

روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی مایعات

مجید شاکر*، مازیار صهبایغمایی، بابک رئیسی، رضا ریاحی فر

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک



مهندس مجید شاکر، نویسنده
اول مقاله، از پژوهشگاه مواد و
انرژی

majidshaker@gmail.com

چکیده: مایعات در رشته‌ها و زمینه‌های مختلف مهندسی از جمله پوشش دادن، رنگ‌رزی، نساجی، ساخت محلول‌ها و امولسیون‌ها، میکرو امولسیون‌ها و داروها، الکترونیک، اسپری کردن، بازیافت روغن‌ها و خصوصاً فرایندهای سرامیکی کاربردهای متنوعی دارند. به همین سبب، مطالعه ویژگی‌های فیزیکی مایعات حائز اهمیت است. یکی از این ویژگی‌های فیزیکی مهم مایعات کشش سطحی آن‌ها می‌باشد و آنچه بر همیت کشش سطحی می‌افزاید ارتباط آن با نقطه جوش و قدرت پیوندهای بین مولکول‌های تشکیل دهنده مایع و بدان جهت، ارتباط آن با کیفیت پوشش و لایه‌های نشانده شده است. برای اندازه‌گیری کشش سطحی در طول ۲۰۰ سال اخیر، روش‌های متعددی ابداع شده است. بدلیل تنوع، هر کدام از این روش‌ها با روش‌های دیگر تفاوت‌های چشم‌گیری از لحاظ دقت و محدوده اندازه‌گیری و هزینه دارد. خطاهای روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی نیز توسط محققان پس از ابداع، مورد بررسی قرار گرفته و شیوه اولیه اندازه‌گیری کشش سطحی با توجه به این اطلاعات اصلاح شده و تا اکنون دقت غالب روش‌ها بالا رفته است. این مقاله، به معرفی و مقایسه روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی مایعات می‌پردازد.

کلمات کلیدی: کشش سطحی، انرژی سطحی، روش‌های اندازه‌گیری، مهندسی سطح

۱- مقدمه

هر ماده‌ای جامد یا مایع از لحاظ هندسی از سطح و بخش حجمی یا درونی تشکیل شده است که هر کدام ویژگی‌های منحصر به فرد خود را دارد. سطح مواد مختلف از نظر تمایل به چسبندگی و برهم‌کنش با مواد دیگر، در مقایسه با بخش درونی خود بسیار متفاوت اند. یکی از عوامل تعیین کننده برهم‌کنش بین مایع و جامد، کشش سطحی آن مایع در تماس با بخار است که به γ_{LV} معروف است و به مختصر، کشش سطحی نامیده می‌شود. این ویژگی بدین صورت است که هر چه کشش سطحی مایع بیشتر باشد، قطرات مایع، تمایل بیشتری به داشتن شکل کروی روی سطح جامد و خود مایع تمایل به کم‌تر شدن برهم‌کنش بین آن مایع و جامد و البته نقطه جوش بالاتری هم دارد. یکی از پدیده‌های مهم دیگری که کشش سطحی بر آن اثر گذار است، ترشوندگی است. به عبارتی هر چه کشش سطحی مایع بیشتر باشد، مایع، سطح زیرلایه را کم‌تر خیس می‌کند و زاویه تماس بیش‌تری دارد.

پدیده‌های ناشی از کشش سطحی ابتدا توسط داوینچی (۱۴۵۲-۱۵۱۹ میلادی) در قالب پدیده موینگی کشف شد [۱، ۲]. اثر موینگی در لوله‌ها و ظروف شیشه‌ای در قرن ۱۸ میلادی توسط هاوکسبی^۱ کشف شد و کمی بعد جورین^۲ نشان داد که ارتفاع بالا آمدن مایع درون لوله فقط به اندازه آن لوله در محل تشکیل هلال بستگی دارد. اسحاق نیوتن^۳ در آخرین ویرایش کتاب اپتیکی که بعد از مرگش چاپ شد در مورد نیروهای همبستگی مایعات و چسبندگی مایعات به جامدات بحث کرد. توماس یانگ^۴ در مقاله‌اش (۱۸۰۴ میلادی) راجع به انسجام سیالات، به طور دقیق و بدون محاسبات ریاضی راجع به اثرات کشش سطحی و ترشوندگی بحث کرد که بعداً به زبان ریاضی توسط لاپلاس^۵ بیان شد (۱۸۰۶ میلادی)، که منجر به درک کنونی ما از فیزیک و شیمی سطح گردید.

¹ Francis Hawksbee

² James Jurin

³ Isaac Newton

⁴ Thomas Young

⁵ Pierre-Simon Laplace

بدون وجود کشش سطحی، آب درون آوندهای درختان و گیاهان بالا نمی‌رفت و گیاهان و درختان رشد نمی‌کردند و خون در بدن به خوبی حرکت نمی‌کرد و کوچکترین ذرات گرد و غبار نیز به درون آب دریاها نفوذ می‌کردند و روی صخره‌های مرجانی و گیاهان درون دریاها می‌نشستند و سبب نابودی اکوسیستم‌ها می‌شدند و غشای سلول‌ها نابود می‌شد که منجر به نابودی کل سلول می‌شود. حتی عبارت فوت کوزه‌گری در بین سرامیک سازان تداعی‌گر شناخت اثرات این پدیده از دیرباز است.

در دهه‌های اخیر مطالعه کشش سطحی، نیروهای بین مولکول‌ها در فصل مشترک سطح تماس فازها و جذب سطحی عوامل فعال سطحی را در سطح مایعات روشن کرده است. موادی مثل تخم مرغ، کره، شیر، جوهر، سفال و رنگ که از دیرباز بشر با آن‌ها سر و کار داشته، امروزه با مطالعه کشش سطحی بهتر درک می‌شوند و قابلیت بهبود دارند. تکنیک‌های نوین مانند پلیمریزاسیون امولسیون، فرمولاسیون داروسازی، میکرو امولسیون‌ها، کاتالیزورهای میسلار^۱، شیوه‌های نوین لعابزنی و فرایندهای سرامیکی، فیلم‌های عکاسی و سنتز کریستال‌های مایع جدید برای کاربرد میکروالکترونیک همگی به طور مستقیم از مطالعه کشش سطحی برخاسته‌اند. مشکلاتی نظیر بازیافت روغن، نشت آن، تمیز کردن منابع آب و کاهش آلودگی محیط به کمک مطالعه کشش سطحی مایعات حل می‌شوند [۳].

