

01;03

Термографическое исследование динамики температурного поля на границе жидкость—воздух в каплях водных растворов, высыхающих на стеклянной подложке

© Т.А. Яхно,¹ О.А. Санина,¹ М.Г. Воловик,² А.Г. Санин,¹ В.Г. Яхно¹

¹ Институт прикладной физики РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии Минздравсоцразвития РФ,
603155 Нижний Новгород, Россия
e-mail: tanya-yakho@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 24 мая 2011 г.)

С помощью тепловизионной техники проведено исследование распределения температурного поля на границе жидкость—воздух в каплях воды и водных растворах, высыхающих на стеклянной подложке. Показано, что независимо от состава жидкости температура краев капель (вдоль трехфазной границы) всегда выше, чем на их куполе. Температурное поле поверхности капель нестационарно и хаотически меняется в процессе испарения воды. В динамике гистограмм температуры жидкостей, содержащих и не содержащих альбумин, выявлены различия. Обсуждены механизмы возникновения и направленности термокапиллярных потоков жидкости в высыхающих каплях.

Введение

Динамические процессы в высыхающих каплях жидкостей, сидящих на твердой подложке, в последние 10 лет активно исследуются во всем мире [1–10]. Интерес к подобным исследованиям связан с разнообразными практическими приложениями, начиная от возможности проведения медицинской диагностики [11–14] и решения проблем биостабильности белка [8] до выбора оптимальных режимов сушки красителей [15,16] и создания наноструктур [17,18]. Считается, что температурные градиенты, возникающие на разных участках поверхности и в объеме капли, приводят к неоднородности поверхностного натяжения, инициирующей конвективные течения Марангони. Созданы различные варианты численных решений для описания эволюции профиля капли в процессе высыхания, зависимостей интенсивности и направления тепло- и массопереноса от величины контактного угла и предполагаемого градиента температур [5–10]. Установлен факт торообразного закручивания жидкости в процессе высыхания капель. Теоретически выявлено и экспериментально подтверждено, что направление этого закручивания зависит от соотношения теплопроводностей жидкости (k_1) и подложки (k_2), что влияет на направление вектора повышения температуры от трехфазной границы к куполу капли [7]. Показано, что значение $k_2/k_1 = 1.57$ является критическим уровнем переключения направления поверхностного течения

Марангони. При $k_2/k_1 > 1.57$ ток жидкости закручивается против часовой стрелки, при $k_2/k_1 < 1.57$ — по часовой. В соответствии с этим правилом в каплях водных растворов, высыхающих на поверхности стекла, торообразное движение жидкости должно происходить против часовой стрелки (см. таблицу), поскольку $k_2/k_1 = 2.27$. Эти данные были подтверждены аналитически и экспериментально в работе [9]. Тем не менее в ряде работ, основанных на теоретических рассуждениях [8,20], авторы приходят к противоположным выводам. Н. Ну и R.D. Larson [4] с помощью теории смазки получили аналитическое решение, адекватно описывающее механизм развития течений в высыхающей капле без привлечения феномена неустойчивости Марангони. В сопутствующей работе [5] авторы рассмотрели дополнительно вероятный вклад неустойчивости Марангони в динамику теплопереноса. При положительном значении числа Марангони (например, при контактном углу 40°) теория предсказывает вращение жидкости внутри высыхающей капли воды против часовой стрелки, при отрицательном (контактный угол $\leq 14^\circ$) — по часовой стрелке. Присутствие в жидкости примесей в виде сурфактантов нарушает течения, вызванные неустойчивостью Марангони [5].

В предыдущей работе [19] авторы измеряли динамику температуры высыхающих капель воды и водных растворов на границе с подложкой. Целью настоящей работы было проследить за динамикой распределения

Некоторые физические характеристики воды и стекла

	Плотность ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Теплопроводность ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Удельная теплоемкость ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Вода	997	0.607	4180
Стекло	2200	1.38	740

