



Автореферат

Тема: Статика и динамика на капилярен мост

Докторант:
Иван Тихомиров Иванов

Научени ръководители:
проф. Борян Радоев

.....
гл. ас. д-р Михаил Аврамов

София
2016г.

1. Увод

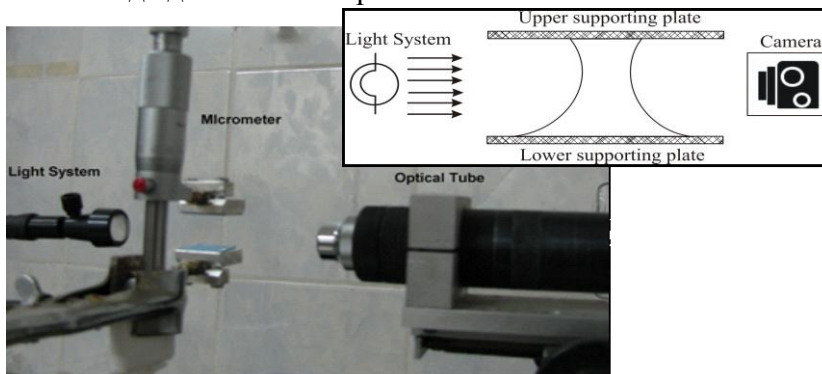
Капилярният мост (КМ) е класически обект с дълга история (над 1 век) и интересът към него, както от научна така и от приложна гледна точка, в различни варианти се е възраздал многократно, включително и понастоящем. Той представя редица въпроси и трудности, които учените дълго време са изяснявали ([1]-[8]).

По своята оригиналност явленията и проблемите, дискутирани в дисертацията са от два вида – известни, повече или по-малко коментирани в научната литература и оригинални – практически неизследвани досега. Последните са предимно в областта на динамиката на КМ и по-конкретно явленията след т.н. критична точка до тяхното късане. Под критична точка тук се разбира най-голямата възможна дебелина, до която може да съществува даден мост в равновесно състояние при зададен обем и контактни ъгли. Коментарите относно критичните точки на КМ са един от приносите в дисертацията. Разгледани са и някои по-известни, но не обстойно разяснени в литературата проблеми (за детайли вж. раздел 4.1). Претенциите ни за оригиналност засягат и видео-кадрите с високо скоростна камера (1000-50000 fps) на спонтанно изтъняване, деформация и късане на КМ. Аналогични видео-кадри с други капилярни системи (откъсване на капка под действие на теглото, раздробяване на течна струя извън капиляра и пр.) са известни, процесите в тях принципно не се различават от наблюдаваните от нас в КМ, но установяването, че подобни явления се развиват в околностите на критичната точка е напълно ново. Нещо повече, получените видео-кадри дадоха основание да се направи една полезна аналогия между поведението на КМ и един класически обект – тънките течни (пенни) филми.

2. Експериментална установка и процедури

2.1. Експериментална установка

Експерименталната установка (фиг. 2.1) се състои от микрометър (микровинт) на чиито рамена са монтирани две стоманени (20x20x2 mm) подложки, паралелни една на друга със залепени покривни силикатни микроскопски стъкла 22x22 mm (ISOLAB). Изображенията на КМ в различните позиции бяха заснемани с високоскоростни камери MotionXtra N3 (1000 fps); Photron Fastcam SA1 (100 000 fps). Оптичката система, с увеличение (5-10 кратно) се оказва достатъчно адекватна за визуализацията на статичните състояния и да динамичният режим



Фигура 2.1. Снимка и принципна схема на използваната апаратура

Осветителната система беше позиционирана така, че светлинния лъч да е насочен перпендикулярно на пробата и електронния сензор на нашата камера и в същото време да попада точно в талията (екватора) на образуваният КМ.

2.2. Подготовка на работните повърхности

Хидрофилните повърхности (стъкла) бяха предварително почистени с 99.9% C_2O_5OH и след това старателно измити с дейонизирана (Millipore) вода и изсушени преди да се залепят върху подложките.

За получаване на изпъкнали мостове ($\theta > \pi/2$) използвахме *хидрофобизирани повърхности* (стъкла). На хидрофобизация бяха подложени гореописаните повърхности, преминали през всички досега описани процедури. Като хидрофобизиращ агент беше използван PDMS (Rhodia Silicones 47V1000), следвайки установена процедура [35].

2.3. Използвани материали

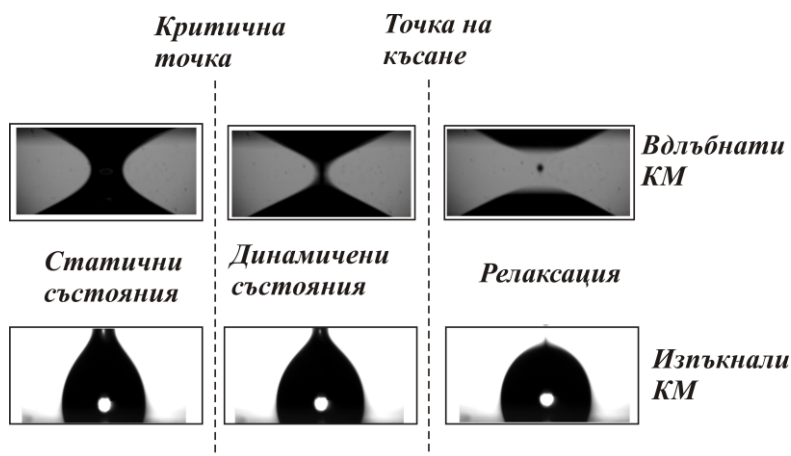
Експериментите бяха проведени с дейонизирана (Millipore) вода или йонни течности. Бяха избрани 3 йонни течности (физикохимични параметри представени в табл.3), главно заради много ниското им парно налягане, но в следствие те се оказаха интересни и поради относително ниската им капилярна скорост σ/η (последната колонка от таблицата) играеща важна роля в хидродинамичния режим на КМ (вж. раздел5).

Sample	Ionic Liquid		Surface Tension, σ [mN/m]	Density, ρ [kg/m ³]	Viscosity, μ [mPa.s]	σ/μ , [m/s]
	Cation	Anion				
IL 1	AHIM	DCA	37.6 ± 0.07	1071	16	2.35
IL 5	DiEMIM	BTA	31.6 ± 0.03	1450	27.9	1.133
IL 6	Et ₃ Pic	BTA	32.9 ± 0.04	1512	36.6	0.899
Water			72.3 ± 0.08	998	0.98	73.776

Таблица 1.1. Физични параметри на използваните течности.

2.4. Статични измервания

Естеството на експеримента се заключава в образуване на КМ и неговото разтягане, до скъсването му. След като мостът е формиран, разстоянието между двете пластинки започва да се увеличава на малки стъпки ($\Delta H \sim 0.1$ mm), изчаква се кратко системата да релаксира, след което се заснема профилното изображение (фиг. 2.3). Тази процедура продължава, докато се достигне критичната точка, H_{cr} . Този цикъл експерименти се повтаря достатъчно пъти за достигане на статистическа сигурност.



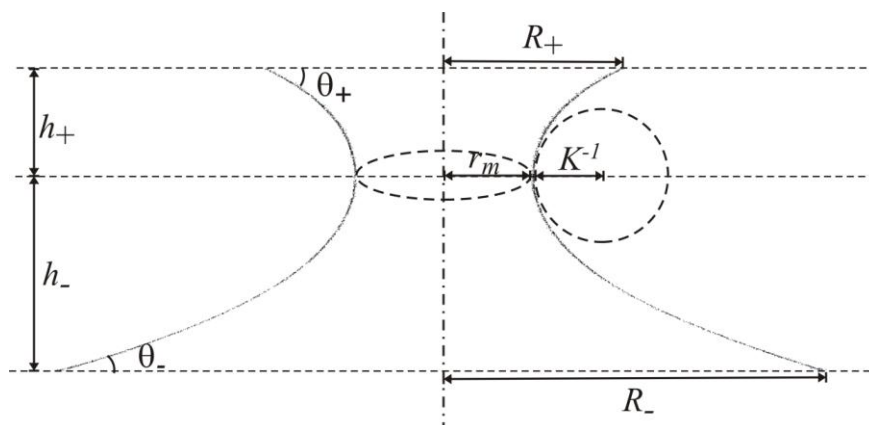
Фигура 2.3. Избрани кадри, отразяващи трите типични състояния през които преминават КМ при разтягане: статични (равновесни), (хидро-)динамични и релаксация. Обръщаме специално внимание на големите разлики във формата и поведението на вдлъбнати и изпъкнали КМ.

2.5. Динамични измервания

След като критичната точка бъде достигната, системата преминава в друго състояние, наречено тук динамично. Селектираните снимки на фиг.2.3 и 5.1 отразяват типичната еволюция на късане на КМ. Важно е да се отбележи, че в началото на хидродинамичният режим, разтягането вече е преустановено ($\Delta H = 0$), доказвайки че деформационният процес има спонтанен характер и не е породен от външни сили. Времетраенето на целия неравновесен процес (деформация-късане) е от порядъка на милисекунди. След късането системата преминава в последното състояние, наименувано тук релаксация. По време на релаксацията двете големи части на скъсания мост се отдръпват към съответните подложки (горе/долу), формирайки висяща/седяща капка, а в най тънката част се наблюдава формирането на една до няколко малки (сателитни) капчици, които под действие на гравитацията и инерчни импулси, се сливат с една от големите капки (фиг.5.2).

2.6. Анализ на изображенията

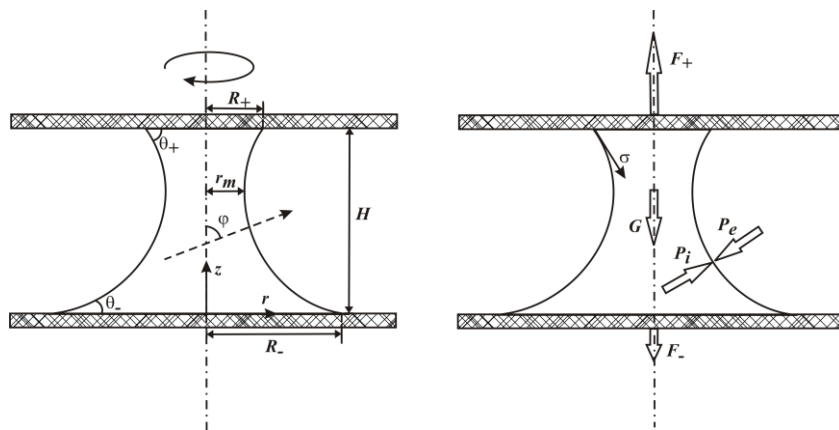
Снимките от статичните и динамичните измервания се подлагат на оригинален профилен анализ, който се състои от три основни стъпки: заснемане на изображението, детектиране на профилът на КМ и неговата статистическа обработка [39]. Ключовият момент в тази процедура е правилното определяне на профила на КМ. Това се извършва на две стъпки, като първо изображението се филтрира, след което филтрираното изображение се сканира за прецизно определяне на профилът на КМ. Излишният шум от сканираното изображение се премахва от статистически съображения (правилото три сигма (3σ - rule), [41]). Накрая, получените координати на профила се подлагат на статистическа обработка, чрез която се изчисляват всички интересувачи ни геометрични параметри на КМ (фиг. 2.9.).



Фигура. 2.9. Измерими параметри на КМ. θ_{\pm} – контактният ъгъл на КМ с горната/долната подложка; R_{\pm} – контактният радиус на КМ към горната/долната подложка; r_m – радиуса на азимуталната кривина; K – меридианна кривина; $h_+ + h_- = H$ – дебелина/височина на моста.

3. Постановка на задачата

Както вече беше изтъкнато, разглеждат се капиларни мостове, образувани между паралелни твърди пластини, ориентирани нормално на гравитационното поле (фиг. 3.1.).



Фигура 3.1. Скица на капиларен мост във гравитационно поле. Ляво – геометрични параметри; Дясно – механични параметри, $\vec{G} + \vec{F}_+ + \vec{F}_- = 0$; (за означенията вж. Лист със символи, стр. 3).

Формата на една такава система се определя от механичен баланс върху течната повърхност [47],

$$\sigma \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \sin \varphi) = \Delta p_0 - \rho g z, \quad (3)$$

Където σ е повърхностно напрежение, ρ плътността на течността, g е земното притегляне Δp_0 е разликата в наляганията от двете страни на течната повърхност на дъното на моста ($z=0$), а φ – текущият ъгъл (фиг. 3.1). Анализът на (3) е проведен стандартно в неговата безразмерна форма,

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} (x \sin \varphi) = P_0 - yBo \quad (4)$$



със скалиращи величини, както следва

$x \equiv r / r_m$; $y \equiv z / H$; $P_0 \equiv \Delta p_0 r_m / \sigma$; $Bo \equiv \rho g r_m H / \sigma$ - число на Бонд [48], отчитащо относителната роля на гравитационното спрямо капилярното налягане. За геометричните означения вж. фиг.3.1.