۲- انرژی سطح

اجزای سازنده یک ماده از لحاظ انرژی در بخش درونی و سطح و نزدیک به سطح تفاوت خواهند داشت. به عبارتی هر جز در بخش درونی، تحت تاثیر برآیند نیروهای یکنواخت است. [۴]. وقتی سطحی ایجاد می‌شود، انرژی کل سیستم مقدار ثابت جدیدی بیش از پیش دارد. این انرژی اضافی، انرژی آزاد سطح یا به طور دقیق‌تر، انرژی آزاد اضافی سطح است که با γ نشان داده می‌شود. وقتی عبارت انرژی آزاد اضافی ویژه سطح به کار برده می‌شود، نشان‌دهنده انرژی بر واحد سطح است که معمولاً بر حسب mJ.m^{-2} است جهت این نیرو را نیز می‌توان به سادگی تشخیص داد.

۳- کشش سطحی

مولکول‌های یک مایع توسط نیروی جاذبه بین مولکولی به یکدیگر متصل‌اند. میانگین همه نیروهای وارد بر یک مولکول در بخش درونی مایع برابر صفر است، اما در سطح مایع چنین نیست. بلکه نیرویی در جهت بخش درونی وجود دارد که همان نیرویی است که برای افزایش سطح باید با آن مقابله کرد. انرژی مصرف شده طی این فرایند انرژی آزاد سطح نامیده می‌شود. نیروی ناشی از کشش سطحی در فصل مشترک سبب می‌شود که قطره مایع روی سطح جامد به داشتن کوچک‌ترین سطح تمایل پیدا کند. کشش سطحی علت پدیده‌هایی نظیر مویستگی نیز هست. کشش سطحی و انرژی آزاد اضافی ویژه سطحی یک مایع با هم برابرند. ولی برای جامدات چنین نیست [۵].

کشش سطحی مقدار کار یا انرژی بر واحد سطح است که برای افزایش مساحت سطح یک مایع باید مصرف شود تا بر نیروهای بین مولکولی غلبه کرد. البته برخی کشش سطحی را نیرو بر واحد طول نیز تعریف می‌کنند. کشش سطحی را معمولاً با γ نشان می‌دهند و واحدش در مراجع $[\text{mN/m}]$ ، $[\text{dyn/cm}]$ یا $[\text{J/m}^2]$ است.

۴- روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی مایعات

اهمیت کشش سطحی ایجاب می‌کند تا اطلاعات دقیقی از مقدار آن برای مایعات داشته باشیم. به طور کلی می‌توان روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی را به دو دسته استاتیک و دینامیک تقسیم‌بندی کرد. روش‌های استاتیک نظیر حلقه و صفحه هستند که می‌توانند کشش سطحی را برای یک مایع در حالی که کشش سطحی ثابت است و تغییر نمی‌کند اندازه بگیرند، ولی روش‌های دینامیک علاوه بر اندازه‌گیری کشش سطحی استاتیک، کشش سطحی دینامیک را که کشش سطحی متغیر با زمان (مثلاً با افزودن سورفاکتانت یا تغییر دما) است، اندازه‌گیری می‌کنند. در ادامه مکانیزم، دقت، مزایا و معایب روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی بررسی خواهد شد.

¹ micellar

۴-۱- بالا آمدن مایع در لوله موئین^۱

این روش که قدیمی‌ترین روش تعیین کشش سطحی مایعات است، از یک لوله موئین که به صورت عمودی وارد مایعات می‌شود بهره می‌برد. هنگامی که مایعی درون لوله موئین وارد می‌شود و در جایی ثابت می‌ماند، دو نیرو در تعادل هستند؛ یکی نیروی وزن مایع و دیگری نیروی ناشی از کشش سطحی، به طوری که مولفه عمودی نیروی کشش سطحی با نیروی وزن برابری می‌کند [۶]. پس از ساده سازی معادله اولیه، معادله (۱) حاصل می‌شود که در آن شعاع لوله موئین بر حسب $[m]$ ، γ کشش سطحی مایع بر حسب $[J/m^2]$ ، θ زاویه ترشوندگی و ρ چگالی مایع بر حسب $[kg/m^3]$ است.

$$\gamma = \frac{rh\rho g}{2\cos\theta} \quad (1)$$

اگر مایع دیواره لوله موئین را کاملاً خیس کند زاویه تماس صفر است، ولی اگر تر نکند زاویه تماس 180° و در غیر این صورت زاویه تماس باید اندازه‌گیری شود و سپس در معادله (۱) وارد شود. برای اندازه‌گیری با دقت بالا با این روش، باید تجهیزات دقیق بررسی شکل هلال و زاویه تماس مایع-شیشه داشت تا در معادله (۱) قرار داد و مقدار دقیق کشش سطحی را به دست آورد. اما این روش معمولاً به خاطر سادگی و ارزان بودنش مورد استفاده قرار می‌گیرد و به همین خاطر غالباً از هیچ گونه تجهیزاتی برای تعیین دقیق زاویه تماس مایع-شیشه استفاده نمی‌شود و فرض می‌شود که مایع، لوله موئین را کاملاً تر می‌کند ($\theta=0^\circ$) یا به هیچ وجه تر نمی‌کند ($\theta=180^\circ$) که همین امر کاربرد این روش را بسیار محدود می‌کند و دقت این روش را به شدت کاهش می‌دهد. این روش معمولاً به سادگی در هر آزمایشگاهی قابل استفاده است و در بازار دستگاهی برای بررسی کشش سطحی به روش بالا آمدن مایع در لوله موئین به فروش نمی‌رسد، چون تنها با استفاده از یک لوله موئین و خط‌کش می‌توان مقدار کشش سطحی را البته با دقت کم تعیین کرد.