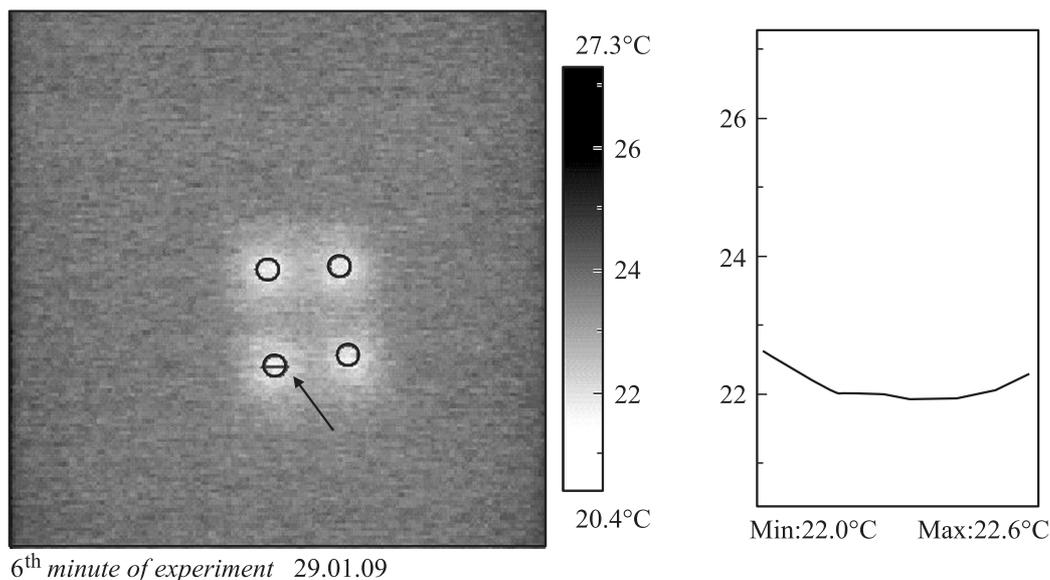


Рис. 1. Температурное поле на дисплее тепловизора. Кружками обозначены контуры капель. Стрелка указывает на курсор, пересекающий каплю. Справа — градиент температур под курсором.

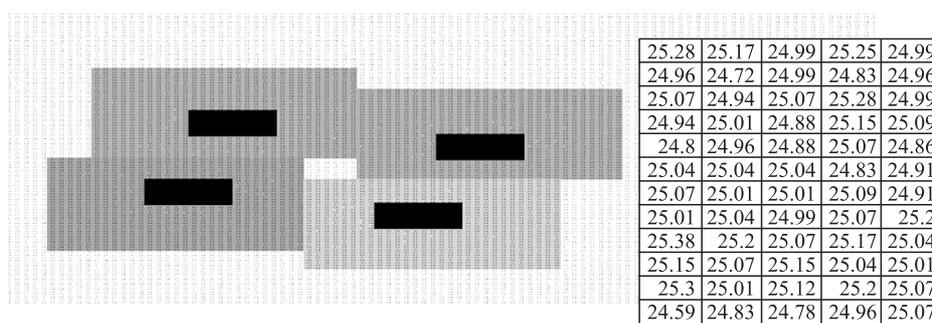


Рис. 2. Таблица Excel (10% от реального масштаба) с числовым массивом данных, полученных после оцифровки температурного поля. Врезка — фрагмент поля чисел при большем увеличении.

температуры капель тех же жидкостей, высыхающих на поверхности стекла, на границе жидкость—воздух, чтобы получить экспериментальные данные, необходимые для построения реальной физической модели динамики процесса.

Материалы и методы

Эксперименты проводили при температуре 25°C и относительной влажности около 60% в помещении без резких сквозняков и перемещений воздуха. В качестве исследуемых растворов были использованы дистиллированная вода, 0.9%-й раствор NaCl в дистиллированной воде (NaCl марки х/ч), 7%-й водный раствор бычьего сывороточного альбумина (BSA, Германия) и 7%-й раствор BSA в 0.9%-ом растворе NaCl.