4. Статика

4.1. Капилярни мостове в безгравитационни условия

В настоящия раздел ще бъде разгледан случая ($Bo \approx 0$), имащ основополагащо значение за всичките по-нататъшни изследвания. При него ефектите от гравитацията са пренебрегнати напълно, което свежда ур. (4) до

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} (x \sin \varphi) = C \quad (5)$$

4.1.1. Първи интеграл, параметричен анализ

Първият интеграл на баланса (5) не представлява никаква трудност и използвайки гранично условие $\varphi(r = r_m) = 90^\circ$, получаваме:

$$x \sin \varphi = C(x^2 - 1) + 1 \quad (6)$$

Резултат (6) свежда проблема до задача с един параметър (C , безразмерно капилярно налягане), практически съвпадащ с P_0 , но се отличава от смисъла му в (4) само по това, че отразява разликата в наляганията в цялата система, а не само на дъното (както е P_0 в (4)). Безразмерното капилярно налягане C е в основата на поведението на КМ. Много показателна, например е неговата връзка с контактните радиуси и ъгли:

$$C = \frac{X \sin \theta - 1}{X^2 - 1} \quad (7)$$

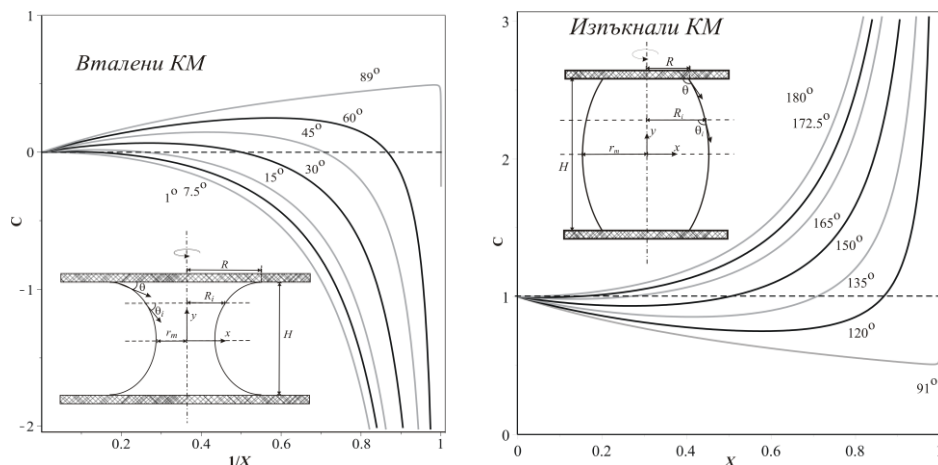
където $X \equiv R / r_m$. Друга много важна и полезна на C е връзка му с двата радиуса на кривина в талията (обекти на експериментално измерване),

$$1 - Kr_m = 2C, \quad (8)$$

където, припомняме, че единицата е азимуталната (безразмерна) кривина, а Kr_m – меридианната безразмерна кривина.

На фиг. 4.1. графично е представен хода на кривите $C(X)$. Отделните кривите се отнасят за определен константен ъгъл, поради което са наречени изогони. Както се вижда от диаграмите, а това следва директно и от връзката (7), допълващите се до 180° двойки изогони на вталени/изпъкнали КМ са симетрични; по-точно – с огледална симетрия спрямо съответните ординати: $C=0$, за вталените и $C=1$, за изпъкналите КМ.

Подробен анализ и коментари по характерните точки в изогоните $C(X)$ са дадени в дисертацията в раздел 4.1.1.



Фигура 4.1: Безразмерно капиллярно налягане за вдлъбнати (ляво – $C(X^{-1})$) и изпъкнали (дясно – $C(X)$) КМ, изчислено от у-ние (7) за симетричен мост ($\theta_{\pm}=\theta$). Пресечниците на изогоните с хоризонталните прекъснати прави отразяват характерни точки от състоянието на КМ: за вдлъбнати – катеноидни състояния X^{-1} ($C=0$); за изпъкнали – сферични състояния X ($C=1$). Върху изображените схеми на съответните КМ са представени две хоризонтални прекъснати прави, илюстриращи възможни реализации на КМ с различни контактни ъгли θ_{\pm} , но едно и също C , В зависимост от това дали мостът е над или под пресечната равнина, ъгълът може да стане противоположен на другия.

4.1.2. Втори интеграл, критични дебелини

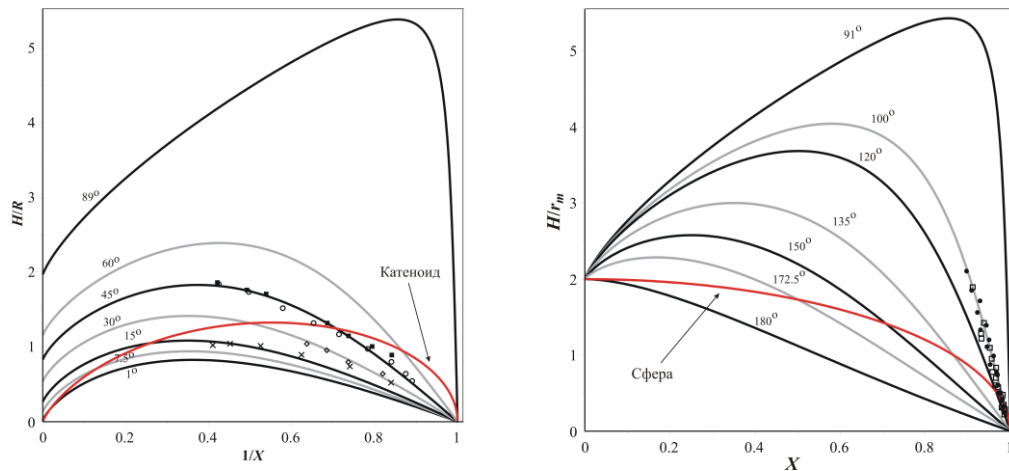
Пълният анализ на поведението на КМ изисква по-нататъшното интегриране на у-ние (6), което след представянето му във вида $\tan \varphi = dy / dx$ (вж. фиг.3.1) придобива вида [39]:

$$y(x, C) = \frac{RI_0(x, C)}{X} \quad (11)$$

където I_0 е частен случай на клас интегрални, характерни за този тип капилярни повърхности,

$$I_n(X, C) = \int_1^X \xi^n \tan \varphi d\xi, \text{ където } \tan \varphi \equiv \frac{1 + C(\xi^2 - 1)}{\sqrt{\xi^2 - [1 + C(\xi^2 - 1)]^2}}; n = 0, 1, 2, \dots$$

Обикновено I_n се представят с (Лежандрови) елиптични интегрални от първи и втори род F, E , но ние приложихме директно числено интегриране по четвърти-пети разреден подход на Фелберг за решаване на Рунге-Кута минимизационна процедура с четвърторазреден интерполант.



Фигура 4.2. *Ляво* – H/R vs. $1/X$ (за $\theta < \pi/2$); *Дясно* – H/r_m vs. X (за $\theta > \pi/2$). Плътни черни линии – теоретични изогони; кръгове – експериментални резултати за КМ от ΠL_1 ; квадрати, плътни квадрати и плътни кръгове – експериментални резултати за водни КМ; ромбове – експериментални резултати за КМ от ΠL_6 ; диагонален кръст – експериментални резултати за КМ от ΠL_5 ; Плътни червени линии – изогони за моделни фигури, за които пресечниците с изогоните на КМ отразяват специални точки от поведението на КМ: за вдлъбнати – катеноид ($H/R = 2X^{-1} \text{arch}(1/X^{-1})$); за изпъкнали – сфера ($H/r_m = 2\sqrt{1-X^2}$) (сравни с фиг. 4.1).

Графично изображение на извършени числени пресмятания е представено на фиг.4.2. Стойностите по ординатата (H/R) са получени от ур. (11) за $x = X$, $y = H/2$, т.е. $H/R = 2I_0(X, C)/X$, респективно $H/r_m = 2I_0(X, C)$. Изборът на координатите X^{-1} , респективно X по абсцисите е с цел компактност на графиките и за двата типа КМ (втален и изпъкнал). Графиките представени на фиг. 4.2 дават възможност за интересен асимптотичен анализ както и индикация за наличие на критични точки (екстремумите), които ще бъдат коментирани по-долу. Освен в теоретичен план, графиките H/R , респективно H/r_m , като функция от X^{-1} ; X играят важна роля и в експериментално отношение. Тъй като измерванията са оптически, базирани на оцифроване и обработка на изображения (вж. раздел 2) за предпочитане е данните да бъдат представени във вариант, независещ от експерименталните условия (оптическо увеличение, обем на моста и т.н.), което е налице на фиг.4.2. Нанесените точки са резултат от настоящи, както и от предишни измервания от нашия екип, публикувани съответно в [38], [39].

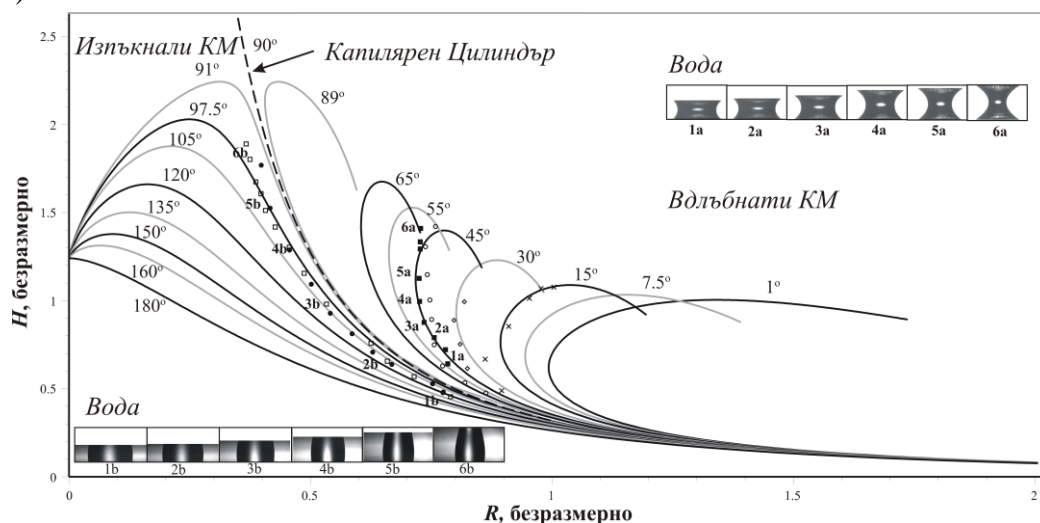
Координатите (H/R , X) не са единствените възможни, в рамките на които да могат да бъдат представяни експерименталните данни. Допустими са различни други комбинации в зависимост от целите на анализа. По-долу са демонстрирани графики в координати в мащаб $\sqrt[3]{V}$ (корен трети от обема на моста). Логиката на този избор е, че експериментът се води при (квази) постоянен обем, което, както ще видим улеснява интерпретацията на данните и дава възможност да се илюстрират интересни (нетривиални) черти в поведението на КМ (екстремуми на височината, на контактния радиус и пр., (вж. фиг. 4.3). Съгласно формулата за пресмятане на обем на ротационна фигура, в нашите означения имаме:

$$V = \frac{2\pi R^3 I_2(X, C)}{X^3} \quad (12)$$

Тук, както и в ур. (11) интегралът засяга само половината от моста, поради което се появява множителя 2. Скалирайки радиуса R с мащаба $\sqrt[3]{V}$, връзката (12) придобива вида $1 = 2\pi R^3 I_2(X, C) / X^3$, където $R \equiv R / \sqrt[3]{V}$ вече е безразмерна величина. Изключвайки параметъра R , от комбинацията (11) и (12) окончателно получаваме израз за H (също скалиран, $H \equiv H / \sqrt[3]{V}$), вече функция само на X и θ [38], [39]:

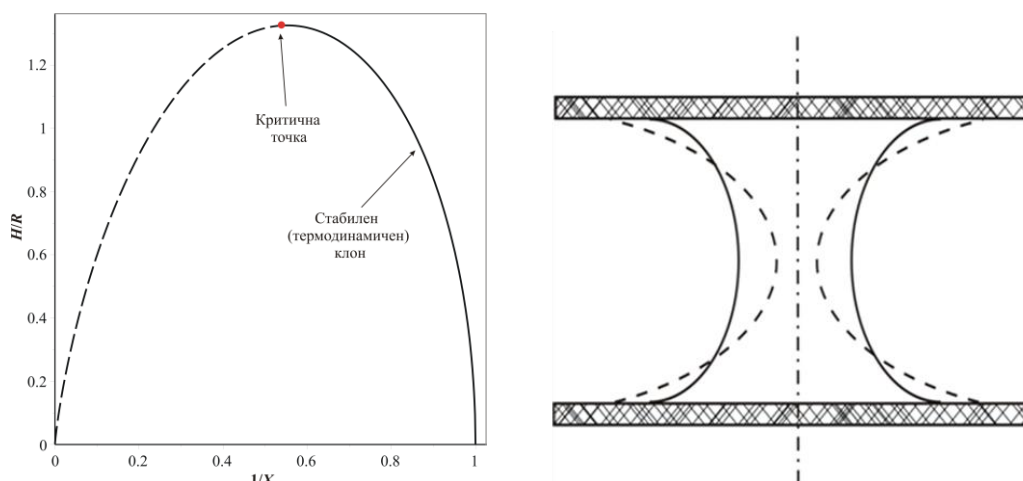
$$H = \frac{2I_0(X, C)}{\sqrt[3]{2\pi I_2(X, C)}} \quad (13)$$

Едно интересно и много информативно представяне на теоретичните връзки (12) и (13) в безразмерни (скалирани с $\sqrt[3]{V}$) координати $H(R)$, е представено на фиг. 4.3. Най-напред ще обърнем внимание, че на фиг. 4.3 е отразено поведението както на вдлъбнати така и на изпъкнали КМ, а като разделителна граница за тази своеобразна карта служи изогоната $\theta=90^\circ$ (цилиндър), изобразена с прекъсната линия. Качественият преглед на графиките на фиг.4.3, показва една много съществена аналогия с фиг.4.2 – наличие на екстремуми (максимуми) по H . Абстрахирайки се от математико-изчислителната страна на въпроса, съществуването на максимална дебелина на КМ при зададен обем лежи върху безспорен експериментален факт, че при разтягане независимо на втален или изпъкнал мост, се достига определено положение, над което мостът се къса. Около този факт практически е центриран раздел 4-ти от дисертацията, но има един аспект заслужаващ краткото му отбелязване. Появата на H_{\max} е следствие от наличието на два клона на изогоните, т.е. съществуване на решение $H(R_1, \theta) = H(R_2, \theta)$.