۴-۲- وزن یا حجم قطره (قطره سنج)^۲

روش قطره سنجی یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای تعیین مقدار کشش سطحی است. در این روش، قطرات در نوک یک لوله موئین که مایع پشت آن مطابق شکل ۱-الف جمع شده است، به آرامی مانند شکل ۱-ب تشکیل می‌شوند. هنگامی که قطره در نوک لوله موئین به صورت عمودی تشکیل می‌شود، پس از مدتی از نوک لوله موئین جدا می‌شود که این جدایش به سبب بیش‌تر شدن نیروی وزن قطره از نیروی کشش سطحی است. این روش برای اولین بار توسط تیت^۳ در سال ۱۸۶۴ میلادی ابداع شد که منجر به کشف یک معادله برای این پدیده شد که امروزه به معادله تیت (معادله (۲)) معروف است. این فرمول از آن جا می‌آید که در لحظه‌ای که قطره شروع به افتادن می‌کند، نیروی وزن آن قطره و نیروی ناشی از کشش سطحی که برابر حاصل ضرب $2\pi r\gamma$ ، محیط حلقه در γ ، کشش سطحی است، با هم برابر می‌شوند.

$$W = 2\pi r\gamma \quad (2)$$

که در آن W وزن قطره، r شعاع لوله موئین و γ کشش سطحی مایع است. نکته مهمی که برای استفاده از معادله (۲) باید مد نظر قرار داد این است که وزن قطره‌ای که می‌افتد 60% وزن قطره‌ای است که در نوک لوله موئین تشکیل می‌شود و با w' نمایش داده می‌شود. به همین سبب، یک ضریب تصحیح f برای معادله (۲) در نظر گرفته شد که بیان‌گر نسبت وزن قطره جدا شده به وزن قطره تشکیل شده (w/w') در نوک لوله موئین است و معادله تیت را به شکل زیر اصلاح می‌کند.

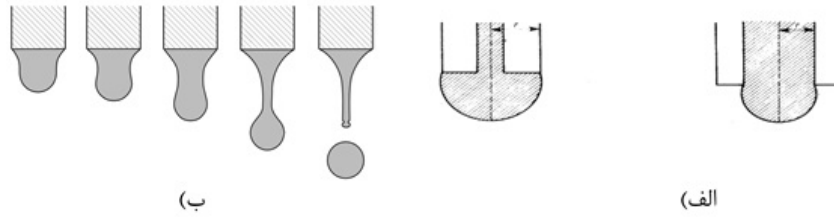
$$w' = 2\pi r\gamma f \quad (3)$$

¹ capillary rise

² drop weight/volume (Stalagmometric method)

³ Tate

اطلاعات ضریب تصحیح از نشریات [۷] گرفته شده است که توسط هارکینز^۱ و برون^۲ ارائه شده است [۸]. هارکینز و برون متوجه شدند که ضریب f تابعی از شعاع لوله موئین، v حجم قطره، و ثابت a که یک ویژگی قطره سنج است، می‌باشد.



شکل ۱- الف) در تصویر سمت راست، مایع نوک لوله موئین را تر نمی‌کند، ولی در تصویر سمت چپ مایع نوک لوله موئین را تر می‌کند. ب) مراحل تشکیل و جدایش قطره در نوک لوله موئین

در عمل، پس از افتادن چند قطره و محاسبه وزن میانگین آن‌ها، می‌توان حجم قطره را در صورتی که چگالی مایع مشخص باشد، محاسبه کرد و در نهایت کشش سطحی به کمک معادله (۴) محاسبه می‌شود.

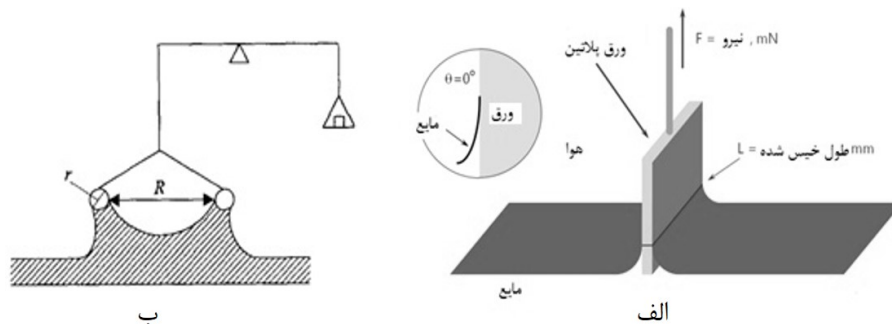
$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r f} \quad (4)$$

در صورت داشتن حجم قطره می‌توان کشش سطحی را بر حسب حجم نیز محاسبه کرد. به همین دلیل است که نام دیگر این روش اندازه‌گیری، روش حجم قطره است.

برخی از سازندگان معتبر این دستگاه‌ها، شرکت کروس^۳ (مدل DVT 50) و شرکت لائودا^۴ (مدل TVT2/M) هستند. این دستگاه‌ها از قابلیت اندازه‌گیری کشش سطحی دینامیک برخوردار نیستند. اگر چه این نوع دستگاه‌ها دقت مناسبی در حد هزارم mN/m و رنج اندازه‌گیری قابل قبولی دارند، قیمت انواع تجاری این نوع دستگاه نسبت به کاربردش گران است.

۳-۴- ورق ویلهلمی^۵

یکی دیگر از روش‌هایی که برای اندازه‌گیری مقدار کشش سطحی به کار برده می‌شود، روش ورق ویلهلمی است. در این روش به منظور اندازه‌گیری کشش سطحی یک ورق تمیز پلاتین، شیشه یا کاغذ صافی به طور عمودی تا نصف ارتفاع آن ورق وارد مایع می‌شود. وقتی که مایع سطح ورق را کاملاً خیس کند، در نزدیکی ناحیه سه فاز، نیروی کشش سطحی به صورت عمودی به ورق وارد می‌شود (شکل ۲-الف). در صورت تر نشدن کامل، کسینوس زاویه تماس (θ) در نیروی ناشی از کشش سطحی ضرب می‌شود. برای تعیین مقدار کشش سطحی از معادله ویلهلمی (معادله (۵)) استفاده می‌شود و این روش به افتخار او و به پاس زحماتش در بررسی نیروی وارد بر ورق به نام او نام‌گذاری شد [۹].