Капли исследуемых жидкостей объемом 5 μL были раскапаны на 4 предметных стекла размером 2.582 см (по одной капле жидкости каждого вида на стекло). Диаметр капель на стекле составлял 5 mm. Стекла

с каплями располагались на плоской поверхности на расстоянии около 3 mm друг от друга. Температуру поверхности всех капель в процессе высыхания регистрировали одновременно с помощью портативного термографического сканера AGEMA-470 Thermovision (Швеция). Температурная чувствительность прибора составляла 0.1°C, пространственное разрешение — 1 mm. Расстояние от объектива до объекта съемки составляла 1.0 m. Съемку производили каждую минуту в течение 35 min. Полученные изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения IRWIN 2 и IRWIN 5.21. Функции программы позволяют производить измерения температуры в каждой точке (пикселе) полученного изображения в градусах Цельсия. На рис. 1 кружками обозначены контуры капель, как они видны на экране, и распределение температур по подложке. Стрелкой указан курсор, расположенный по диаметру капли, и отображение градиента температур под курсором (справа).

Программа „IRWIN 2“ позволяет оцифровывать все температурное поле и выводить результат в виде таб-

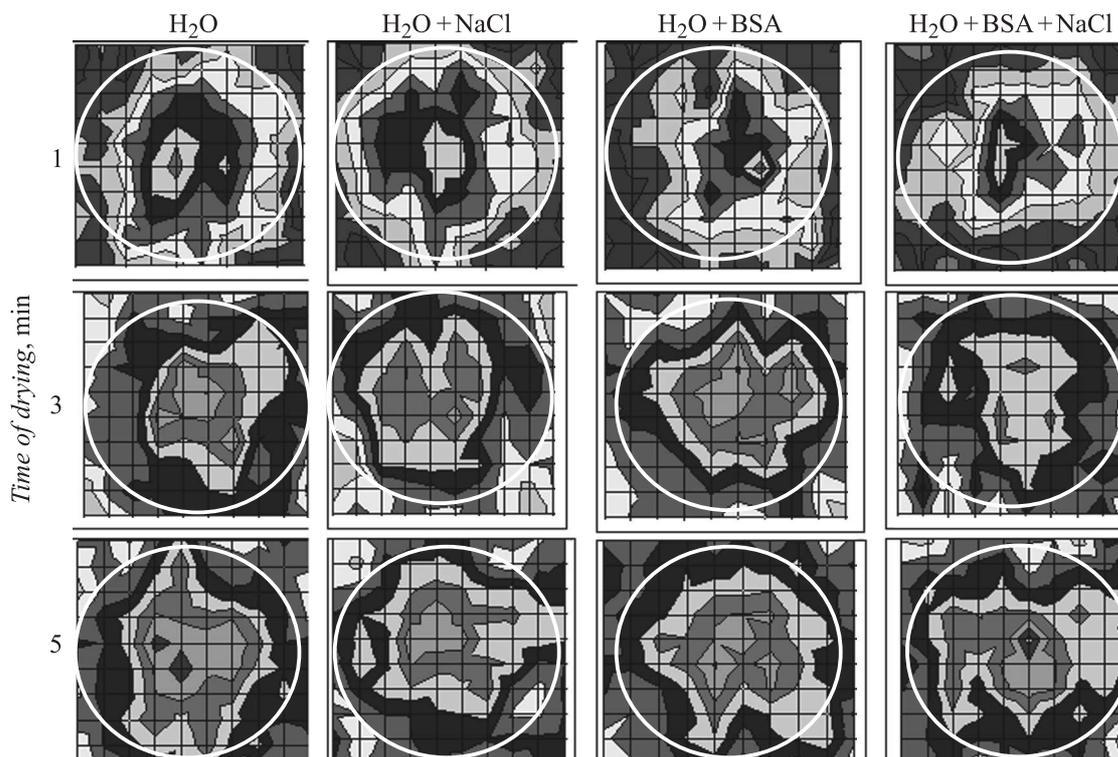


Рис. 3. Поле температур высыхающих капель на границе жидкость–воздух в начале высыхания. Разница между соседними полями составляет 0.2°C . Границы капель обозначены кругами.