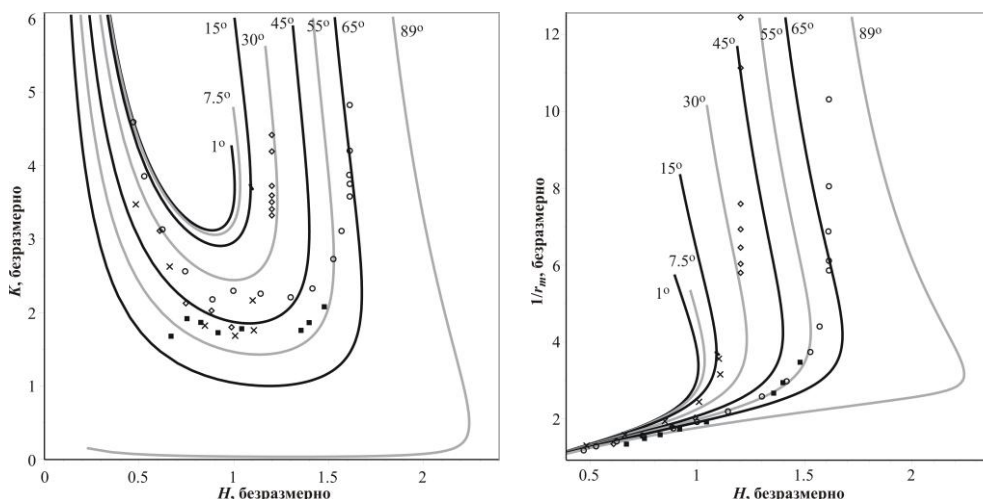
Фигура 4.3. Диаграма за дебелината на КМ (H) като функция на контактния радиус (R). Плътни черни линии – теоретични изогони; кръгове – експериментални резултати за КМ от ПЛ_1; квадрати, плътни квадрати и плътни кръгове – експериментални резултати за водни КМ; ромбове – експериментални резултати за КМ от ПЛ_6; диагонален кръст – експериментални резултати за КМ от ПЛ_5.

Тези два клона отговарят на механично равновесни форми (решение на ур.(5)), което от термодинамична гледна точка е еквивалентно на факта, че и двата клона притежават екстремум (минимум/максимум) на повърхностната свободна енергия. От друга страна общата теория казва [42], че при подобни двузначности клонът с минимална енергия отговаря на реалните равновесни състояния. Двузначието в решенията на уравнението на Лаплас-Янг (5) е добре известно (вж. напр. [43]) и то съвпада с различието в площите на ротационните повърхности при дадени едни и същи условия. На фиг. 4.4. са изобразени схематично две такива механично равновесни форми с различни ротационни площи. Над максимума на H , при дадения контактен ъгъл и обем, формално не съществува решение на ур.(5), което ще рече, че не може да съществува равновесен мост. Именно тази логика не даде основание H_{\max} да интерпретираме като критична точка (H_{cr}) на разтягане на КМ. Както е известно [24] критичните точки се характеризират и с неустойчивост, един много съществен за КМ проблем, на който ще бъде отделено внимание в раздел 5.



Фигура 4.4: *Ляво* – H/R като функция на $1/X$ за катеноид; *Дясно* – схема на двете възможни механично-равновесни форми, съответстващи на двете решения на у-нието на Лаплас-Янг: пълтна линия – термодинамично решение ($r_m \neq 0$); пунктир – нетермодинамично решение ($r_m \rightarrow 0$).

Друг естествен детайл във фиг. 4.3. е фактът, че максимумите асимптотично се приближават от двете страни към цилиндъра, при това изравнявайки стойностите си (на безкрайност). Изненадващо е поведението на радиуса на контакт от разтягането $R(H)$ за вдлъбнатите КМ ($\theta < 90^\circ$). Тривиалното очакване е при разтягане радиусът на контакт R монотонно да намалява (както е при изпъкналите КМ), докато при вдлъбнатите се наблюдава един екстремум, минимум (R_{\min}). Много важно е да се отбележи, че това „парадоксално“ поведение е потвърдено и от експерименталните резултати.



Фигура 4.5: Диаграми за меридианната (ляво) и азимуталната (дясно) кривини като функция на дебелината на моста за вдлъбнати КМ. Плътни черни линии – теоретични изогони; кръгове – експериментални резултати за КМ от ПЛ_1; квадрати, плътни квадрати и плътни кръгове – експериментални резултати за водни КМ; ромбове – експериментални резултати за КМ от ПЛ_6; диагонален кръст – експериментални резултати за КМ от ПЛ_5.

От механична гледна точка, управляващите параметри всъщност са радиусите на кривини (ур. (8)). На фиг. 4.5. е представен ходът на кривините в талията на втален мост ($\theta < 90^\circ$) K , $1/r_m$, като функция от дебелината H (плътните криви), а точките са експериментални стойности получени по методиката описана в раздел 2. Както се вижда от фиг. 4.5, кривите показват екстремуми по H , отговарящи на тези от фиг. 4.2. и 4.3.. Интерпретацията на тези екстремуми като критични величини (H_{cr}) напълно се потвърждава от експерименталните серии нанесени върху изогоните. С разтягане на моста (увеличаване на дебелината H), азимуталната кривина нараства монотонно (r_m намалява), докато меридианната (K) минава през минимум. Обръщаме внимание, че минимумът на K е преди критичната точка, т.е. това е реална еволюция, който би следвало да се забележи и експериментално. След критичната точка, при $H=const$ (преустановено разтягане), двете кривини продължават да нарастват (верикалната поредица от точки на графиките), красноречиво показвайки протичане на спонтанен процес. Това което не личи от експерименталните серии на фиг. 4.5. е бързият спад на K , почти до нула (деформацията на активната зона в квази-цилиндър). Припомняме, че областта над H_{max} е неравновесна, и параметрите там нямат нищо общо параметрите от решенията (7, 11, 13).

4.1.3. Сили, поддържащи КМ

Външните сили върху двете плочи, F_{\pm} поддържащи КМ са много важна характеристика, която от теоретична гледна точка е достъпна за описание и анализ с относително прости средства. При пренебрежимо гравитация F_{\pm} са равни по абсолютна стойност, но противоположни по знак (фиг. 3.1). Както ще бъде показано по-долу в случая, когато гравитацията не може да се пренебрегне връзката между външните (резултантните) сили става по-сложна. За разлика от повърхността течност|газ, където

механичното равновесие се изразява чрез локален баланс (у-ние (5)), силовият баланс на повърхностите твърдо|течност; твърдо|газ се представя само глобално [42]:

$$F_{\pm} = \pm(2\pi R_{\pm}\sigma \sin \theta_{\pm} - \pi R_{\pm}^2 \Delta p_0) \quad (14)$$

Ограничавайки се тук за краткост ще поясним баланса само върху горната повърхност (изпускайки индекса (+)). Членът $2\pi R\sigma \sin \theta$ е проекцията на силата на повърхностното напрежение в посока – нормална на контактната повърхност. Другият член – $\pi R^2 \Delta p_0$, отчита приноса на капилярното налягане. Ако изразим Δp_0 чрез C от у-ние (7) получаваме връзка състояща се от лесно измерими параметри:

$$F = 2\pi\sigma R \frac{X - \sin \theta}{X^2 - 1} \quad (15)$$

Подобно на капилярното налягане, силата F също може да сменя знака си, включително да стане равна на нула. При вдлъбнати КМ, където $X \geq 1$, F е положителна за целия набор от ъгли $0 \leq \theta < \pi/2$ и представлява силата, необходима да поддържа КМ в дадено състояние или иначе казано – сила на опън (разтягане).

При изпъкнали КМ ($X < 1$), външните сили са положителни при $(\sin \theta - X) > 0$, нула ($F = 0$) в точката $\sin \theta = X$ отговаряща на състояние сфера и отрицателни ($F < 0$) при $\sin \theta < X$ (сила на притискане). В точката $\sin \theta = X$, КМ е с форма на пресечена сфера и има поведението на цяло мехурче/капка, т.е. представлява система в механично равновесие без външна сила.

Внимание заслужава силата F в областта на тънък мост (ТКМ), която ще бъде разгледана в следващия 4.1.4 раздел.

4.1.4. Тънък капилярен мост (ТКМ)

Целта на този раздел е да се покажат по-съществените особености в поведението на ТКМ и причините за тях. В съответствие с изтъкнатите по-горе негови характеристики, най-важната от които е ($R \gg H$), настоящият анализ ще се базира на приближения, развития в ред по малък параметър $\Delta \rightarrow \pm 0$, дефиниран чрез $X = 1 + \Delta$. Знакът „+“ се отнасят до втален КМ; за изпъкнал КМ просто $\Delta < 0$. Така напр., безразмерното капилярно налягане на ТКМ клони към (вж. ур.(7)):

$$C(X = 1 - \Delta) \approx -\frac{1 - \sin \theta}{2\Delta} + \frac{1 + \sin \theta}{4} \quad (17)$$

Двата члена вдясно отразяват асимптотиката на двете кривини и за да получим единствено поведението на кривината на образувателната (меридиалната кривина, K), от (8), с точност до първите два члена в развитието намираме,

$$Kr_m \approx -\frac{1 - \sin \theta}{2\Delta} \left(1 - \frac{\Delta}{2}\right) \quad (18)$$

Както е известно (вж. напр. [42]), образователните на ТКМ се израждат в части от окръжност. Това може ясно да бъде демонстрирано като в ур.(11) се замести C с неговата апроксимация (17) (за простота само до първия член) и аналогичните развития по ξ в подинтегралния израз, както следва:

$$\frac{y}{R} \approx \int_1^x \frac{1 - (1 - \sin \theta)(\xi - 1) / \Delta}{\sqrt{1 - \left[1 - \frac{(1 - \sin \theta)(\xi - 1)}{\Delta}\right]^2}} d\xi = \frac{\Delta}{1 - \sin \theta} \sqrt{1 - \left[1 - \frac{(1 - \sin \theta)(x - 1)}{\Delta}\right]^2} \quad (19)$$

Резултатът (19) може да се представи в стандартния вид за уравнение на окръжност $y^2 + [r - (R + K^{-1})]^2 = K^{-2}$, където са използвани връзките $K^{-1} = R\Delta / (1 - \sin \theta) \approx (R - r_m) / (1 - \sin \theta)$, $x = r / r_m \approx r / R$. С оглед разглежданията в раздел 4.2 (КМ в присъствие на гравитация) е удачно да се подчертае, че резултатът (19) всъщност представлява решение на $d \sin \varphi / dx = K$, (вж. (18)) т.е. следва да се интерпретира като образователна на 2D мост.

Що се отнася до силата поддържаща ТКМ, развивайки в ред по Δ израза в ур.(14), получаваме (вж. по-горе и връзките между геометричните параметри),

$$F(X = 1 + \Delta) \approx \pi \sigma R \left(\frac{2R \cos \theta}{H} - \frac{1 + \sin \theta}{2} \right) \quad (20)$$

Тук отново личи влиянието на двете кривини: първото събираемо $\sim R \cos \theta / H$, дължащо се на кривината на образователната K и второто $\sim (1 + \sin \theta)$, дължащо се на азимуталната кривина $1 / r_m \approx 1 / R$. Очевидно при $\theta \neq 90^\circ$ и достатъчно тънък мост доминиращо влияние има членът отразяващ кривината K , т.е. $F \approx \pi \sigma F \rightarrow 2\pi \sigma R^2 \cos \theta / H = 2\sigma V \cos \theta / H^2 \sim 1 / H^2$.

4.2. Капилярни мостове в присъствие на гравитация

Както се вижда от фигури 4.2, 4.3 и 4.5, някои проби позволяват сравнително големи височини на разтягане. Това автоматично повдига въпроса – влияе ли гравитацията върху формата? Най-простата проверка е да сравним капилярните дължини L_σ (раздел 3) на отделните течности (таблица 4.2) с максималните експериментални височини, които в условията на нашият експеримент не надвишават няколко милиметра ($H_{max} \sim 2 \times 10^{-3}$ m).

