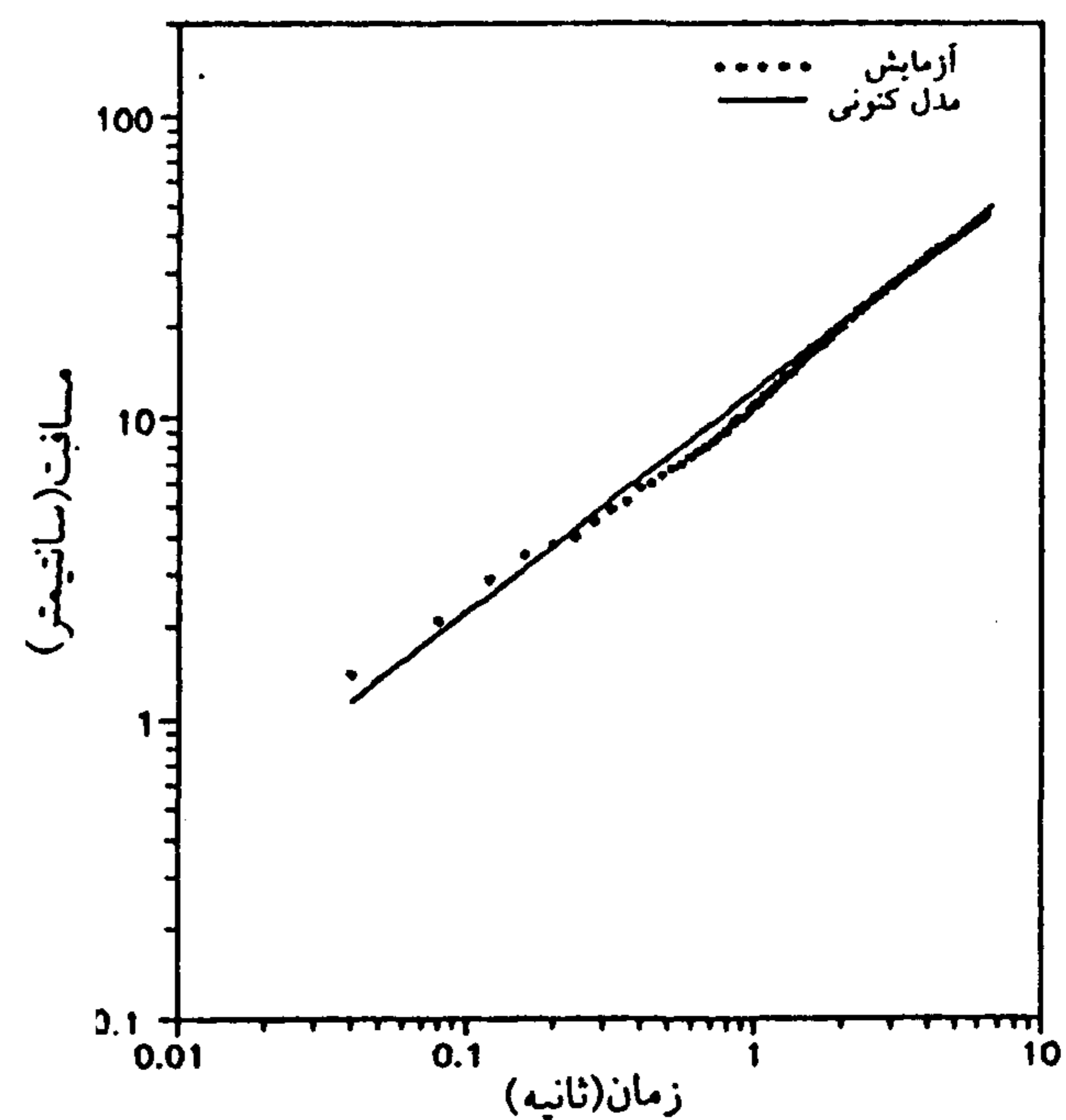
$$X = 0 \quad \Gamma = \Gamma_0 \quad (9)$$