лицы Excel (рис. 2). Столбцы и строки таблицы соответствуют пространственной двумерной картине температурного поля. Вся таблица показана на рис. 2 в виде поля с областями, соответствующими четырем каплям (маленькие черные прямоугольники), лежащим каждая на своем предметном стекле (большие прямоугольники). Искажение пропорций связано с тем, что ширина ячейки в таблице Excel значительно превосходит ее высоту. В таблице выделяли 4 зоны, в которые попадали значения минимальной температуры. Исходя из топологии и размера капель, а также из условия, что минимальные температуры должны соответствовать центру капель (рис. 3), определяли область капли в поле таблицы. Контурные диаграммы строили, используя всю область капли, т.е. и столбцы, и строки. При построении контурной диаграммы градиент температур для соседних полей округляли до 0.2°C . Для построения точечных диаграмм использовали только столбцы соответствующих областей капель. Таким образом, данные в столбце соответствуют условной прямой линии, проходящей вертикально через центр капли от одного края до другого. Температурную нестабильность фона оценивали в области стеклянных подложек вне капель (рис. 2).

Результаты и обсуждение

Качественная картина распределения температур по поверхности высыхающих капель в начале высыхания

представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, независимо от состава жидкости процесс высыхания характеризуется крайне неустойчивым распределением температур по поверхности капли. Явление температурной неустойчивости возникает в первые минуты и сохраняется до полного высыхания капель. Количественные данные по динамике температур, измеренных вдоль диаметров капель, представлены на рис. 4. Интегрально температурный градиент на поверхности высыхающих капель всегда возрастает в направлении от центра к периферии. Величина этого градиента достигает 1.3°C . То есть градиент поверхностного натяжения должен возрастать в направлении от трехфазной границы к куполу капли. Несмотря на то что температура капель на трехфазной границе всегда выше, чем в центре, на границе с воздухом наблюдается хаотичное изменение площади и формы температурных полей. Динамика максимальной и минимальной температур поверхности капель одного из экспериментов представлена на рис. 5.

Для определения ошибки измерения, связанной с нестабильностью температурного фона подложки, была проведена сравнительная оценка флуктуаций сигнала в области капель и на поверхности стеклянных подложек вокруг капель (фона), измеренная с помощью курсора, показанного на рис. 1. Общее число измерений температуры подложек вдоль длины курсора составило 25. Результаты показаны на рис. 6. Температурные флуктуации поверхности капель достоверно превышают фоновые.