Проба	Съставящи йони		Капилярна дължина, $L_{\sigma}[\text{m} \times 10^{-3}]$
	Катион	Анион	
IL 1	АШМ	ДСА	1.89
IL 5	DiEMIM	ВТА	1.49
IL 6	Et ₃ Pic	ВТА	1.49
Вода			2.72

Таблица 4.2: Капилярна дължина за изследваните течности.

Оценките от таблица 4.2 ясно показват, че за вода ефектите на гравитацията върху формата спокойно могат да се пренебрегнат. За йонни течности обаче това не е точно така и поне за последните 1-2 състояния преди критичната точка, влиянието на гравитацията не може да бъде пренебрегнато (фиг. 4.7). Ние предлагаме един подход малко по-различен от класическия, който позволява със сравнително прости средства да се получат някои доста интересни резултати.

Основа за последващия анализ е капилярно-гравитационният баланс в неговата размерна (3) и безразмерна (4) форма. И така интегрирайки (3) и след подходяща преработка (за подробности вж. раздел 4.2 в дисертацията) получаваме за двете части на моста:

$$\begin{aligned} \sigma 2\pi(r_m - R_- \sin \theta) &= \pi(r_m^2 - R_-^2)\Delta p_0 - \rho g \pi h_- r_m^2 + G_- \\ \sigma 2\pi(R_+ \sin \theta - r_m) &= \pi(R_+^2 - r_m^2)\Delta p_0 - \rho g \pi(R_+^2 H - r_m^2 h_-) + G_+ \end{aligned} \quad (23)$$

където $G_{\pm} = \rho g V_{\pm}$ е теглото респективно на горната/долната част на КМ; V_{\pm} – са техните обеми. Всъщност у-ние (23) дефинира разликата в налягането на долната плоскост ($y=0$), Δp_0 :

$$\begin{aligned} \Delta p_0 &= -\frac{2\sigma(r_m - R_- \sin \theta) + \rho g h_- r_m^2 - G_- / \pi}{(R_-^2 - r_m^2)} = \\ &= \frac{2\sigma(R_+ \sin \theta - r_m) + \rho g (H R_+^2 - h_- r_m^2) - G_+ / \pi}{(R_+^2 - r_m^2)} = \\ &= [2\sigma(R_+ - R_-) \sin \theta + \rho g R_+^2 H - G / \pi] / (R_+^2 - R_-^2) \end{aligned} \quad (24)$$

Разбира се резултатите (24) биха могли да се представят и в безразмерна форма тръгвайки от ур.(4) и предвид последващия анализ ще дадем безразмерната форма на второто и третото равенство от (24):

$$P_0 = \frac{2(X_+ \sin \theta) + Bo(X_+^2 - \bar{h}_- - \bar{V}_+)}{X_+^2 - 1} = \frac{2(X_+ - X_-) \sin \theta + Bo(X_+^2 - \bar{V})}{X_+^2 - X_-^2} \quad (25)$$

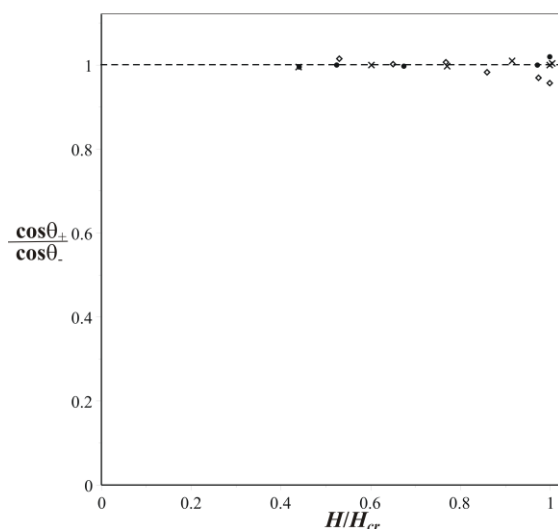
Различните изрази за Δp_0 от (24) са еквивалентни, представени чрез различни геометрични параметри на моста, в зависимост от нуждите на анализа. Ако например се интересуваме от прехода към безтегловност ($Bo \rightarrow 0$), първото равенство от (25) дава

коректно резултат съвпадащ с безразмерното капилярно налягане от ур.(5), $P_0(B_0 \rightarrow 0) = 2C$, а второто показва в първо приближение, как X_+ (R_+) клони към X_- (R_-) в същата област,

$$(X_+ - X_-) = B_0(X^2 - \bar{V}) / 2(CX - \sin \theta). \quad (26)$$

Всички величини в (26) без X_{\pm} се отнасят за безтегловнен мост ($B_0=0$) и в случай на нужда, могат да се пресметнат от връзките в раздели 4.1.1-2, ур. (7), (12), (13). Разликата ($X_+ - X_-$) разбира се трябва да се анулира при $B_0=0$, но линейната асимптотика ($X_+ - X_-$) $\sim B_0$ не може да се предположи със сигурност отнапред.

За коректността на решението е необходимо да се коментира модела на контактните ъгли. Казано накратко, ние сме се ограничили с най-простия случай на еднакви контактни ъгли ($\theta_+ = \theta_- = \theta$). Строго погледнато това изисква идентични повърхности и идеален контакт (т.е. без хистерезис), при което, обръщаме внимание, че гравитацията не влияе върху термодинамичния ъгъл, поради пренебрежителния ѝ порядък спрямо повърхностните сили. Реално обаче, контактните ъгли никога не са съвсем еднакви ($\theta_+ \neq \theta_-$), защото хистерезисът на контактния ъгъл върху твърди повърхности не може да бъде избегнат. Това се потвърждава и от измерените стойности за контактните ъгли представени на фиг. 4.6.



Фигура 4.6: *Експериментални резултати за отношението на косинусите на горния (θ_+) и долния (θ_-) контактни ъгли като функция на обезразмерената дебелина на разтягане, H . H_{cr} – критична дебелина на късане на КМ; плътни кръгове – експериментални резултати за КМ от ПЛ_4; ромбове – експериментални резултати за КМ от ПЛ_6; диагонален кръст – експериментални резултати за КМ от ПЛ_5;*

Както се вижда, контактните ъгли в началото на експеримента са почти еднакви, но с разтягането на моста те започват да се различават. В конкретния случай тези различия са несъществени ($\sim 3\%$ в отношението на косинусите, което кореспондира с изведените теоретични връзки, вж. у-ние (31)) и за целите на анализа можем да разглеждаме двата ъгъла като равни.



Първият интеграл (ур. (23)-(24)) е генетично свързан с външните сили F_{\pm} , поддържащи тежкия мост в равновесие. Логиката на представяне е същата, както в раздел 4.1.3, следствие на което можем направо да запишем (сравни с ур.(14)):

$$\mp F_{\pm} = (p_{\pm} - p_e)\pi R_{\pm}^2 - 2\pi\sigma R_{\pm} \sin \theta \quad (27)$$

където p_{\pm} са интегралните налягания върху горната/долната подложка, т.е. $p_- = p_0$; $p_+ = p_0 - \rho gH$. Използвайки означенията използвани в т. 4.1.3 ур. (27) приема вида:

$$\begin{aligned} -F_+ &= \pi R_+^2(\Delta p_0 - \rho gH) - 2\pi\sigma R_+ \sin \theta; \\ F_- &= \pi R_-^2\Delta p_0 - 2\pi\sigma R_- \sin \theta \end{aligned} \quad (28)$$

На края, замествайки Δp_0 от (24) в (28), получаваме крайният вид на силите

$$\begin{aligned} \text{a)} F_+ &= 2\pi\sigma R_+ \sin \theta - \pi R_+^2(\Delta p_0 - \rho gH) = \\ &= \pi R_+ \frac{2\sigma r_m(R_+ - r_m \sin \theta) + R_+(G_+ / \pi - \rho g r_m^2 h_+ - \rho gH)}{R_+^2 - r_m^2}; \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{b)} F_- &= \pi R_-^2\Delta p_0 - 2\pi\sigma R_- \sin \theta = \\ &= -\pi R_- \frac{2\sigma r_m(R_- - r_m \sin \theta) - R_-(G_- / \pi - \rho g r_m^2 h_-)}{R_-^2 - r_m^2}. \end{aligned}$$

За съжаление тази относителна прегледност на модела на тежък мост се изчерпва в рамките на първия интеграл и следващите стъпки в решаването на проблема (т.н. втори интеграл и съответните допълнителни връзки; вж. раздел 4.1.2; ур. (11) – (13)) могат за бъдат реализирани само в рамките на числени методи. Нашият подход (вж. началото на настоящия раздел) по същество представляващ свеждане на задачата от 3D в плоска (2D), изисква някои предварителни уточнения; по-конкретно – основанията за пренебрегване на едната от кривините – азимуталната (r_m^{-1}) спрямо меридиалната (K).

Разбира се, винаги стоят отворени въпросите свързани с практическото приложение, които именно са и обект на изследвания в наши дни (напр. [57], [58]). Ние работим с един известен подход [59], който се използва сравнително рядко, но който дава лесно достъпни резултати и би имал приложение, например за голяма капка, където дебелината е достатъчно по-малка в сравнение с радиуса на контакт ($H \ll R$), но същевременно достатъчно голяма за да се чувства влиянието на гравитацията ($Bo > 1$, вж. по-долу). За целта ще припомним анализа на кривините (r_m^{-1} и K) направен в раздел 4.1.2 (вж. и фиг.4.5). Както беше изтъкнато там, те зависят по доста различен начин от размерите на КМ, височина H и радиус R . Въобще, при сплескване ($\Delta H < 0$) и запазване на контактния ъгъл ($\theta = \text{const}$) азимуталната кривина r_m^{-1} намалява докато меридиалната

K расте, което следва директно от условието за запазване на обема. С това искаме да изтъкнем факта, че съществува диапазон от височини на КМ за който е изпълнено условието $r_m^{-1} < K$ така че у-ние (3) може да се запише във вида:

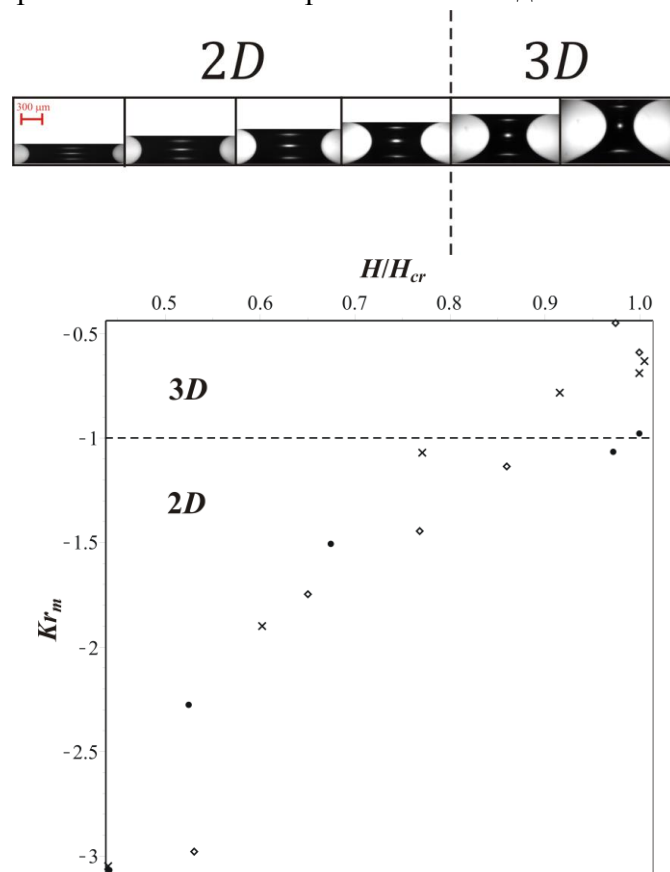
$$\sigma \frac{d \sin \varphi}{dr} = \Delta p_0 - \rho g z \quad (30)$$

От геометрична гледна точка, пренебрегвайки азимуталната кривина на практика свеждаме задачата от триизмерна (3D) до двуизмерна (2D), улеснявайки силно последвалият анализ. Улеснението идва от тригонометричната връзка, $d \sin \varphi / dx = -d \cos \varphi / dy$, така че да можем да запишем (30) във вида:

$$K \equiv \frac{d \cos \varphi}{dy} = K_0 - 2Bo y \quad (31)$$

където K е текущата скалирана кривина, $x \equiv r/H$; $y \equiv z/H$, $Bo \equiv \rho g H^2 / 2\sigma$, $K_0 \equiv \Delta p_0 H / \sigma$ кривината в дъното на моста ($y=0$). Обръщаме внимание, че в 2D приближение има само един скалиращ параметър (в нашият случай – височината H).

Сега (31) може да бъде интегрирано директно, но преди това нека разгледаме валидността на това приближение от експериментална гледна точка.



Фигура. 4.7: Експериментални резултати за отношението на двете кривини в областта на талията ($K r_m$) като функция на обезразмерената дебелина на разтягане, H/H_{cr} . H_{cr} – критична дебелина на късане на КМ; плътни кръгове – експериментални резултати за КМ от IL_4; ромбове – експериментални резултати за КМ от IL_6; диагонален кръст – експериментални резултати за КМ от IL_5; Преходът 2D→3D, отбелязан върху графиката с пунктирана хоризонтална линия е отбелязан и на извадката от изображения отгоре.