$$Z = 0 \quad U = U_s$$

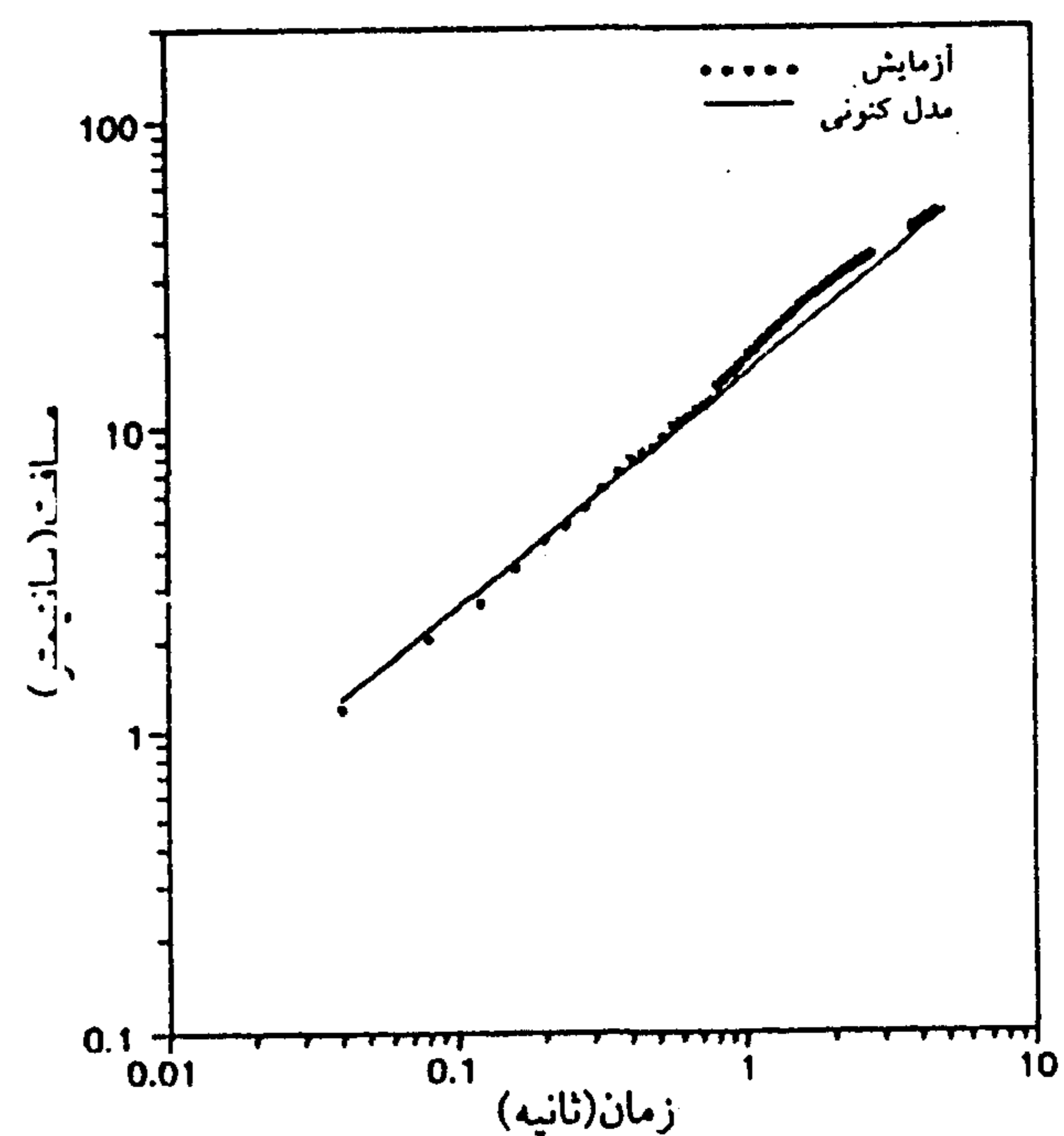
$$\mu \frac{\partial U}{\partial Z} = -\frac{d\gamma}{dX} \quad (10)$$

$$Z \rightarrow \infty \quad U = 0 \quad (11)$$

$$Z = 0 \quad V = 0 \quad (12)$$



شکل ۳: منحنی لگاریتمی مسافت طی شده بر حسب زمان برای Tween 80.



شکل ۴: منحنی لگاریتمی مسافت طی شده بر حسب زمان برای Arkopal 15.