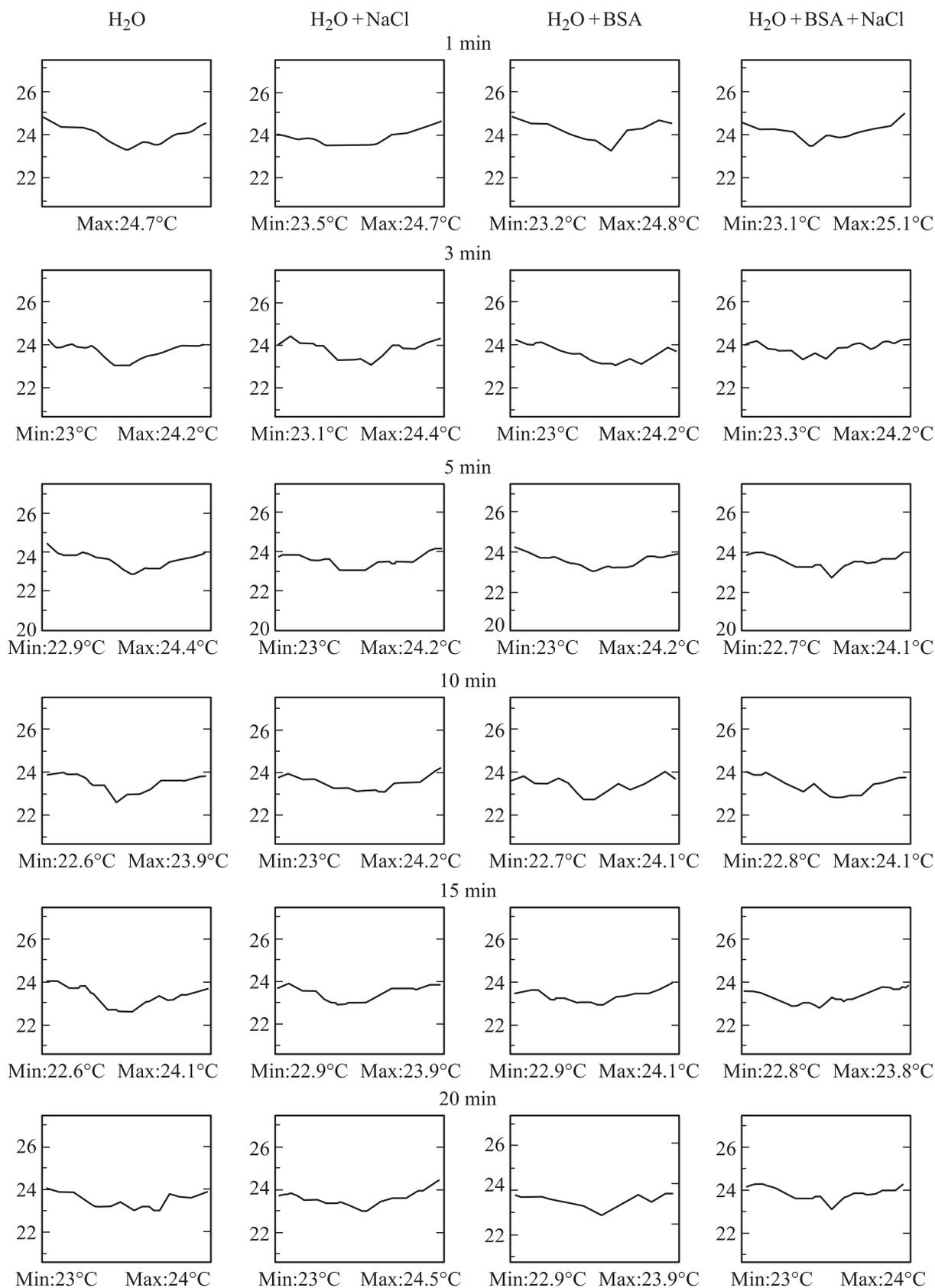


Рис. 4. Температурные профили высыхающих капель, измеренные вдоль их диаметра в одном и том же направлении, в разное время.