На фиг.4.7 са дадени резултатите за отношението на двете кривини в точката на талията като функция от разтягането. Отрицателният знак на експерименталните точки по отношение на ординатата отчита противоположния знак на двете кривини. Както се вижда за дебелини $H / H_{cr} \leq 0.6$, меридианната кривина е по-голяма (по абсолютна стойност) от азимуталната, т.е. в този диапазон приближението издържа. Серията изображения над диаграмата онагледява типични състояния които се реализират при разтягане на вдлъбнат/вгънат мост.

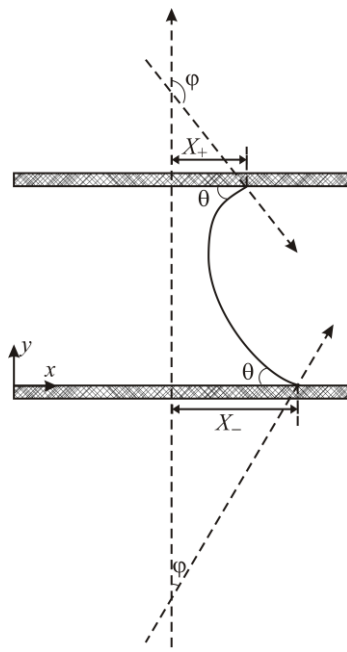
За първият интеграл на баланса (31) получаваме,

$$\cos \varphi = -Boy^2 + K_0y + \cos \theta, \quad K_0 = Bo - 2\cos \theta, \quad (32)$$

където K_0 и интеграционната константа са определени от граничните условия на двете твърди повърхности (вж. фиг. 4.8),

$$\cos \varphi(y=0) = -\cos \theta \quad \text{и} \quad \cos \varphi(y=1) = \cos \theta = -Bo + K_0 - \cos \theta \quad (33)$$

Получените връзки в ур.(32) са валидни за целия диапазон контактни ъгли, $0 \leq \theta \leq \pi$, т.е.при ъгли над 90° , $\cos \theta < 0$. Структурата на K_0 става напълно ясна, като съобразим, че при безтегловен (2D) мост $K_0 = -2\cos \theta$, отговарящо точно на кривината (включително и знака, $-2\cos \theta/H$) на образувателната на част от окръжност.

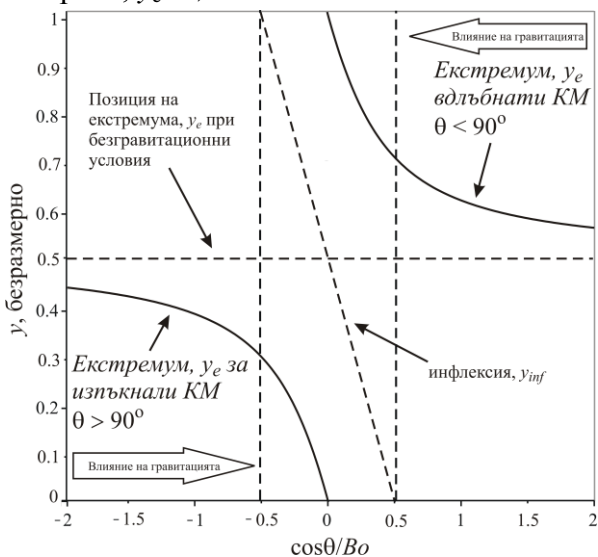


Фигура 4.8: Скица на двуизмерен (2D) капиларен мост във гравитационно поле. Подчертана е разликата в контактите X_{\pm} при еднакви контактни ъгли θ .

Системата у-ния (32), (33) не е пълното решение на баланс (31), но трите заедно съдържат доста полезна информация относно характеристичните точки на 2D КМ. Една важна информация е относно екстремумите върху образувателната $x(y)$, която получаваме от корените на ур. (32),

$$y_e = \frac{1}{2} - \frac{\cos \theta}{Bo} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{\cos \theta}{Bo}\right)^2} \quad (34)$$

На фиг. 4.9 е дадена графиката y_e vs $(\cos \theta / Bo)$ в целия диапазон на стойности $\pm \infty$ на аргумента. Вижда се, че за ъгли $\theta < \pi/2$ валиден е коренът от ур.(34) с „+“, а за ъгли $\theta > \pi/2$ – коренът с „-“. Както и при безтегловните КМ случаят $\theta = \pi/2$ е по-особен и при него са валидни и двата корена, $y_e = 0,1$.



Фигура 4.9: Зависимост на специалните точки от профила на КМ от отношението $\cos \theta / Bo$.

На същата графика е нанесено и уравнението на точките на инфлексия ($d \cos \varphi / dy = 0$), представляваща просто нулата на ур.(31),

$$y_{inf} = K_0 / 2Bo = 1/2 - \cos \theta / Bo, \quad (35),$$

където във второто равенство K_0 е заместено с неговото равно от ур. (32). Индексацията „inf“ е да покаже, че това е мястото на инфлексията, а индексът „e“ е запазен за екстремума на образувателната ($\cos \varphi = 0$). Както от (35), така и директно от графиката на фиг. 4.9 може да се прецени, че за поява на инфлексия съществено се оказва условието $-1/2 \leq \cos \theta / Bo \leq 1/2$, т.е. $Bo \geq 2|\cos \theta|$, обхващащо целия диапазон ъгли $0 \leq \theta \leq \pi$. Взимайки предвид структурата на ур. (35) веднага се установява, че Bo не може да нараства неограничено, а аналогично както при безтегловните (3D) КМ и при „тежките“ (2D) мостове съществува критичен праг. Прагът Bo_{cr} се получава от условието $\cos \varphi(y, Bo) \leq 1$, по-точно $|\cos \varphi(y, Bo_{cr})| = 1$, което заедно с ур. (32) води до условието,

$$0 \leq Bo \leq Bo_{cr}; \quad Bo_{cr} = 2(1 + \sin \theta). \quad (36)$$



При извода на (36) са отчетени известни допълнителни съображения, важни за анализа, които ще изложим накратко. Най-важното обстоятелство, обаче е съобразяването, че $\cos\varphi$ е функция на квадратен тричлен (вж ур. (32)) и съществената стойност е в точката на максимума (ако той се е появил в интервала $0 \leq y \leq 1$). Заместено $y=y_{\text{inf}}$ от (35) в $|\cos\varphi(y, Bo_{cr})|=1$, получаваме $|K_0^2/4Bo + \cos\theta|=1$, чието решение, съвместно с ур. (32) и условието $Bo \geq 2|\cos\theta|$ става еквивалентно на три неравенства $Bo \leq 2(1+\sin\theta)$; $Bo \geq 2(1-\sin\theta)$; $Bo \geq 2|\cos\theta|$.

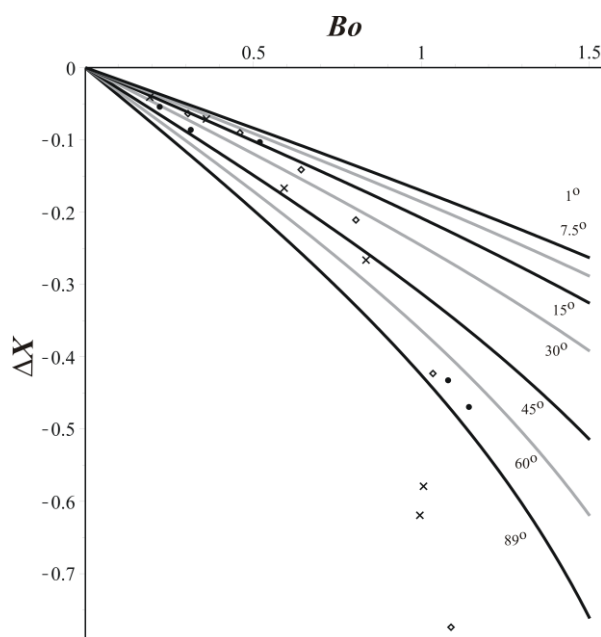
Интерпретацията на Bo_{cr} от експериментална гледна точка е свързано със съществуване горна (критична) граница на разтягане, $(H_{cr}/L_\sigma)^2=2(1+\sin\theta)$, където $L_\sigma^2=\sigma/\rho g$, припомняме е капиларната дължина (вж. по-горе). Аналогично на критичната дебелина при 3D безтегловен мост (но по съвсем други причини) и тук се оказва, че даден 2D равновесен тежък мост може да съществува само до определена дебелина, над която следва да се очаква настъпване на динамични процеси водещи до преминаване в нови, енергетично по-изгодни състояния.

Завършвайки поясненията по ограничението (36), можем да продължим с интегрирането на ур. (32) (или в рамките на въведената в раздел 4.1.2 терминология, т.н. втори интеграл на баланса (31)) и неговия анализ,

$$\Delta X = \int_0^1 \cot\varphi dy, \quad (37)$$

където $\Delta X = X_+ - X_-$, при $X_- \equiv x(y=0)$, $X_+ \equiv x(y=1)$, имащи смисъл на координати на ТФК-контакти върху горната/долната плоча (фиг. 4.8). Пресмятанията се извършват като в подинтегралната функция, $\cot\varphi$ се замести $\cos\varphi$ от ур.(32). Трябва да се отбележи, че тук само разликата ΔX има смисъл, поради трансляционната инвариантност на 2D задачата. Както и при безтегловните 3D КМ (раздел 4.1.2), така и тук, във втория интеграл, ур. (37) има опасност от възникване на сингулярности, поради анулиране на знаменателя, по-конкретно $-\sqrt{1-\cos^2\varphi} \rightarrow 0$. Ние вече изследвахме ограничението за ($|\cos\varphi| \leq 1$) (вж.ур. (36)), но тук възниква допълнителния въпрос за интегуемостта на (37) при $Bo \rightarrow Bo_{cr}$. Развивайки знаменателя $\sqrt{1-\cos^2\varphi}$ около точката Bo_{cr} намираме $\sqrt{1-\cos^2\varphi} = \sqrt{Bo_{cr}(y-y_{\text{inf}})^2 + \dots}$, което означава, че в знаменателя се появява „неинтегруема нула“ и $\Delta X(Bo \rightarrow Bo_{cr}) \rightarrow \infty$. Казано с други думи, $\Delta X(Bo=0) = 0 \leq \Delta X(Bo) \leq \Delta X(Bo \rightarrow Bo_{cr}) \rightarrow \infty$, което по отношение на горната граница заслужава внимателен анализ.

На фиг. 4.10 са представени теоретичните криви (изогони) изчислени на базата на у-ние (37) и сравнени с експериментални данни. Тук напомняме че $Bo \sim H^2$ и изогоните всъщност описват зависимостта $\Delta X(H)$.

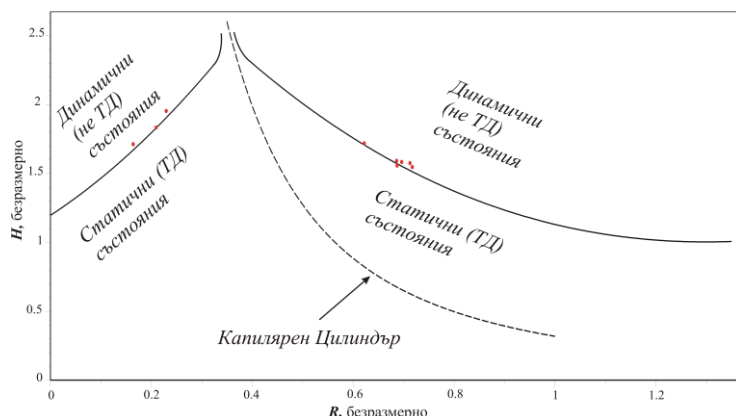


Фигура 4.10: Теоретични изогони за връзката ΔX vs. Bo (число на Бонд), изчислени посредством (37). Плътни черни линии – теоретични изогони; плътни кръгове – експериментални резултати за КМ от IL_4; ромбове – експериментални резултати за КМ от IL_6; диагонален кръст – експериментални резултати за КМ от IL_5.

Тук се забелязват два интересни факта: (1) – теоретичните криви добре съответстват с голяма част от експерименталните данни (до стойности на $Bo \approx 1$); (2) – мостовите престават да съществуват преди достигането на Bo_{cr} (най-малката стойност на $Bo_{cr}(\theta = 0) = 2$, а последните експериментални точки са при $Bo \sim 1.2$). Първото твърдение е подкрепено от факта, че експериментално измерените стойности за контактните ъгли кореспондират много добре с тези от съответните изогони (разлики $< 5\%$). За второто твърдение може да има две обяснения – (а) възникване на неустойчивост преди достигането на Bo_{cr} или (б) намаляване на стойността на Bo_{cr} в следствие отчитане на втория радиус на кривина ($\sin \phi/x$), който ние пренебрегваме в рамките на $2D$ приближението. Вглеждайки се внимателно в хода на експерименталните данни, може да се забележи, че те качествено следват хода на теоретичните криви. Това навежда на мисълта, че най-вероятната причина за тези различия е именно неотчитането на вторият радиус на кривина. Това е подкрепено и от първоначалните ни оценки (фиг. 4.7 и коментарите към нея). Допълнителни съображения в подкрепа на този извод са изказани в съответния раздел на дисертацията.