شکل ۲- الف) شماتیکی از روش ویلهلمی^۵ ب) شماتیک روش حلقه

¹ Harkins

² Brown

³ Kruss

⁴ Lauda

⁵ Wilhelmy plate

⁶ <http://www.kruss.de>، برگرفته از وبسایت شرکت کروس

اگر ورقی به عرض l و وزن W_{plate} موجود باشد، نیروی لازم برای جدا کردن ورق از سطح مایع با توجه به معادله ویلهلمی به صورت زیر است.

$$F = W_{total} = W_{plate} + 2l\gamma \cos \theta \quad (5)$$

عدد دو در فرمول به سبب تماس هر دو وجه ورق با مایع مشاهده می‌شود و از ضخامت ورق صرف نظر می‌شود. در صورت تر شونده‌گی کامل ورق ($\theta=0^\circ$)، معادله ویلهلمی به شکل زیر ساده می‌شود.

$$\gamma = \frac{W_{total} - W_{plate}}{2l} \quad (6)$$

نیروی وارد شده بر ورق با توجه به میزان ترشونده‌گی ورق، به وسیله یک کشش سنج^۱ یا میکرو بالانس^۲ اندازه‌گیری می‌شود. در این روش ورق باید کاملاً تمیز باشد، زیرا هر گونه آلودگی و ناهمواری روی ورق نتایج را از مقدار واقعی منحرف می‌سازد. شرکت کیبرون^۳ دستگاه‌های AquaPi و EZ-Pi Plus و شرکت کروس دستگاه‌های K 11، K 20 و K 100 را می‌سازند که با هر دو روش ویلهلمی و حلقه کار می‌کنند و رنج اندازه‌گیری دستگاه‌های ساخت شرکت کروس تا 2000 mN/m نیز می‌رسد که رنج چشم‌گیری است. دقت این دستگاه‌ها به طور عادی 0.1 mN/m و برای دستگاه K 100 شرکت کروس 0.01 mN/m است. از لحاظ قیمت این دستگاه‌ها با توجه به دقت و رنج اندازه‌گیری که دارند قیمت گذاری می‌شوند و برای مدل‌های اتوماتیک قیمت بالایی دارند.

۴-۴-۴ حلقه^۴

این روش نیز که مانند روش ورق ویلهلمی بر اساس اندازه‌گیری نیرو است، توسط دو نوی^۵ فرانسوی در سال ۱۹۱۹ میلادی ابداع شد [۱۰]. تفاوت این روش با روش ورق ویلهلمی در این است که به جای ورق، از حلقه استفاده می‌شود. در این روش، یک حلقه از جنس پلاتین وارد مایع می‌شود و نیرویی که برای جدا کردن حلقه از سطح مایع لازم است به دقت اندازه گرفته می‌شود که با کشش سطحی ارتباط دارد (شکل ۲-ب). حلقه باید عاری از هر گونه لکه و خش باشد. چون نتایج به شدت تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

نیروی نهایی مورد نیاز برای جدا کردن حلقه (W_t) طبق معادله (۷)، برابر مجموع وزن حلقه و نیروی ناشی از کشش سطحی ضرب در ۲ است، چون کشش سطحی بر هر دو محیط داخلی و خارجی حلقه نیرو وارد می‌کند.

$$W_t = W_r + 4\pi R\gamma = W_r + 2l\gamma \quad (7)$$

در این معادله R شعاع حلقه است که به دلیل بسیار باریک بودن سیمی که حلقه از آن ساخته شده است، فرض می‌شود که شعاع داخلی و خارجی حلقه برابر است. مقدار کشش سطحی که از معادله (۷) به دست می‌آید، تا ۲۵٪ خطا دارد. به همین سبب، هارکینز و جردن^۶ معادله (۷) را به صورت تجربی اصلاح کردند [۱۱]. این مقدار اصلاحیه تابعی از R شعاع حلقه، r شعاع سیم حلقه، V حجم مایعی که به هنگام بالا بردن حلقه تا زمان جدا شدن حلقه بالا می‌آید و ارتفاع حلقه بالاتر از سطح مایع است. این اصلاح، امکان تعیین دقیق کشش سطحی و کشش فصل مشترک مایع-مایع را فراهم می‌آورد.

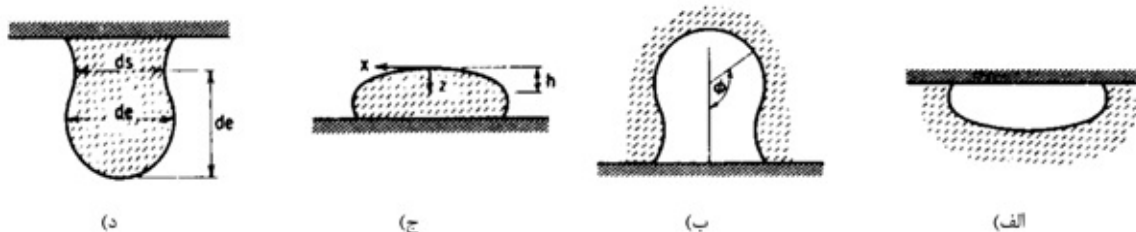
دستگاه‌های AquaPi و EZ-Pi Plus ساخت شرکت کیبرون و دستگاه‌های K 11، K 20 و K 100 ساخت شرکت کروس، مقدار کشش سطحی را با استفاده از هر دو روش ویلهلمی و حلقه، مطابق آن چه در مورد ورق ویلهلمی بیان شد، تعیین می‌کنند. کلیه دستگاه‌هایی که به این روش کار می‌کنند، مانند روش ورق ویلهلمی، امکان بررسی کشش سطحی دینامیک را ندارند و فقط قادر

¹ tensiometer
² microbalance
³ Kibron
⁴ Du Nouy ring method
⁵ Du Nouy
⁶ Jordan

به اندازه‌گیری کشش سطحی استاتیک هستند.