می توان از طول ناحیه مرکزی که نیروی محرکه آن ثقل و موینگی می باشد نسبت به کل طول فیلم پخش شونده ماده فعال در سطح صرف نظر نمود. این فرض ساده کننده از نتایج آزمایشات Fraaije و Cazabat [۸] حاصل شده است، بنابراین تنها نیروی محرکه برای عمل پخش گرادیان کشش سطحی می باشد و نیروی مقاوم در برابر حرکت، تنش برشی حاصل از ویسکوزیته مایع زیرین می باشد. در مورد عمل پخش بر روی سطح لایه ضخیمی از مایع زیرین، سرعت و عدد رینولدز $\frac{Ul}{\nu}$ در مقایسه با پخش بر روی لایه نازک مایع زیرین که توسط Gaver و Grotberg [۹] مطالعه گردید کوچک نمی باشد. آنها از تئوری روان کنندگی^۱ استفاده نمودند ولی در رفتار پخش که در این

که شرایط مرزی آن به صورت زیر می باشد.

$$\eta = 0 \quad \frac{U_s}{U_0} = f_\eta(\xi, 0) \quad (20\text{-الف})$$

$$\eta = 0 \quad f_{\eta\eta} = 1 \quad f = 0 \quad \xi f_\xi = 0 \quad (20\text{-ب})$$

$$\eta \rightarrow -\infty \quad f_\eta = 0 \quad (20\text{-ج})$$

با مشتق گیری از معادله (۱۸) نسبت به X و جایگزینی U_s با استفاده از شرط مرزی (۲۰-الف) عبارتی برای بدست می آید.

$$\frac{d^2\gamma}{dX^2} \frac{1}{\delta} = \frac{d^2\Gamma}{dX^2} = \left[\frac{\delta^2 J \xi^3 f_{\eta\xi(\xi,0)}}{U_0 b^2 f_{\eta(\xi,0)}^2} - \frac{\xi^2 D_s \delta f_{\eta\xi(\xi,0)}}{U_0 b f_{\eta(\xi,0)}^2} - \frac{D_s \delta \xi}{U_0 b f_{\eta(\xi,0)}} \right]^{-1} \quad (21)$$

اکنون میدانهای سرعت U و V را در معادله (۶) قرار داده و این معادله را با دو فرض زیر حل میکنیم:

۱- از نفوذ سطحی به علت بزرگ بودن عدد پکلت $\frac{U_0 l}{D_s}$ صرف نظر می شود.

۲- معادله برای حالتیکه η به سمت صفر میل می کند (یعنی نزدیک سطح) حل می شود. چون سرعت حرکت سطحی فیلم پخش شونده مورد نظرها می باشد، بنابراین فرض دوم برای ساده کردن مسئله مناسب است و منجر به حل زیر می گردد.

$$f_\eta = \frac{\exp(\eta \xi^{1/2} f_{\eta(\xi,0)})}{\xi^{1/2} f_{\eta(\xi,0)}} = \frac{U}{U_0} \quad (22)$$

$$\text{در } \eta=0 \quad f_{\eta(\xi,0)} = \xi^{-1/4} = \frac{J}{\Gamma U_0} \quad (23)$$

با استفاده از تعریف ξ در معادله (۱۵)، معادله بقای جرم برای فیلم پخش شونده قابل حل بوده و معادله زیرنتیجه میگردد.

منبع ماده فعال در سطح در $X=-l$ قرار گرفته، جایکه $\Gamma = \Gamma_s$ می باشد و لبه فیلم پخش شونده در $X=0$ است، جایکه غلظت سطحی $\Gamma = \Gamma_0$ می باشد.

درحل مسئله با درنظر گرفتن شرایط مرزی از روش ترکیب متغیرها استفاده میشود و شکل کلی میدان سرعت به صورت زیر ارائه میگردد.

$$\frac{U}{U_0} = f_\eta(\xi, \eta) \quad (13)$$

زیرنویس f نشان دهنده مشتق درجه اول نسبت به متغیر موردنظر میباشد. متغیرهای ξ و η به صورت زیر تعریف می شوند.

$$\eta = aZ \left(-\frac{d\gamma}{dX} \right) \quad (14)$$

$$\xi = -b \left(\frac{d\gamma}{dX} \right)^{-1} \quad (15)$$

به طوریکه:

$$a = \frac{1}{\mu U_0} \quad (16)$$

$$b = \frac{U_0^4 \mu^2}{J \nu \delta} \quad (17)$$

درمعادلات بالا U_0 سرعت در لبه فیلم پخش شونده است. J فلاکس ماده فعال در سطح پخش شونده است که بوسیله معادله ای مشابه قانون اول فیک بیان می گردد.

$$J = \Gamma U_s - D_s \frac{d\Gamma}{dX} \quad (18)$$

δ به صورت $\delta = \frac{\partial \gamma}{\partial T}$ تعریف می شود به طوریکه

$$\frac{d\gamma}{dX} = \delta \frac{d\Gamma}{dX}$$

با جایگزینی معادله (۱۳) در معادله (۱۵) و متغیرهای تعریف شده در شرایط مرزی یک حل تحلیلی برای میدان سرعت V به صورت زیر بدست می آید.

$$V = (\eta f_\eta - f - \xi f_\xi) \frac{U_0 \xi^2}{a b^2} \frac{d^2\gamma}{dX^2} \quad (19)$$

اندازه گیری است و مقایسه مدل را با مدل‌های قبلی و آزمایش امکان پذیر می سازد. علاوه بر این نیروی کشش سطحی به عنوان نیروی محرکه در نظر گرفته شده است.