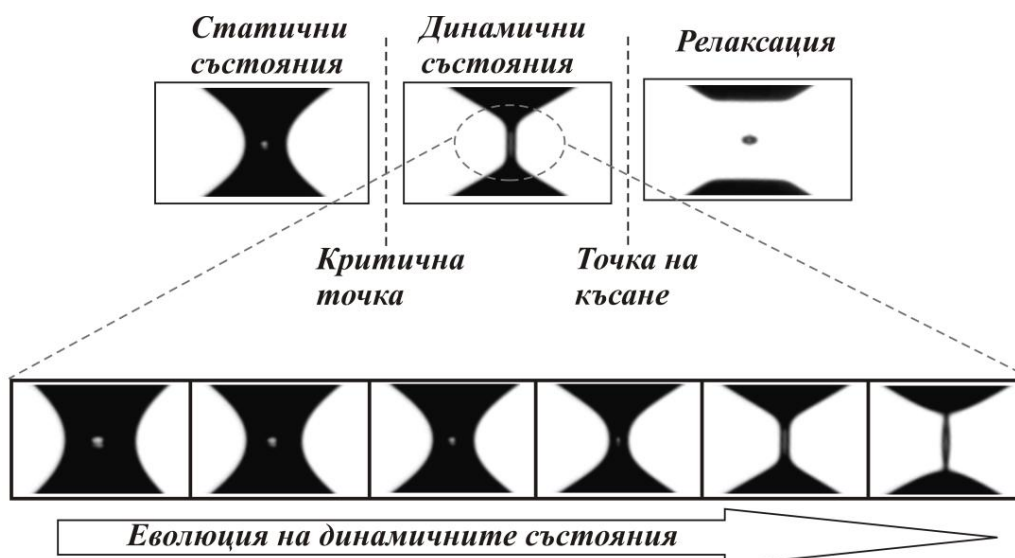
5. Динамика

Изследванията в този раздел засягат главно критичните, по-точно пост-критичните състояния (фиг. 5.1), т.е. когато в моста започват да се развиват спонтанни процеси, водещи в крайна сметка до неговото скъсване (разделяне) на две капки – седяща върху долната и висяща, на горната пластинка (фиг. 5.2).



Фигура 5.1: Критични височини на разтягане, H като функция на контактния радиус, R (ср. с фиг. 4.3). Плътни линии – фазови граници разделящи областта на статичните (термодинамичните) от динамичните състояния; пунктирана линия – изогоната за капиларен цилиндър ($\theta = 90^\circ$); точки – експериментални данни за критичните височини на разтягане;

Независимо от множеството проблеми и неясноти, на динамичните явления е посветена цяла отделна част, тъй като с тях са свързани може би най-интересните и оригинални експериментални факти и хипотези. Става въпрос за явления и процеси малко преди и след критичната точка. На фиг. 5.2 са представени кадри, маркиращи типичните състояния на моста в тази фаза от неговата еволюция.



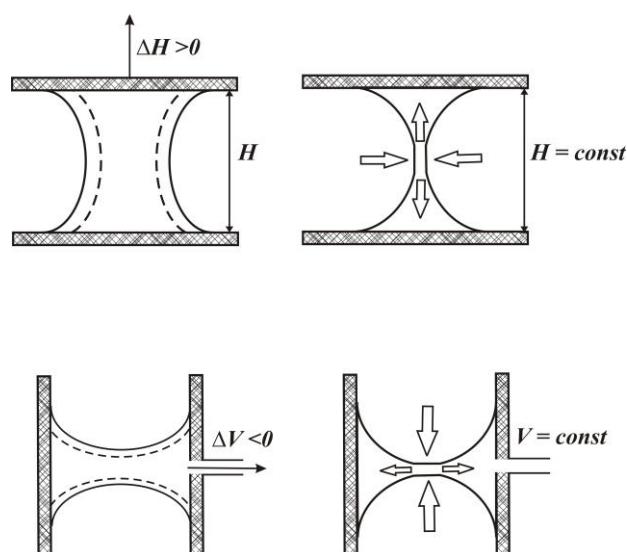
Фигура 5.2: Подбрани кадри от трите типични състояния, през които преминава КМ (горе) и серия подбрани кадри (долу), илюстриращи промените във формата на активната зона и близката област от менискусите по време на динамичния процес.

Тези кадри ясно показват, как от ротационен параболоид талията постепенно намалява кривината си ($K \rightarrow 0$), деформирайки се в цилиндър-подобна фигура. Този процес продължава, като кривината сменя знака си (слабо издуване в средата на цилиндъра) и завършва с късане в крайщата, в локално най-тънките места. Знаменателно е, че късането става практически едновременно в двата края (горе и долу) или поне в рамките на скоростта на камерата ($\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Прилежащите към активната зона части на менискусите също преминават подобна на активната зона трансформация – постепенно намаляване на кривината на образувателната (по модул), минаване през конусообразна форма ($K \approx 0$) и обръщане на знака и в края на динамичния процес.

Поради много големите си размери в сравнение с активната зона ($V_{\text{активна зона}} / V_{\text{менискус}} \sim 0.01$), ние не приписваме тези изменения на хидродинамичния процес, а ги разглеждаме като (квази)статични.

Късането на активната зона и образуването на трите капки слага началото на последният етап от общата еволюция на капилярните мостове, наречен тук релаксация. По време на релаксацията по повърхността на двете големи капки се развиват ясно изразени вълни, които затихват с времето. Относно образувалата се малка сателитна капка, под действие на гравитационното поле и/или инерционни сили тя се слива с една от големите капки.

Обект на нашите изследвания е преди всичко кинетиката динамичният етап и достигането до момента на късане. Отправна точка за интерпретацията и моделирането на упоменатия етап е подобие то му с процесите, протичащи в т.н. клетка на Шелудко за изследване на пенни филми [60].



Фигура 5.3: Сравнение между тънък пенен филм и тънък капиларен цилиндър. Ляво – (квази)стационарни състояния; дясно – динамични състояния.

Както се вижда от схемата на (фиг.5.3), пенният филм възниква при деформацията на повърхностите на една двойно-вдлъбната капка вследствие нейното изсмукване от капилярка. Поради вискозно съпротивление (аналогично и при моста), изтичането на течността от най-тясното място изостава спрямо изтичането от по-широките части в менискуса, което естествено води до описаните деформации. Късането на моста, а също така и на пенния филм, е проблем на тяхната устойчивост, решаващ елемент на която са възникващите в системата сили. Преди да продължим, трябва изрично да се уточни, че системният анализ на устойчивостта на КМ излиза извън задачите и целите на настоящата работа и коментарите на тази тема имат оценъчен и на места хипотетичен характер. Сигурно установените факти са, че отговорни за динамиката, а от там и за устойчивостта на КМ са единствено капилярните сили, причината за което е седловидната форма на моста (по-подробно вж. раздел 5.2). Тук само за информация ще припомним, че неустойчивостта при пенните филми се поражда от т.н. повърхностни сили (разклинящо налягане [21], [22], [60]), което е още едно и то съществено различие от КМ. В следващия раздел (5.1) ще разгледаме един хидродинамичен модел, по-конкретно – модела на смазочно течение [62], приложен върху капиларен цилиндър в контакт с прилежащите към него съседни части на КМ и ще сравним получените теоретични оценки с данни от експеримента.

5.1. Хидродинамика на капиларен мост (цилиндър)

Важно уточнение към разглеждания модел е, че той е от типа на течение в тръба (течение на Поазьой [63]-[67]), частен случай на т.н. смазочно течение [12]. Друг подобен частен случай е течението на тънък течен слой между две пластинки [12], който ще служи като база за сравнение с настоящия модел. Характерното в този тип течения е силно изразената анизотропия на компонентите на скоростното поле и полето на вискозни напрежения. В нашия случай, това се заключава до това, че изменение на налягането главно е по дължина на цилиндъра, а на скоростта обратно – главно в напречното направление (по сечението) на цилиндъра. Едно съществено условие за възникването на описаната анизотропия е дължината на цилиндъра (L) да е (много) по-голяма от неговия радиус (r_0), $r_0 \ll L$. Друго важно обстоятелство в нашия модел е, че течението има стационарен характер. В резултат, уравненията на хидродинамиката се редуцират до:

$$\text{a) } \mu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_z) = p'(z); \quad \text{b) } \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial}{\partial z} v_z = 0 \quad (39)$$

където μ е динамичния вискозитет, а v_r , v_z са компонентите на скоростта в радиална и надлъжна посока на цилиндъра; $p'(z)$ традиционно означава диференциране по съответната координата (фиг.5.4). Тук да припомним, че течението на Поазьой е решение тъкмо на ур. (39а). Директното интегриране на (39а) води до познатия резултат на параболично разпределение на скоростта напречно на тръбата,

$$4\mu v_z = -(r_c^2 - r^2) p'(z). \quad (40)$$

Формата на тръбата най-общо може да е с променливо сечение $r_c(z)$, но за прав цилиндър, който случай разглеждаме то е постоянно, $r_c(z) = \text{const}$. Както е известно, определянето на формата от уравненията на хидродинамиката е една изключително сложна задача. Ние все пак ще отчитаме, че формата на активната зона не е идеален цилиндър като изкуствено въведем (пришием) кривината на образувателната ѝ в крайното решение (глобалният силов баланс, вж. ур.(44)). Много важно е да се отбележи, че (40) е резултат и на граничното условие $v_z(r=r_c)=0$, т.е. предположена е блокирана (в надлъжно направление) повърхност на цилиндъра. Получените резултати по динамиката на КМ нямат претенцията за количествена прецизност, поради което анализът на базата на блокирани повърхности, като начало считаме за напълно задоволителен. По-нататък интегрирането на (39b) чрез заместване в него на (40) определя разпределението на налягането по дължина на цилиндъра,

$$p''(z) = 16V_r \mu / r_c, \quad (41)$$

където $V_r = \partial r_c / \partial t$ е скоростта му на стягане (контракция). Приетият по-горе модел на прав цилиндър ($r_c = \text{const}$) автоматично предопределя $V_r = dr_c / dt = \text{const}$, а от там – линеен градиент на налягането,

$$p'(z) = 16V_r \mu z / r_c^3. \quad (42)$$

Симетрията $p'(z) = -p'(-z)$ отразява факта, че няма друга външна причина, напр. едностранен външен градиент (както е при класическия Поазьой), освен контракцията

на стените, която движи течността. И действително, повторното интегриране води до параболично разпределение, този път на налягането центрирано около $z=0$,

$$p(z) - p(L/2) = -8V_r\mu[(L/2)^2 - z^2]/r_c^3. \quad (43)$$

При контракция, ($V_r < 0$) налягането пада от центъра ($z=0$) към периферията на цилиндъра ($z=L/2$), което, както ще се убедим, може да се прецени и по формата на цилиндъра и съседните части от моста. Впрочем, интерпретацията на налягането $p(L/2)$ е от решаващо значение за по-нататъшния анализ. Последната стъпка в решението на модела (39) е определянето на V_r като функция от глобално действащите сили. Тази връзка следва от интегралния механичен баланс върху цилиндричната повърхност:

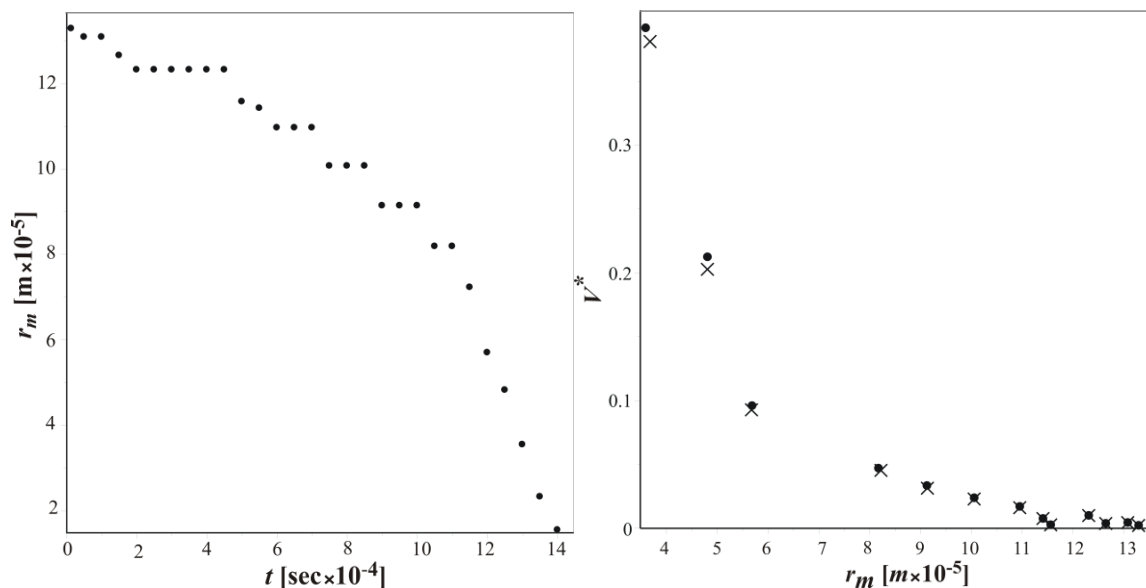
$$\left[p_e + \sigma \left(\frac{1}{r_c} - K_c \right) \right] (L/2) = \int_0^{L/2} p(z) dz \quad (44)$$