۴-۵- بررسی اپتیکی کشش سطحی^۱

وقتی قطره یا حبابی تشکیل می‌شود، اگر اندازه اش از یک مقدار بحرانی بزرگ‌تر باشد، آن گاه نیروی جاذبه بر شکل آن قطره یا حباب تاثیر می‌گذارد و آن را دچار تغییر شکل می‌کند. در چنین شرایطی که نیروهای سطحی و جاذبه با یکدیگر قابل مقایسه هستند، می‌توان مقدار کشش سطحی مایع یا کشش بین سطحی مایع-مایع را تعیین کرد. مطابق شکل ۳ از چهار روش اپتیکی که در این شکل نام برده شده، می‌توان کشش سطحی را با بررسی شکل یا زاویه تماس محاسبه کرد.



شکل ۳- (الف) حباب گیر کرده (ب) حباب چسبیده (پ) قطره چسبیده (ت) قطره آویزان

به عنوان مثال، برای حالتی که قطره آویزان مورد بررسی است، مقدار θ ، مطابق معادله (۸) باید تعیین شود [۱۲].

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (۸)$$

که در آن قطر قطره یا حباب آویزان در بیشینه پهنای آن است و d_s عرض قطره یا حباب در فاصله h از پایین‌ترین نقطه آن است. در نهایت، کشش سطحی با استفاده از این روش از معادله (۹) محاسبه می‌شود [۱۲].

$$\gamma = \frac{\Delta d g d_e^2}{H} \quad (۹)$$

که در آن H تابعی از S است و مقادیر $1/H$ در جداولی در نشریات آورده شده است [۱۳، ۱۴]. این روش نیز مانند سایر روش‌ها نیاز به اصلاح دارد که محققان در تلاش هستند تا قابلیت کاربرد این روش را برای شرایط مختلف فراهم کنند و با رفع نواقص و خطاها قابلیت دستگاه‌هایی که به این روش کار می‌کنند را افزایش دهند [۱۲، ۱۵-۲۰]. شرکت بیولین ساینترفیک^۲ یکی از تولیدکنندگان دستگاه‌های اندازه‌گیری کشش سطحی است که به روش اپتیکی کار می‌کنند. از محصولات این شرکت می‌توان دستگاه‌های Theta و Theta Lite را نام برد. این دستگاه‌ها مزایایی همچون بازه اندازه‌گیری وسیع از صفر تا ۱۰۰۰ mN/m و دقت خوبی در حد صدم mN/m دارند. از معیاب این دستگاه‌ها گران‌تر بودن از سایر دستگاه‌های اندازه‌گیری که به روش‌های دیگر کار می‌کنند و نیاز داشتن به یک برنامه برای تحلیل شکل قطره یا حباب و عدم توانایی اندازه‌گیری کشش سطحی دینامیک را می‌توان نام برد.

۴-۶-۴-۶- قطره چرخان^۳

روش قطره چرخان، یکی دیگر از روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی است که معمولاً برای اندازه‌گیری کشش سطحی مایع-گاز و مایع-مایع با مقدار کشش سطحی کم ($\gamma < 10 \text{ mN/m}$) استفاده می‌شود. این روش به این صورت کار می‌کند که دو فاز مایع با چگالی‌های متفاوت، درون یک محفظه لوله‌ای بسته قرار می‌گیرند که حول یک محور افقی، با سرعت معین می‌چرخد. تحت تاثیر نیروی ناشی از چرخش (گریز از مرکز) و کشش سطحی، فاز سبک‌تر که مقدار کم‌تری دارد، به شکل تعادلی یک قطره کش آمده حول محور چرخش در می‌آید (شکل ۴). پس از شروع چرخش، شکل حباب یا قطره در اثر نیروی گریز از مرکز تغییر می‌کند

¹ optical tensiometry

² Biolin Scientific

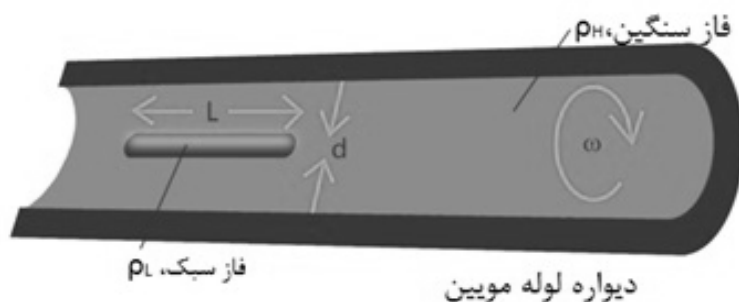
³ spinning drop

تا زمانی که در اثر تعادل نیروی گریز از مرکز و نیروی کشش سطحی شکل جدید حباب یا قطره ثابت می‌ماند و تغییر نمی‌کند. کشش سطحی مایع-گاز و مایع-مایع از بررسی شکل قطره یا حباب و تعادل نیروهای کشش سطحی و گریز از مرکز برای اولین بار توسط برنارد ونگوت^۱ محاسبه شد [۲۱].

معادله‌ای که رابطه کشش سطحی، نیروی گریز از مرکز و شکل قطره را بیان می‌کند به عنوان معادله ونگوت (معادله (۱۰)) شناخته می‌شود. تحلیل ریاضیاتی کامل قطرات چرخان بعدها توسط پرینسن^۲ و همکاران صورت گرفت [۲۲].

$$\gamma = \frac{r^3 \omega^2 \Delta \rho}{4} \quad (10)$$

که در آن، γ کشش سطحی، r شعاع قطره، ω سرعت زاویه‌ای و $\Delta \rho$ اختلاف چگالی دو فاز مایع یا گاز است.



شکل ۴- شماتیک دو مایع درون یک لوله بسته برای اندازه‌گیری به روش کشش سطحی^۳

این روش تنها محدود به اندازه‌گیری کشش سطحی مایعات با مقادیر کشش سطحی کم‌تر از 50 mN/m است، که می‌توان به آن با توجه به شرایط، هم به عنوان مزیت و هم عیب نگاه کرد. این روش در اندازه‌گیری کشش سطحی بین پلیمرها و مقادیر بسیار کوچک کشش سطحی تا 10^{-6} mN/m مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳، ۲۴]. از دستگاه‌های قطره چرخان ساخته شده دستگاه SITE100 شرکت کروس و M6500 شرکت تجهیزات گریس^۴ را می‌توان معرفی کرد. این روش مانند بسیاری از روش‌های دیگر فقط قادر به اندازه‌گیری کشش سطحی استاتیک است.