بطور کلی سه مکانیزم اصلی در پخش لایه های حجیم یک مایع بر روی سطح یک مایع دیگر که با آن غیر قابل امتزاج باشد، وجود دارد [۶]. در ابتدا حجم زیاد مایعی که بر روی سطح قرار دارد سبب می شود که نیروهای ثقلی عامل پخش شوند که همزمان تحت تأثیر مقاومت نیروهای اینرسی ناشی از شتاب مایع پخش شونده قرار می گیرد. با گذشت زمان مقاومت ویسکوز مایع زیرین جانشین نیروی مقاومت اینرسی می شود. پس از گذشت زمان زیاد که لایه پخش شونده نازک می شود نیروی کشش سطحی به عنوان نیروی محرکه جای نیروی ثقل را می گیرد. چون حجم مایع پخش شونده در آزمایشات ما کوچک می باشد، از طول ناحیه مرکزی که نیروی محرکه آن ثقل می باشد نسبت به کل طول فیلم پخش شونده صرف نظر شده است. این فرض از نتایج Fraaije و Cazabat [۸] قابل توجیه است. آنها با انجام آزمایش پخش شعاعی قطرات کوچک پلی دی متیل سیلکساین بر روی لایه ۴ میلی متری از مخلوط آب و گلیسرین مشاهده کردند که شعاع ناحیه اول بسیار کوچکتر از شعاع ناحیه دوم است. با توجه به زیاد بودن سرعت پخش مواد مورد نظر، از اثر نفوذ سطحی در مقایسه با جابجایی در سطح صرف نظر شده است. همچنانکه از معادلات (۲)، (۳)، (۴) و (۲۷) مشخص است مدل‌های ارائه شده از شکل کلی $l = kt^{\frac{3}{4}}$ پیروی می کند. در جداول (۲) و (۳) انحراف مقادیر بدست آمده از مدل‌های مختلف نسبت به آزمایشات انجام شده درج گردیده است. همانطور که از این جداول مشاهده میشود، مقادیر مربوط به مدل Joos و Pintens [۱۲] و مدل کنونی ارائه شده ولی در مدل Fay [۶] و Hout [۱۱] مقدار k و در مدل Dagan [۵] مقدار $(-\delta\Gamma_s)$ نامعلوم بوده است. بنابراین از این دو در تفسیر نتایج استفاده نگردیده است.

مقادیر بدست آمده از مدل جدید انحراف کمتری را نسبت به آزمایش در مقایسه با نتایج حاصل از مدل Joos و Pintens [۱۲] نشان می دهد. تنها در مورد Arkopal 15 انحراف اندکی بیشتر شده است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که اندازه فویل مورد استفاده به

$$\Gamma = \left[\Gamma_s^5 - \frac{5bJ^4}{U_0^4\delta} (X+l) \right]^{1/5} \quad (24)$$

با جایگزینی شرط مرزی $X=0$ و $\Gamma=\Gamma_0 \ll \Gamma_s$ در معادله بالا عبارت زیر برای J حاصل می شود.

$$J = \left(\frac{\delta^2}{5\mu pl} \right)^{1/3} \Gamma_s^{5/3} \quad (25)$$

عبارت دیگری را برای J میتوان به صورت زیر یافت.