където ($p_e + \sigma(1/r_c - K_c)$) е външното плюс капилярното налягане на цилиндъра, а $p(z)$ – хидродинамичното налягане. Тук ще направим едно уточнение – отчитането на втората кривина в капилярното налягане на цилиндъра, K_c е на базата на снимковия материал (фиг.5.2), а не резултат на хидродинамичен анализ. Този компилативен подход добре обяснява експерименталните данни (фиг. 5.4) и засега подкрепя коректността на модела. Разбира се, теоретичната оценка на K_c е задължителна, още повече, че тя силно напомня на подобни деформации в тънките пенни филми (т.н. димплинг [68]). Резултатът от (44) и (43) като резултат дава:

$$p_e + \frac{\sigma}{r_c} (1 - K_c r_c) - p(L/2) = -\frac{4}{3} V_r \mu \frac{L^2}{r_c^3} \quad (45)$$

със сепарирани налягания: вляво – осреднените движещи, вдясно – интегрални динамични (вискозни) налягания. И тук изпъква въпросът за характера и стойността на налягането в края на цилиндъра $p(L/2)$. Очевидно, че за да имаме движение е необходимо разликата $p_e + \sigma(1/r_c - K_c) - p(L/2)$ да е отлична от нула, по-точно да е положителна, отговаряща на контракция на цилиндъра ($V_r < 0$). Точното решение на този проблем минава през решение на локалния баланс, но аналогично на подхода по-горе (вж. коментарите към модела в началото на настоящия раздел) налягането $p(L/2)$ е оценено от експериментално получените профили на КМ (вж. фиг. 5.2). Както беше вече коментирано, прилежащите към цилиндъра части на КМ показват конусообразен профил, т.е. с кривина на образувателната слабо отрицателна близка до нула ($K \approx -0$), откъдето капилярното налягане в тази област от КМ можем да оценим чрез $p_\sigma \approx \sin\phi_c/r$. Разбира се, тук са необходими допълнителни анализи, които могат да се видят в дисертационния текст. В резюме, можем да запишем $p(L/2) \approx p_e + \sigma \sin\phi_c/r_c$, където коничната повърхност трябва да се разбира, че екстраполационно е продължена до пресичането и с цилиндъра. Замествайки този приближен израз за $p(L/2)$ в (45), окончателно получаваме:

$$1 - \sin\phi_c - K_c r_c = \frac{4}{3} \frac{V_r}{\sigma/\mu} \left(\frac{L}{r_c} \right)^2 \quad (46)$$



Фигура 5.4: Ляво – експериментални данни за радиуса на активната зона r_m като функция на времето t ; дясно: плътни кръгове – експериментални данни за безразмерната скорост

$V^* \equiv \frac{4}{3} \frac{\mu}{\sigma} \left(\frac{L}{r_m} \right)^2 \frac{dr_m}{dt}$ като функция на радиуса на активната зона r_m (дясната страна на връзката (46));

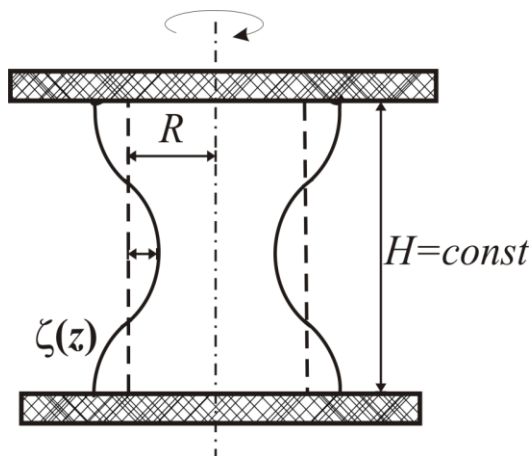
диагонален кръст – стойности, изчислени посредством лявата връзката (46).

На фиг. 5.4 са представени експериментални данни по кинетиката на стягане (констрикция) на цилиндъра. Първичните данни (лявата диаграма) показват ускорение на процеса, което, не само съгласно модела, но и от най-общи съображения означава нарастване на движещата сила. На дясната диаграма същите данни преизчислени в координати съгласно модела (ур.(46)), конкретизират това заключение под формата на изменение на наклона на коничната част от моста. Доброто съответствие между моделно изчислените стойности и експериментално нанесените точки говори в полза на предложението хидродинамичен модел.

5.2. Неустойчивост и късане на капилярен мост (цилиндър)

Ще започнем този раздел с уточнението, че критичната точка показва границите на съществуване на равновесната система, но не и дали тя е стабилна в цялата дефиниционна област. С други думи един капилярен мост може да достигне границата на съществуването си H_{cr} само ако е стабилен в цялата си дефиниционна област. Като доказателство за разликата между критичната точка на съществуване H_{cr} и точката на нестабилност H_{inst} , могат да послужат експерименталните серии показани на фиг. 4.3, които показват че някои от мостовете престават да съществуват преди да са достигнали критичната точка. Най-простият пример илюстриращ тази разлика е капилярният цилиндър, който няма критична точка на разтягане и мислено може да се разтяга до безкрайност ($H_{cr} \rightarrow \infty$). Преди около 140 год. обаче Рейли [25], [26] е показал, че $H_{in} = 2\pi R$, което лесно може да се изведе чрез разглеждане на смущението (пертурбацията) на капилярното налягане (фиг. 5.5). Подобни експерименти в разнообразни условия са правени с КМ [69], [70].

5.2.1. Подход на Рейли



Фигура 5.5: Пертурбиран цилиндър (термодинамична флуктуация).

Следвайки принципите на пертурбационния анализ (вж. напр., [24]) и твърдейки, че устойчивостта на КМ се контролира единствено от капилярното налягане, разглеждаме пертурбацията на кривините определящи капилярното налягане (вж. раздел 4),

$$\delta P_{\sigma} \approx \delta \frac{1}{R} + \delta K \quad (47)$$

Знакът на пропорционалност в (47) отчита факта, че повърхностното напрежение не се включва в пертурбацията. Задаваме си въпроса, може ли подобна пертурбация да дестабилизира разглежданата фигура и да доведе до нейното късане и отговорът е утвърдителен, в случай че това води до локално повишение на налягането, $\delta P_{\sigma} > 0$, т.е.

$$\delta \frac{1}{R} + \delta K \geq 0 \quad (48)$$

Както се вижда от фигурата пертурбациите на двете кривини действат в противоположна посока (фиг. 5.5), така че същественото условие е положително действащата да превишава отрицателната пертурбация. По отделно пертурбациите на двете кривини имат следния вид:

$$a) \delta \frac{1}{R} = \frac{1}{R-\zeta} - \frac{1}{R} \approx \frac{\zeta}{R^2} \quad (49)$$

$$b) \delta K \approx \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} = -k^2 \zeta$$

където ζ е пертурбацията на образувателната. Като пояснение трябва да отбележим, че изразите за пертурбациите и на двата радиуса са валидни за т.н. линейни, т.е. малки пертурбации. За азимуталната кривина критерият за линейност е $\zeta < R$, докато за меридианната $\zeta k < 1$ (k – вълново число), т.е. амплитудата на пертурбацията – по-малка от дължината на вълната и. Представянето на δK чрез $\partial^2 \zeta / \partial z^2$ е общоизвестно приближение в геометрията, валидно за линейни пертурбации, а самото равенство –



$\partial^2 \zeta / \partial^2 z = -k^2 \zeta$ е приложение на Фурие-анализа, т.е. то се отнася само до единичен Фурие-компонент ζ_k от целия спектър пертурбационни вълни (индексът k е изпуснат за икономия). От тази гледна точка k трябва да се разбира като вълново число, $k = 2\pi n / \lambda$, λ – дължина на вълна, n – кратност на вълната. Описваната схема на стационарен пертурбационен анализ не е единствено възможната; съществува и нестационарен вариант, но тук възпроизвеждаме подхода предложен от Рейли. Замествайки изразите (49) в условието (48) получаваме условието за неустойчивост във Фурие (вълнови) термини:

$$kR \leq 1 \quad (50)$$

Както е известно вълновото число k на стационарните (стоящите) вълни се определя от граничните условия. В нашия конкретен случай ние избираме постоянство на контактните ъгли ($\theta = \pi/2$), което ни дава основание да запишем уравнението на пертурбираната образувателна на цилиндъра $r = 1 + \Delta + \varepsilon \cos(2\pi n z / H)$, където Δ и ε са отместването на контактния радиус и амплитудата на пертурбационната вълна, скалирани с радиуса на непертурбирания мост R (цилиндъра). Косинусовата вълна осигурява огледалната симетрия (еднаквост на ситуациите върху двете плочи, $z = \pm H/2$), а множителят на z , сиреч вълновото число ($k = 2\pi n / H$) – контактния ъгъл ($\theta = \pi/2$). Замествайки така определеното вълново число в (50) успяваме да изразим условието за неустойчивост само чрез геометрични параметри на системата,

$$2\pi n R \leq H \quad (51)$$

Остава въпросът за n , т.е. коя от всичките възможни вълни е най-предпочитаната? Тук трябва да припомним условието за линейност $\zeta k < 1$ и тъй като $k \sim n$, веднага се вижда, че малките n ще бъдат предпочитани. Кратността на вълната е свързана и с нейната енергия (квадратична връзка), което пък доуточнява, че най-предпочитаната вълна ще бъде с допустимото най-малко n (допустимата най-ниска енергия). Уговорката за допустимост, разширява постановката на проблема за границата на неустойчивост, включвайки допълнителни условия, които дадена система трябва да изпълнява. Тук се подразбират граничните условия, които в случая освен отчетеното постоянство на ъглите включва и постоянството на обема на моста. В дисертацията подробно е направен изводът, че постоянството на обема не играе принципна роля за кратността на вълната. Показано е, че в линейно приближение постоянството на обема се осигурява от връзката $\Delta = -(\varepsilon / 2)^2$.

Така се стига до извода, че енергетично най-изгодната неустойчива вълна е най-дългата възможна, еднократната, с $n=1$ и (52) приема вида на прословутата формула на Рейли за нестабилност на струя [25], [26], $2\pi R \leq H$. Този анализ поставя началото на едно цяло направление в теорията на неустойчивостта (Rayleigh Instability [25], [26], [71]) с широки възможности за приложение, както върху статични, така и върху динамични системи. Като пример за неустойчива динамична система ще споменем късането на изтъняващ тънък пенен филм (вж. на пр. [72]), не само като система илюстрираща възможностите на метода на Рейли, но и като сродна по своето поведение на редица неустойчиви капилярни системи, включително и изследваните тук КМ. Най-вече става въпрос за коалесценция между мехурчета, емулсионни капки и подобни. Най-важната особеност съпровождаща упоменатите процеси е, че неустойчивостта се развива на фона на предварително настъпила деформация. Примери за подобна



деформация бяха коментирани в началото на настоящия раздел 5, фиг.5.3. Най-общо, при приближаването на две повърхности поради възникването на т.н. хидродинамично взаимодействие, локално налягането в най-тесната област между повърхностите се повишава и при поне една от повърхностите да е капилярно деформируема, това води до съответна деформация. Предвид тези обстоятелства, традиционните анализи на устойчивостта на КМ, базирани върху пертурбации на равновесни форми [вж. на пр. [73]] се нуждаят от допълнителни уговорки.

6. Основни резултати и изводи

1. Съставена е методика за изследване на КМ включваща някои оригинални елементи – обработка на добитите изображения и статистически подход за изчисляване на геометричните параметри на фигурата.
2. Направен е подробен анализ на статичните състояния на капилярен мост, като основен акцент е поставен върху критичните точки – максимално допустимата (от механична гледна точка) височина на разтягане H_{\max} . Теоретично показаният и експериментално потвърден максимум на дебелината на моста H_{\max} е интерпретиран като критична точка в прехода от статично, в динамично състояние на моста $H_{\max} = H_{\text{cr}}$ (принос).
3. Изследвано е влиянието на теглото на $2D$ мост върху неговата форма, като са установени критичните стойности на критерия на Бонд, Bo_{cr} , т.е. критичните дебелини, $H_{\text{cr}} \sim \sqrt{Bo_{\text{cr}}}$, до които моста може да се разтяга. Установена е вътрешно присъща разходимост (сигулярност), неограничено раздалечаване на точките на контакт върху горната, респективно долната повърхност (ΔX) в областта на критичните дебелини, т.е. $\Delta X(Bo \rightarrow Bo_{\text{cr}}) \rightarrow \infty$.
4. Предложен е модел за изтъняването (течение от типа на Поазьой, приближение на смазката), резултатите от който показват добро съответствие с експерименталните данни (принос).