۴-۷- فشار حباب پیشینه^۵

این روش بر اساس اندازه‌گیری اختلاف فشار درون و بیرون یک سطح خمیده است که فشار لاپلاس نامیده می‌شود [۲۵]. ارتباط فشار و کشش سطحی به کمک معادله یانگ-لاپلاس برقرار می‌شود.

$$\Delta P = P_{\text{درون}} - P_{\text{بیرون}} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11)$$

در این رابطه R_1 و R_2 به ترتیب شعاع داخلی و خارجی انحناى سطح خمیده هستند و γ کشش سطحی است. در استفاده از روش فشار حباب پیشینه، از اختلاف شعاع انحناى داخلی و خارجی حباب صرف نظر می‌شود و رابطه یانگ-لاپلاس به شکل زیر ساده می‌شود.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (12)$$

¹ Bernard Vonnegut

² Princen

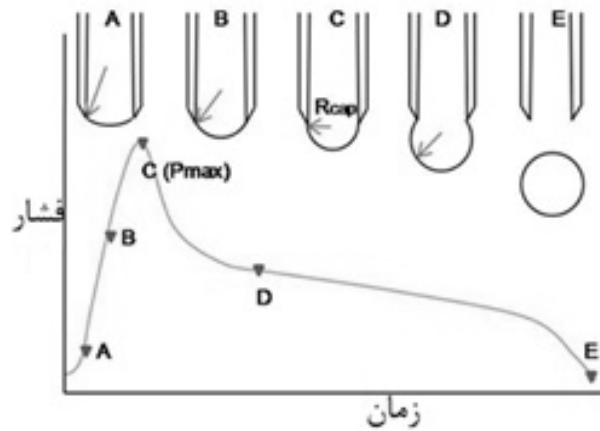
³ برگرفته از وبسایت شرکت کروس، <http://www.kruss.de>

⁴ Grace Instrument

⁵ maximum bubble pressure

معادله (۱۲) اساس اندازه‌گیری کشش سطحی به روش فشار حباب بیشینه است که در آن ΔP اختلاف فشار درون حباب و محیط بیرون، γ کشش سطحی و R شعاع حباب است. این روش که مخترع اولین دستگاه آن، سیمون^۱ است (۱۸۵۱ میلادی)، به این صورت انجام می‌شود که ابتدا نوک لوله موئین درون مایع قرار داده می‌شود و فشار هوا پشت لوله موئین افزایش می‌یابد تا جایی که یک حباب در نوک لوله موئین در داخل مایع تشکیل شود [۲۶]. فشار حباب بیشینه در لحظه ای است که حباب کمترین شعاع خمیدگی را دارد که برابر شعاع داخلی لوله موئین است (شکل ۵). با اندازه‌گیری این فشار و داشتن شعاع لوله موئین، کشش سطحی به راحتی قابل محاسبه است.

از زمانی که سیمون این روش را ابداع کرد، تلاش‌های بسیاری برای بهبود و رفع نواقص آن صورت گرفت [۲۷-۴۳]. یکی از ساده‌ترین اصلاحات صورت گرفته کم کردن فشار هیدرواستاتیک از فشار اندازه گرفته شده است که به سبب فرو بردن لوله موئین در مایع مورد بررسی به وجود می‌آید. اصلاحات دیگری نظیر تاثیر ویسکوزیته و نیروهای آیرودینامیک نیز در این محاسبات وارد شده است که به سادگی قابل محاسبه است [۳۳]. اگر این اصلاحات وارد محاسبات شوند، با دقت بسیار بالایی با استفاده از این روش می‌توان کشش سطحی را تعیین کرد.



شکل ۵- نمودار فشار-زمان حبابی که در سر لوله موئین تشکیل می‌شود.^۲

روش فشار حباب بیشینه بهترین روش برای اندازه‌گیری کشش سطحی دینامیک است. با به کار گیری این روش علاوه بر تعیین مقدار لحظه به لحظه کشش سطحی می‌توان کینتیک و مکانیزم جذب و پاک کنندگی و شناوری و کف کردن و تعادل ترمودینامیکی را مورد بررسی قرار داد [۳۲, ۳۳, ۳۷, ۴۰, ۴۳]. برخی از تولید کنندگان این نوع دستگاه‌ها^۳، شرکت‌های کروس با ارائه BP50 و BP100، سینترفیس^۴ با تولید BPA1S و SITA با ساخت SITA pro line t15، SITA science line t100 و SITA و DynoTester⁺ که دستگاهی کوچک و قابل حمل است، هستند. از معایب این روش می‌توان به محدود بودن رنج اندازه‌گیری کشش سطحی بین ۱۰ تا ۱۰۰ mN/m اشاره کرد. مزایای این روش نسبت به سایر روش‌ها اندازه‌گیری سریع در بازه زمانی کمتر از ثانیه، تعیین کشش سطحی دینامیک و قیمت مقرون به صرفه این دستگاه‌ها با توجه به داشتن امکان اندازه‌گیری کشش سطحی دینامیک است.

۵- مقایسه روش‌ها

هر کدام از روش‌های ذکر شده مزایا و معایب خاص خود را دارد. برخی روش‌ها دقت بالا و برخی دیگر مانند بالا آمدن مایع در لوله موئین، دقت کمی دارند. همه روش‌ها به جز فشار حباب بیشینه، فقط توانایی اندازه‌گیری کشش سطحی استاتیک را دارند.

¹ Simon Ann

² <http://www.kruss.de>، برگرفته از وبسایت شرکت کروس

^۳ یک دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی به روش فشار حباب بیشینه در حال طراحی و ساخت در آزمایشگاه سیالات و ترشوندگی پژوهشگاه مواد و انرژی است و به زودی رونمایی خواهد شد.