$$J = \frac{d}{dt} \int_{-l}^0 \Gamma dX = -\frac{5}{6} \Gamma_s \frac{dl}{dt}$$

با مساوی قرار دادن دو عبارت برای J می توان نتیجه گرفت که :

$$l = 0.95 \frac{(-\delta\Gamma_s)^{1/2}}{(\mu\rho)^{1/4}} t^{3/4} \quad (26)$$

برای ساده کردن این نتیجه می توانیم فرض کنیم که تغییرات کشش سطحی در طول فیلم پخش شوند، خطی می باشد. شواهد تجربی که تأیید کننده این فرض باشد توسط Ahmad و Hansen [۳] در سال ۱۹۷۲ ارائه شد. بنابراین عبارت معادل δ را به صورت مقابل می توان نوشت $\delta = \frac{\gamma_0 - \gamma_s}{0 - \Gamma_s}$. در این صورت $-\delta\Gamma_s$ مساوی $\gamma_0 - \gamma_s$ می شود که مقداری قابل اندازه گیری است (تفاوت کشش سطحی مایع زیرین خالص و کشش سطحی در ناحیه بسیار نزدیک به محل تزریق ماده فعال در سطح). شکل نهایی مدل ارائه شده به صورت زیر در می آید:

$$l = 0.95 \frac{(\gamma_0 - \gamma_s)^{1/2}}{(\mu\rho)^{1/4}} t^{3/4} \quad (27)$$

بحث

مدل نهایی دارای شکل کلی $l = kt^{\frac{3}{4}}$ می باشد. این مدل دارای این مزیت است که ترم $(-\delta\Gamma_s)$ با $(\gamma_0 - \gamma_s)$ جایگزین شده است که قابل

نتیجه گیری

چگونگی پخش مواد فعال در سطح محلول در آب SDS، CTAB، Tween 80 و Arkopal 15 با آزمایش مورد بررسی قرار گرفته است. مدلی نیز که توصیف کننده مسافت طی شده بر حسب زمان و یا به صورت دیگر سرعت پخش بر روی لایه ضخیمی از آب می باشد ارائه شده است. این مدل بر اساس حل تحلیلی معادلات ممنوم و پیوستگی بدست آمده و به طرز منطقی ساده سازی شده است بطوریکه مطابقت خوبی بین نتایج تجربی و مدل وجود دارد.

با گسترش آزمایشات برای سیستم مواد فعال در سطح محلول در آب که دارای فعالیت سطحی کمتر و نفوذ عمقی و سطحی قابل ملاحظه ای می باشند، مدل کلی تری توسعه خواهد یافت که در برگیرنده اثرات نفوذ عمقی و سطحی نیز باشد.

با بررسی چگونگی پخش مواد فعال در سطح در سطح تماس آب و نفت که در آن کشش سطحی نفت و مقاومت لایه نفتی نیز مطرح خواهد شد، به مدل‌های پیچیده تری دست خواهیم یافت که در دستور کار آینده قرار گرفته است.

علائم و نشانه ها

a : ثابت تعریف شده در معادله (۱۵)

b : ثابت تعریف شده در معادله (۱۶)

D_s : ضریب نفوذ سطحی

f : تابع جریان بدون بعد

J : فلاکس کل ماده فعال سطحی

k : ثابت تناسب

l : طول فیلم

m : ثابت به کار رفته در تئوری موج طولی

S : ضریب پخش $\gamma_0 - \gamma_{01} - \gamma_1$

t : زمان

U : مؤلفه سرعت در جهت X

U_0 : سرعت لبه فیلم پخش شونده

U_s : سرعت سیال در سطح

V : مؤلفه سرعت در جهت Z

X : محور مختصات در جهت حرکت سطحی

Z : محور مختصات عمود بر سطح

عنوان نشانگر کوچکترین اندازه ممکن برای مشاهده بوسیله دوربین بوده که با اندازه های پیشنهادی بوسیله سایر پژوهشگران نیز مطابقت دارد [۱۳ و ۱۴]. ضمناً آزمایشات مقدماتی با اندازه های فویل هایی که تفاوت ناچیزی با یکدیگر داشتند نشان داد که تغییرات کوچک در اندازه فویل اثری محسوس بر سرعت ندارد.

در حل تحلیلی ارائه شده برای پخش مواد فعال در سطح محلول در آب، از ضریب نفوذ عمقی صرف نظر گردیده است. با این حال مدل بدست آمده رفتار پخش این مواد را بر روی آب به خوبی پیش بینی می کند. علت این امر در فعالیت سطحی زیاد این مواد نهفته است که باعث می شود به سرعت بر روی سطح پخش شوند قبل از آنکه نفوذ قابل ملاحظه ای در عمق آب روی دهد. شرایط آزمایش از نظر غلظت طوری انتخاب شده است که سرعت حرکت زیاد بوده و غلظت هم کم بوده است بنابراین انتظار می رود که مدل ارائه شده برای شرایط تک لایه پاسخ قابل قبولی را بدهد. با این وجود در غلظت های زیاد امکان چند لایه بودن وجود داشته و در کارهای بعدی پژوهشهای تکمیلی انجام خواهد گرفت.