7. Публикации и представяне на научни форуми

Публикации

(По темата на дисертацията)

Radoev, B., Petkov, P., Ivanov, I.T., Capillary bridge: A tool for investigating contact angle in "Surface Energy", Intech, Rijeka, 2015, ISBN 978-953-51-2216-6, <http://dx.doi.org/10.5772/60684>

Radoev B., Petkov P., Ivanov I.T., Capillary bridge: Transition from equilibrium to hydrodynamic state, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.040> in press



(други)

Ivanov I.T., Schubert T., Bogdanov M. Slavchov R., “WETTING PROPERTIES OF LOW-VISCOSITY ROOM TEMPERATURE IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS” (2011) Ann. Univ. Sofia, Fac. Chim., 102/103: 259-271.

Tsekov R., Ivanov I.T. et. Al. Delta-Comb Potential in Modeling Three-Phase Contact Line (TPCL) on Periodically Patterned Surfaces, J. Phys. Chem. B 2012, 116, 13248–13253 dx.doi.org/10.1021/jp307250c

Radoeva M., Radoev B., Ivanov I.T., Adhesion improvement of electroless copper coatings by polymer additives, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 460 (2014) 441–447

Представяне на научни форуми

Доклад на IX Национална Конференция за студенти и докторанти по химия, Май 2010, София, България
Умокряне на хидрофилни и хидрофобни повърхности от йонни течности

доклад и постер на 2nd Workshop on Size-dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application: SizeMat2, Септември, 19-21, 2010, Несебър, България
Cleaning properties of ionic liquids

Постер на 25 ECIS Conference, September 1-6, 2011, Berlin, Germany
Wetting Properties of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids

Постер на 27 ECIS Conference, September 1-6, 2013, Sofia, Bulgaria
Wetting Properties of Ionic Liquids

Постер на 27 ECIS Conference, September 1-6, 2013, Sofia, Bulgaria
Adhesion Improvement of Electroless Copper Coatings by Thixotropic Additives

Постер на Workshop on Superhydrophobicity, bubble stability and heterogenous nucleation, June 25-27, 2014, Rome, Italy
Role of the Gravity on the Capillary Bridge Statics

Доклад на Юбилейна конференция “125 години математика и природни науки в СУ”, 5-7 Декември, 2014, София, България
Статични и динамични свойства на капиларен мост



Постер на 6th International Workshop on Bubble and Drop Interfaces, July 06-10, 2015, Potsdam/Golm, Germany

Role of Gravity over Capillary Bridges Static

доклад на семинар на работната група на Doris Vollmer, Април 26, 2016, MPI for Polymer Science, Mainz, Germany

Capillary Bridge: Critical Points & Breakage

Литература

- [1] Euler L. Methodus inveniendi lineas curvas maximi minimive proprietate gaudentes. Opera omnia 1744; 24(1)
- [2] Plateau J. Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. Gauthier-Villars 1873
- [3] Delaunay C. Sur la Surface de Revolution dont la Courbure Moyenne est Constante. J. Math. Pures Appl. 1841; 6 309–314
- [4] Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. Philos. Trans. R.Soc. London 1805; 95 65–87.
- [5] de Gennes, P.G. and Prost, J. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press 1993
- [6] Princen N.M. The equilibrium Shape of Interfaces, Drops and Bubbles. Rigid and Deformable Particles at Interfaces, in Surface and Colloid Science E. Matijevich Ed. New York: Willey-Interscience 1969;
- [7] Hadjilazova M., Mladenov I. and Oprea J. Unduloids and their geometry. Archivium Mathematicum (BRNO) 2007; 43 417 – 429
- [8] Myshkis A.D. and Babskii V.G. Low-Gravity Fluid Mechanics: Mathematical Theory of Capillary Phenomena. Springer-Verlag 1987
- [9] Eral H. B. et. al. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. Colloid Polym. Sci 2013; 291(2) 247-260
- [10] de Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D., Widom B. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls. Waves Phys. Today 2004; 57 66–67;
- [11] Fisher, R. A. On the Capillary Forces in an Ideal Soil: Correction of formulae given by W. B. Haines. The Journal of Agricultural Science 1926; 16(3) 492-505
- [12] Batchelor G.K., An Introduction to Fluid Dynamics. Cambridge Univ. Press 1970
- [13] Gao P., Lu X.Y. On the wetting dynamics in a Couette flow. J. Fluid Mech. 2013; 724 1-12
- [14] Voinov, O. V., Hydrodynamics of wetting. Fluid Dyn. 11, 714–721, (1976);
- [15] Cox R.G. J. Fluid Mech. 1986; 168 169;
- [16] Cox R.G. J. Fluid Mech. 1986; 168 195;
- [17] Dussan E. B., Davis S. H. Motion of a fluid–fluid interface along a solid surface. J. Fluid Mech. 1974; 65 71–95;
- [18] Vinogradova O. I. Int. J. Miner. Process 1999; 56 3



- [19] Eyring H. The theory of rate processes: the kinetics of I chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. New York: McGraw-Hill 1941;
- [20] Blake T.D., Haynes J.M. J. Col. Int. Sci. 1969; 30 421-423
- [21] Churaev N.V., Derjaguin B.V., Muller V.M. Surface Forces. Springer Science and Business Media 1987;
- [22] Israelashvilly J. Intermolecular and Surface Forces, Third Edition: Revised. Elsevier 2011
- [23] Starov V.M., Velarde M.G., Radke C. in J. Wetting and Spreading Dynamics. Surfactant Sci. Series vol. 138. CRC Press 2007
- [24] Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Non-equilibrium Systems. London: John Willey&Sons NY 1977
- [25] Lord Rayleigh. On the instability of liquid jets. Proceedings of the mathematical society 1878; 10 4-13;
- [26] Nelson A. Rayleigh Instability of an Annulus 2000. http://willson.cm.utexas.edu/Research/Sub_Files/Surface_Phenomena/Spring%202000/Rayleigh_Instability_of_an_Annulus.pdf
- [27] Perales J.M. et. al. Adv. Space Res 1995; 16(7) 5-14; Perales J.M. et. al. European Journal of Mechanics B/Fluids 2003. 22(4) 355–368
- [28] C. Ferrera et al. ,Acta Astronautica 62 (2008) 471– 477; B.-C. Sim et al. / Advances in Space Research 34 (2004) 1627–1634;
- [29] I. Martinez et al. Advances in Space Research 36 (2005) 26–35
- [30] A. Laveron-Simavilla et al. Advances in Space Research 36 (2005) 17–25
- [31] Bashforth F., and Adams J. C. An Attempt to Test the Theory of Capillary Attraction. London/New York: Cambridge Univ. Press 1883
- [32] Wei et. al., J. Phys. D: Appl. Phys 2007; 40 4368–4375;
- [33] Yang S.H.et al. Chemical Physics Letters 2008; 451 88–92;
- [34] Bradley R.H. et. al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2006; 8 2525–2530
- [35] Marinova K.G., Tcholakova S., Denkov N.D. Hydrophobization of Glass Surface by Adsorption of Polydimethylsiloxane (PDMS). Langmuir 2005; 21 11729-11737
- [36] Ivanov I.T., Slavchov R.I, et.al. Ann. Univ. Sofia, Fac. Chim. 2011; 102/103 259-271
- [37] Pierson, F. W., Whitaker S., J. Coll. & Int Sci, 54 (2) (1976) 219-230
- [38] Petkov P. V. and Radoev B. P., Statics and dynamics of capillary bridges. Col. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects 460 (20) (2014) 18–27
- [39] Radoev, B., Petkov, P., Ivanov, I.T., Capillary bridge: A tool for investigating contact angle in "Surface Energy", Intech, Rijeka, 2015, ISBN 978-953-51-2216-6, <http://dx.doi.org/10.5772/60684>
- [40] Canny J.F. A computational approach to edge detection. IEEE Trans Pattern Analysis and Machine Intelligence 1986; 8(6) 679-698
- [41] Nikulin M.S. , Encyclopedia of Mathematics. URL: http://www.encyclopediaofmath.org/index.php?title=Three-sigma_rule&oldid=17366
- [42] Kralchevsky P. and Nagayama K. Particles at Fluid Interfaces and Membranes. Amsterdam: Elsevier 2001



- [43] Ito M., Sato T. In Situ Observation of a Soap-Film Catenoid: A Simple Educational Physics Experiment. *European Journal of Physics* 31(2) (2010) 357-365
- [44] Deegan, R. D., Barmajin O., Dupont T.F., Nagel, S.R., Witten, T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* (1997), 389, 827-829;
- [45] Deegan, R. D., Barmajin O., Dupont T.F., Nagel, S.R., Witten, T.A. Contact line deposits in an evaporating drop, *Phys. Rev. E*, (2000) 62, 756-765;
- [46] Hua Hu, Ronald G. Larson Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on Microflow in an Evaporating Sessile Droplet, *Langmuir* (2005),21, 3963-3971;
- [47] Princen N.M. The equilibrium Shape of Interfaces, Drops and Bubbles. Rigid and Deformable Particles at Interfaces, in *Surface and Colloid Science* E. Matijevich Ed. New York: Wiley-Interscience 1969
- [48] Hager W.H. Wilfrid Noel Bond and the Bond number. *J. of Hydraulic Research* 2012; 50(1) 3–9
- [49] Perales J.M. et. al. *European Journal of Mechanics B/Fluids* 2003. 22(4) 355–368
- [50] Fehlberg, E. "Klassische Runge-Kutta-Formeln vierter und niedrigerer Ordnung mit Schrittweiten-Kontrolle und ihre Anwendung auf Waermeleitungsprobleme". *Computing*, Vol. 6, (1970): 61-71.;
- [51] Forsythe, G.E.; Malcolm, M.A.; and Moler, C.B. *Computer Methods for Mathematical Computations*. New Jersey: Prentice Hall, 1977;
- [52] Enright, W.H.; Jackson, K.R.; Norsett, S.P.; and Thomsen, P.G. "Interpolants for Runge-Kutta Formulas." *ACM TOMS*, Vol. 12, (1986): 193-218.
- [53] Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Interscience Publishers, Inc. N.Y 1960;
- [54] Huh C., Scriven L.E. *J. Colloid Interface Sci.* 1969; 30 323;
- [55] Padday J.F. The Profiles of Axially Symmetric Menisci. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1971; 269;
- [56] Padday J.F. Axisymmetric Meniscus Profiles. *J. Coll. and Int. Sci.* 1972; 38(2) 323-334;
- [57] Restagno et al. *Langmuir* 2009; 25(18) 11188–11196;
- [58] Danov K.D. et al. *J. Col. and Int. Sci.* 2015; 440 168–178
- [59] Martinez, I., Perales J. M. *Acta Astronautica* 1987; 15(8) 567-571
- [60] Scheludko, A., *Adv. Coll. Int. Sci.*, 1 (1967) 391-464
- [61] Radoev, B., A. Scheludko, E. Manev, Critical Thickness of thin liquid films, *J. Coll. & Int. Sci.*, 95 (1) (1983) 254-265
- [62] Manev, E., Tsekov, R., Radoev, B., Effect of Thickness Non-Homogeneity on the Kinetic Behaviour of Microscopic Foam Films, *J. Dispersion Sci. Technol.* (1997), 18, 769-788
- [63] Hagen, G. H. L. 1839. *Über die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren.* Poggendorf's *Annalen der Physik und Chemie* 46: 423-42;
- [64] Hagen, G. H. L. 1869. *Bewegung des Wassers in cylindrischen, nahe horizontalen Leitungen.* *Math. Abhand. König. Akad. Wissenschaften Berlin*, pp. 1-26;
- [65] Poiseuille, J. L. M. 1828. *Recherches sur la force du coeur aortique.* Paris: Didot Jeune, Dissertation;



- [66] Poiseuille, J. L. M. 1830. Recherches sur les causes du mouvement du sang dans les veincs. *J. Physiol. Exp. Pathol.* 10: 277-95;
- [67] Poiseuille, J. L. M. 1835. Recherches sur les causes du mouvement du sang dans les vaisseaux capillaires. *C. R. Acad. Sci.* 6: 554-60.
- [68] Tsekov, R., The R4/5-problem in the drainage of dimpled thin liquid films, *Colloid & Surfaces A*, (1998) 141(2): 161-164
- [69] Eggers J. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 69, No. 3, July 1997;
- [70] I. Martinez, J.M. Perales *Advances in Space Research* 48 (2011) 465–471;
- [71] P-G. de Gennes, Brochard-Wyart, F.; Quéré D. (2002). *Capillary and Wetting Phenomena — Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer. ISBN 0-387-00592-7.
- [72] Radoev, B., E. Manev, Scheludko, A., *Critical Thickness of Thin Films*, *J. Colloid and Interface Sci.*, (1983), 95(1): 254-265
- [73] Vogel Th. *Stability of a Liquid Drop Trapped Between Two Parallel Planes*, (1987) *SIAM, J. of Applied Mathematics*, 47(3): 516-525; 49(4):1009-1028

Благодарности

Искам да изкажа благодарности на катедрата по Физикохимия за предоставената възможност да изработя настоящата дисертация, на проф. Борян Радоев и гл. ас. д-р Михаил Аврамов за оказаната подкрепа в изработването на тази работа и наученото от тях. Също така и към гл. ас. д-р Радомир Славчов за неговите напътствия през годините. Специални благодарности и към д-р Пламен Петков и цялата катедра Инженерна химия както и към института Макс Планк, Майнц, Германия за предоставената апаратура и възможност за провеждане на експерименти, довели до завършването на тази работа.