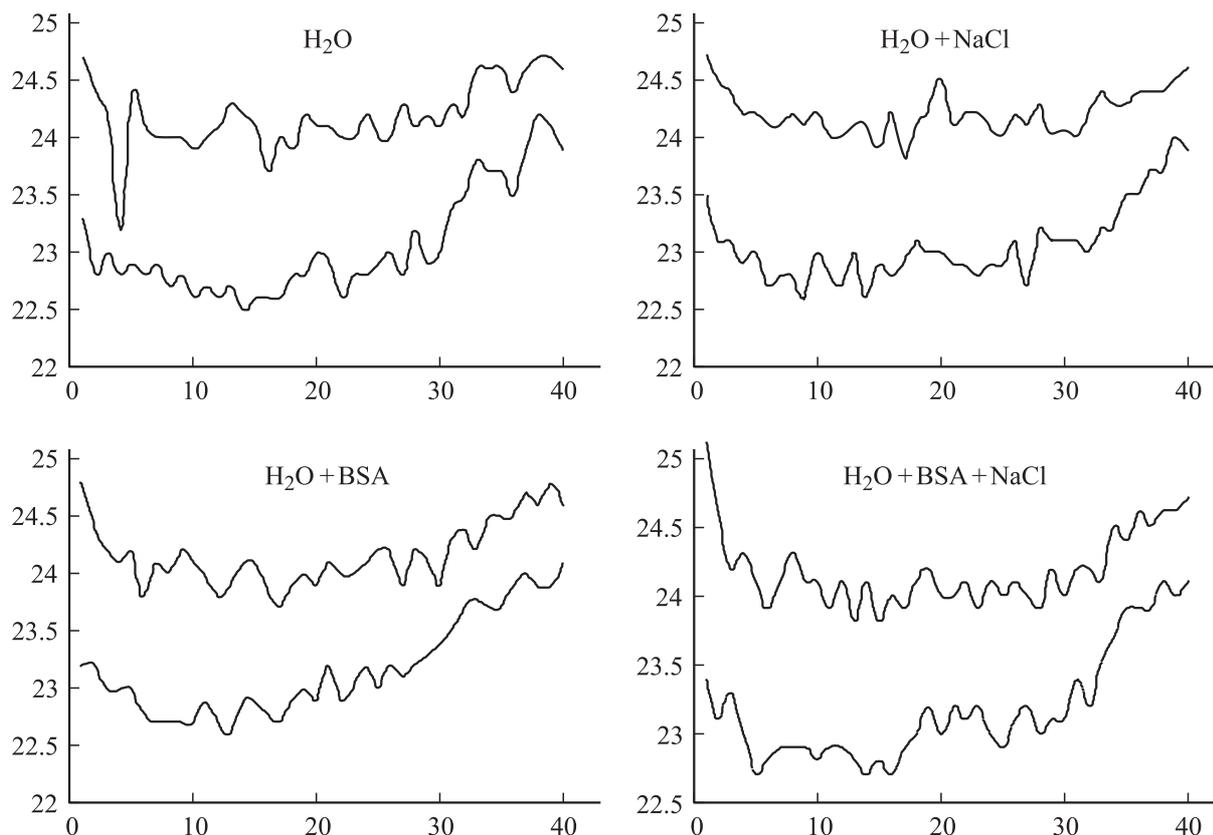


Рис. 5. Динамика максимальной и минимальной температур поверхности высыхающих капель при ежеминутной регистрации. Для каждого графика ось X — время (min), ось Y — температура ($^{\circ}\text{C}$).

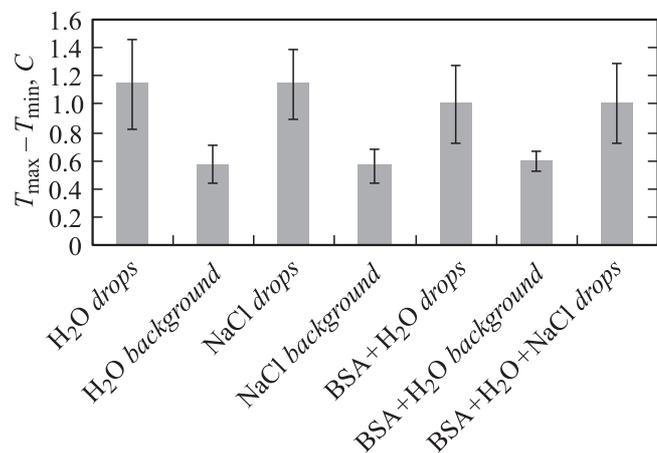


Рис. 6. Гистограмма максимальной и минимальной температур поверхности капель в процессе высыхания и на подложке (фон).

Реально рассматриваемая система включает в себя каплю, подложку и окружающую воздушную среду в их неразрывном единстве и взаимодействии. Попытки рассматривать процессы в высыхающей капле без учета этого взаимодействия приводят к неверным заключениям. Например, в работе [8] приводится следующее

рассуждение: „Благодаря неравномерности потока испарения с поверхности сидящей капли, наименьшей температурой обладает периферия, а наибольшей — центр капли“ (р. 2213, Fig. 1). В работе [20] на основе той же ложной посылки (с. 44) приводятся расчеты конвективных течений в высыхающей капле биожидкости, которые не соответствуют реальной физике процесса. Данные нашего эксперимента подтверждают полученные ранее результаты [4,7,9] о том, что в каплях водных растворов, высыхающих на поверхности стекла, в начальной гидродинамической стадии высыхания развиваются центробежные течения и торообразное закручивание внутреннего потока жидкости против часовой стрелки, что находится в согласии с направленностью температурных градиентов (рис. 7).

В соответствии с данными рис. 5 интегральное охлаждение поверхности капель в нашем эксперименте происходило в первые 12–15 min, после чего начи-

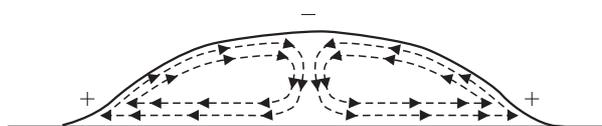


Рис. 7. Схема течений в испаряющейся капле водного раствора на стеклянной подложке. Плюс и минус — относительно более теплые и относительно более холодные области капли.