⁴ Sinterface

روش فشار حباب بیشینه، علاوه بر کشش سطحی استاتیک، کشش سطحی دینامیک را نیز اندازه می‌گیرد. بعضی دستگاه‌ها بسیار سنگین و حجیم هستند و بعضی دیگر کوچک و سبک. تعدادی از روش‌ها با توجه به رنج اندازه‌گیری‌شان بسیار پرکاربرد هستند. در جدول ۲، قیمت دستگاه‌های تجاری که به روش‌های مختلف کار می‌کنند و محصول شرکت‌های متفاوتی هستند، آورده شده است تا پژوهشگران و صنایعی که نیاز به اندازه‌گیری کشش سطحی دارند، با استفاده از اطلاعات موجود در این مقاله و قیمت دستگاه‌ها، مناسب‌ترین دستگاه را تهیه کنند یا خود بتوانند یکی از این دستگاه‌ها را بومی سازی کنند.

جدول ۱- قیمت و تولید کننده‌گان و رنج اندازه‌گیری دستگاه‌های اندازه‌گیری کشش سطحی [۴۴]

روش	نوع دستگاه	تولید کننده	قیمت تقریبی به دلار	رنج اندازه‌گیری mN/m
بالا آمدن مایع در لوله موئین	دستی	Fisher	۷۹	-
ورق ویلهلمی / ورق دو نو	دستی، تنظیم مکانیکی	Fisher, , CSC, Kahl	۲,۰۰۰-۴,۰۰۰	۱-۱۰۰۰
ورق ویلهلمی / ورق دو نو	دستی، تنظیم الکتریکی	KSV, Lauda, NIMA	۴,۰۰۰-۱۱,۰۰۰	۱-۱۰۰۰
ورق ویلهلمی / ورق دو نو	اتوماتیک، تنظیم الکتریکی	Cahn, Kruss, KSV, NIMA	۹,۰۰۰-۲۴,۰۰۰	۱-۲۰۰۰
فشار حباب بیشینه	اتوماتیک	Kruss, Lauda, Sense Dayne	۵,۰۰۰-۲۳,۰۰۰	۱۰-۱۰۰
قطره آویزان یا چسبیده	دستی	Kruss, Rame-Hart	۷,۰۰۰-۱۰,۰۰۰	۰/۰۱-۱۰۰۰
قطره آویزان یا چسبیده	اتوماتیک	ADSA, AST, FTA, Kruss, Rame-Hart, Temco	۱۰,۰۰۰-۱۰۰,۰۰۰	۰/۰۱-۱۰۰۰
وزن / حجم قطره	اتوماتیک	Kruss, Lauda	۱۶,۰۰۰-۲۱,۰۰۰	۰/۱-۱۰۰
قطره چرخان	دستی	Kruss	۲۰,۱۰۰	۱۰ ^{-۶} -۵۰

۶- نتیجه گیری

اهمیت دانستن مقدار کشش سطحی برای کاربردهای مختلف در رشته‌هایی نظیر فیزیک، شیمی، متالورژی، مهندسی شیمی، نساجی، مهندسی مواد بویژه سرامیکها، اجرام متخلخل، بیومواد و غیره برای تعیین تاثیر سورفاکتانت، رفتار ترشوندگی داروها و رنگ‌ها، ترشوندگی و چسبندگی پوشش‌ها، منسوجات و جوهر، بررسی اصلاحات صورت گرفته روی سطح، تایید نظافت در صنایع غذایی، بهینه‌سازی فرایندهای رنگ‌رزی، اسپری و چاپ، کنترل کیفیت محصولات، تعیین مقدار سورفاکتانت در فرایند تهیه سرامیک‌ها، حمام‌های گالوانیک و حمام‌های تمیز کردن، تولید غذا، بازیافت روغن، توسعه امولسیون‌ها و بررسی زیست‌سازگاری داروها ایجاب می‌کند تا کشش سطحی با دقت و سرعت بالا اندازه‌گیری شود.

اندازه‌گیری مقدار کشش سطحی مایع-مایع و مایع-گاز امروزه از طرق مختلف امکان پذیر است. در همه روش‌ها تلاش شده است تا با یافتن ارتباط کشش سطحی و پدیده‌های فیزیکی، با کم‌ترین خطا، مقدار دقیق کشش سطحی را تعیین کرد. البته هر روش، خطاهایی دارد که پژوهشگران آن خطاها را یافته و اصلاح کرده‌اند؛ در نتیجه، امروزه دستگاه‌های مختلف می‌توانند با دقت بسیار بالایی مقدار کشش سطحی را با خطای بسیار کم، محاسبه کنند. هر روش مزایا و معایب مختص به خود را دارد که محقق با اطلاعات داده شده باید بهترین روش را برای تعیین کشش سطحی مایع مورد نظر خود انتخاب کند. هر کدام از روش‌های ذکر شده در تعیین مقدار کشش سطحی محدودیت خاص خود را دارد؛ هم در دقت و هم در محدوده اندازه‌گیری. برخی روش‌ها دقت بالا و برخی دقت کم‌تری دارند؛ بعضی دامنه وسیع و بعضی دیگر محدوده باریکی را پوشش می‌دهند. البته قیمت هر دستگاه را نیز باید مد نظر قرار داد تا با کم‌ترین هزینه، بهترین نتیجه به دست آید.

مراجع

- [1] Brewster. D, "Edinburgh Encyclopaedia", Joseph and Edward Parker, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A., Vol.10, PP.805-823, 1832.
- [2] Libri. G, "History of the mathematical sciences in Italy from the Renaissance until the end of the