ضمناً فرض حالت پایدار که در بدست آوردن این مدل استفاده شده به این صورت قابل توجیه است که، بطور کلی طول فیلم l ، برای زمانهای کوچک از همان مرتبه مقداری^۱ ضخامت لایه مرزی است [۵]. بنابراین زمان مشخصه برای پخش اولیه با توجه به رابطه ضخامت لایه مرزی $\delta \sim \sqrt{t}$ [۴]، به صورت $t \sim \frac{l^2}{\nu}$ می باشد.

با توجه به این نکته صحت معادله (۲۷) برای $t > \frac{l^2}{\nu}$

برقرار می باشد، به عبارت دیگر $t > \frac{\nu \mu^2}{(\gamma_0 - \gamma_s)^2}$ مقدار

سمت راست در این مسئله و در بسیاری از موارد مشابه بسیار کوچک است.

با بررسی در نتایج بدست آمده مدل پیشنهادی برای سیستم های تحت بررسی تطبیق بهتری دارد و برای کارهای مشابه بعدی پخش مواد Tween 80، CTAB، SDS و Arkopal 15 روی سطح گلیسرول پیشنهاد می گردد.

علائم یونانی

μ : ویسکوزیته دینامیک مایع زیرین	γ : کشش سطحی
ν : ویسکوزیته سینماتیک مایع زیرین	γ_s : کشش بین سطحی در ناحیه قطره مرکزی
π_0 : فشار فیلم	γ_0 : کشش سطحی مایع زیرین خالص
ρ : دانسیته مایع	γ_1 : کشش سطحی روغن
ξ و η : مختصات جدید تعریف شده در معادلات (۱۴) و (۱۵)	γ_{01} : کشش بین سطحی روغن و مایع زیرین
δ : ثابت: $\frac{\partial \gamma}{\partial T}$	Γ : غلظت سطحی
σ : ضخامت لایه مرزی	Γ_0 : غلظت سطحی در لبه فیلم
	Γ_s : غلظت سطحی در ناحیه قطره مرکزی

مراجع

- 1 - Adam, N. K. (1941). *The physics & chemistry of surfaces*. Axford University Press: London .
- 2 - Adamson, A. W. (1990). *Physical chemistry of surfaces*. Wiley Interscience Publishers: New York.
- 3 - Ahmad, J. and Hansen R. S. (1972). "A simple quantitative treatment of the spreading of monolayers on thin liquid films." *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 38, PP. 601-604.
- 4 - Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*, Wiley International Edition .
- 5 - Dagan, Z. (1984). "Spreading of films of adsorption on a liquid surface." *Phys. Chem. Hydrodyn.* Vol. 5, PP. 43-51.
- 6 - Fay, J. A. (1969). "The spread of oil slicks on a calm sea." In *Oil on The Sea*; D.P. Hoult Ed.; Plenum: New York , PP. 53-63.
- 7 - Foda, M. and Cox, R. G. (1980). "The spreading of thin liquid films on a water-air interface." *J. Fluid Mech.* Vol. 101, PP. 33-51.
- 8 - Fraaije, J. G. E. M. and Cazabat, A. M. (1989). "Dynamics of spreading on a liquid substrate." *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 133, PP. 452-460.
- 9 - Gaver, D. P. and Grotberg, J. B. (1990). "The dynamics of a localized surfactant on a thin film." *J. Fluid Mech.* Vol. 213, PP. 127-148.
- 10 - Harkins, W. D. (1952). *The physical chemistry of surface films*. Reinhold: New York.
- 11 - Hoult, D. P. (1972). "Oil spreading on the sea." *Ann. Rev. Fluid Mech.* Vol. 4, PP. 341.
- 12 - Joos, P. and Pintens, J. (1977). "Spreading kinetics of liquids on liquids." *J. Colloid Interface Sci.* 60, PP. 507-513.
- 13 - Suci, D. J., Smigelschi, O. and Ruckenstein, E. (1970) "A steady dissolving drop method for studying the pure marangoni effect." *Chem. Eng. Sci.* Vol. 25, PP. 1249- 1254.
- 14 - Suci, D. G., Smigelschi, O. and Ruckenstein, E. (1969). "On the structure of dissolving thin liquid films." *AIChE.* Vol. 15, PP. 686-689

واژه نامه :

- 1 - Lubrication Theory
- 2- Order of Magnitude

تئوری روان کنندگی
مرتبه مقداری