- seventeenth century", Jules Renouardet. cie, Vol.3, PP.54, 1840.
- [3] Rossiter B.W and Baetzold. R.C (Eds), "Physical methods of chemistry", Wiley, U.S.A, Vol.2, PP.20, 1993.
- [4] Myers. D, "Surfaces, Interfaces And Colloids" 2nd edition. Wiley & Sons, U.S.A, PP.10, 1999.
- [5] Ebnesajjad. S and Ebnesajjad. C, "Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding", William Andrew, PP.8-9, 2014.
- [6] Pellicer. J, Manzanares. J. A, and Mafe'. S, "The physical description of elementary surface phenomena: Thermodynamics versus mechanics", Am. J. Phys. Vol.63, PP.542-547, 1995.
- [7] Lando. J.L and Oakley. H.T, "Tabulated correction factors for the drop-weight-volume determination of surface and interracial tensions", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.25, PP.526-530, 1967.
- [8] Harkins. W.D and Brown. F.E, "The ditermination 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., Vol.41, PP.499-524, 1919.
- [9] Wilhelmy. L, "The dependence of capillaris constant of alcohol of substance on shape of the wetted solid body", Annalen der Physik und Chemie, Vol.119, PP.177-217, 1863 (in German).
- [10] Lecomte du Noüy. P, "A New Apparatus For Measuring Surface Tension", J Gen Physiol, Vol.1(5), PP.521-524, 1919.
- [11] Harkins. W.D. and Jordan. H.F, "a method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring", J. Am. Chem. Soc, Vol.52(5), PP.1751-1772, 1930.
- [12] Jůza. J, "The pendant drop method of surface tension measurement: equation interpolating the shape factor tables for several selected planes", Czechoslovak Journal of Physics, Vol.47, PP.351-357, 1997.
- [13] Paddy. J.F, Surface and Colloid Science; Wiley, U.S.A. New York, Vol.1, PP.103, 1969.
- [14] Ambwani. D.S, Fort. T.J, "Pendant Drop Technique for Measuring Liquid Boundary Tensions"; Surface and Colloid Science, Vol.11, PP.93-119, 1979.
- [15] Butler J.N and Bloom. B.H, "A curve-fitting method for calculating interfacial tension from the shape of a sessile drop" Surface Science, Vol.4(1), PP.1-17, 1966.
- [16] Kwok D.Y. et al., "Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique", Langmuir, Vol.10(13), PP.2880-2894, 1997.
- [17] Rienstra. S.W, "The shape of a sessile drop for small and large surface tension", Journal of Engineering Mathematics, Vol.24(3), PP.193-202, 1990.
- [18] Río. O.I and Neumann. A.W, "Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.196(2), PP.136-147, 1997.
- [19] Stalder. A.F. et al., "Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.364 PP.72-81, 2010.
- [20] Ziesing. G.M, "The Determination of Surface Tension by Sessile Drop Measurements, with Application to Mercury", Australian Journal of Physics, Vol.6(1), PP.86-95, 1953.
- [21] Vonnegut B., "Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions", Review of Scientific Instruments, Vol.13(1), PP.6-9, 1942.
- [22] Princen. H.M, Zia. I.Y.Z and Mason. S.G, "Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.23(1), PP.99-107, 1967.
- [23] Hu. H.H and Joseph. D.D, "Evolution of a Liquid Drop in a Spinning Drop Tensiometer", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.162(2), PP.331-339, 1994.
- [24] Verdier. C. et al., "High temperature interfacial tension measurements of PA6/PP interfaces compatibilized with copolymers using a spinning drop tensiometer", Polymer, Vol.41(17), PP.6683-6689, 2000.
- [25] Butt. H.J, Graf. K, Kappl. M, "Physics and Chemistry of Interfaces", Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany, Berlin, PP.8-10, 2003.
- [26] Simon. M, "Research on capillarity", Chim. Phys, Vol.32, PP.5-29, 1851. (in French).
- [27] Adam. N.K and Shute. H.L, "Anomalies in the surface tension of paraffin chain salts", Trans. Faraday SOC, Vol.34, PP.758-765, 1938.
- [28] Austin. M, Bright. B.B and Simpson. E.A, "The measurement of the dynamic surface tension of manoxol OT solutions for freshly formed surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.23, PP.108-112, 1967.
- [29] Fainerman. V.B and Lylyk. S.V., "Dynamic surface-tension and kinetics of adsorption in solutions of normal alcohols", Colloid journal of the USSR, Vol.44, PP.538-544, 1982.
- [30] Bendure. R.L, "Dynamic surface tension determination with the maximum bubble pressure method", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.35, PP.238-248, 1971.
- [31] Fainerman. V.B, "Kinetics of adsorption of ionic surfactants at the solution-air interface and the nature of the adsorption barrier" Colloids and Surfaces, 57(2) (1991) 249-266.
- [32] Fainerman. V.B and Miller. R, "Maximum bubble pressure tensiometry an analysis of experimental constraints", Advances in Colloid and Interface Science, Vol.108, PP.287-301, 2004.
- [33] Fainerman. V.B. et al., "Correction for the Aerodynamic Resistance and Viscosity in Maximum Bubble Pressure Tensiometry", langmuir, Vol.20, PP.1721-1723, 2004.
- [34] Kloubek. J, "Measurement of the dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method", Tenside, Vol.5, PP.317-323, 1968 (in German).
- [35] Kloubek. J, "Measurement of the dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method. II.

- Calculation of the effective age of the solution-air interface", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.41, PP.1-6, 1972.
- [36] Kloubek. J, "Dynamic surface tension of foaming solutions and dispersions", Colloid and Polymer Science, Vol.253, PP.754-759, 1975.
- [37] Koval'chuk. V.I. et al., "Hydrodynamic processes in dynamic bubble pressure experiments. 4. Calculation of magnitude and time of liquid penetration into capillaries", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.151(3), PP.525-536, 1999.
- [38] Kragh. A.M, "Effect of gelatin and salts on the dynamic surface tension of manoxol OT", Transactions of the Faraday Society, Vol.60, PP.225-232, 1964.
- [39] Kuffner.R.J, "The measurement of dynamic surface tensions of solutions of slowly diffusing molecules by the maximum bubble pressure method", Journal of Colloid Science, Vol.16,PP.497-500, 1961.
- [40] Mishchuk. N.A. et al., "Hydrodynamic processes in dynamic bubble pressure experiments Part 5. The adsorption at the surface of a growing bubble", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.192, PP.157-175, 2001.
- [41] Walker. T, Abbott-Klostermann. T, Narayanan.P and Sharma. V, "Maximum bubble pressure tensiometry and foamability", Bulletin of the American Physical Society, Vol.1, PP.14, 2014.
- [42] Reh binder, P.Z, "Dependence of surface activity and surface tension of solutions upon temperature and concentration", Z. Phys. Chem, Vol.111,PP.447-464, 1924.
- [43] Kovalchuka.V.I and Dukhin. S.S, "Dynamic effects in maximum bubble pressure experiments", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.192,PP.131-155, 2001.
- [44] Webster. J.G and Eren. H, "Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook Spatial, Mechanical, Thermal and Radiation Measurement", 2nd edition, Taylor and Francis Group, U.S.A., PP.47-6, 2013.