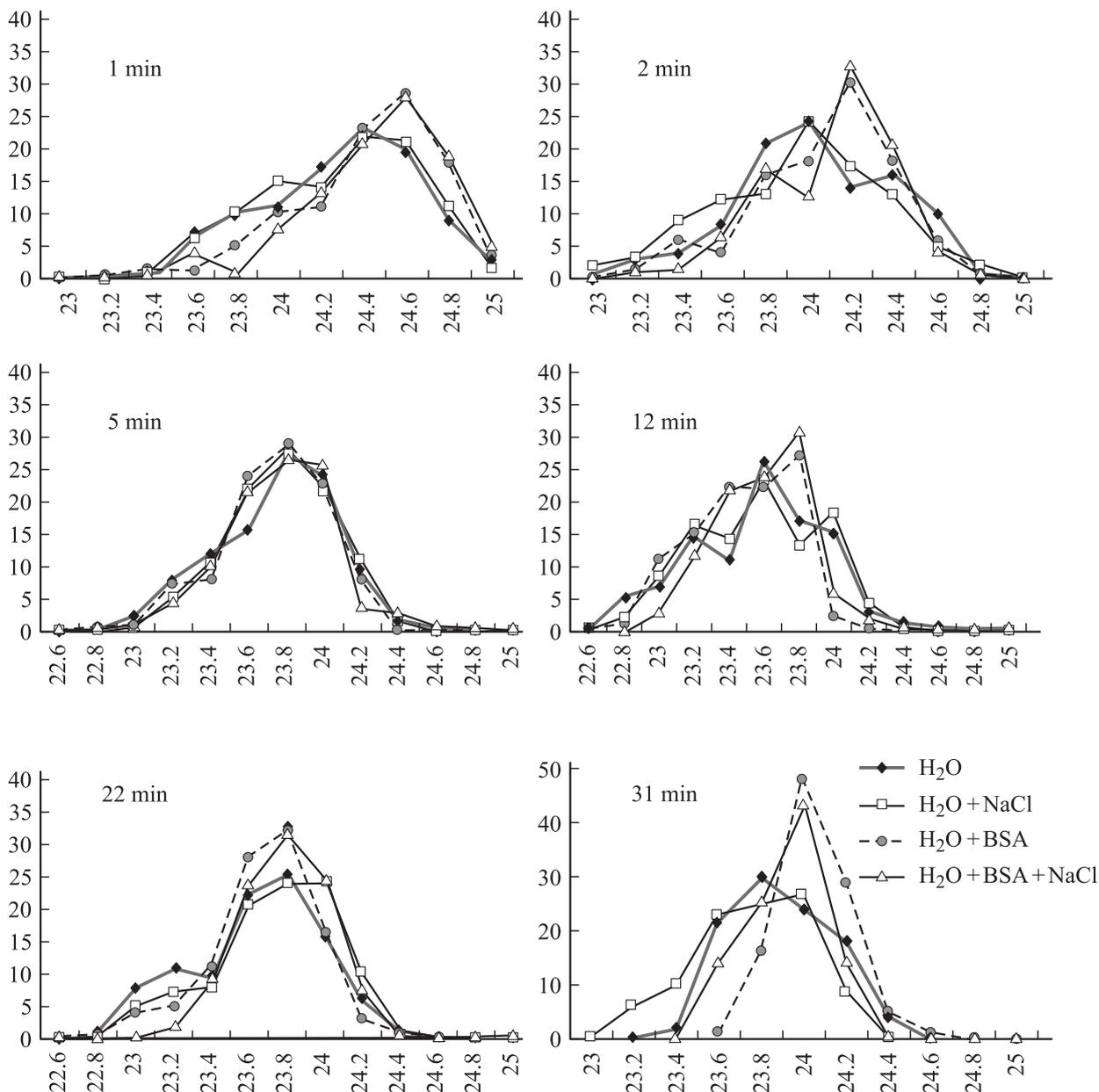


Рис. 8. Гистограммы температур поверхности капель в процессе высыхания. Для каждой гистограммы ось X — температура ($^{\circ}\text{C}$), ось Y — количество пикселей.

налось согревание, обусловленное преобладанием притока тепла от окружающей среды (воздуха, подложки) над его оттоком вследствие теплоты испарения воды.

Существуют ли различия в динамике поверхностных температур для жидкостей разного состава? Для ответа на этот вопрос были построены гистограммы температур поверхности капель в процессе их высыхания. Из полученных результатов можно выделить следующие моменты (рис. 8). В начале высыхания вода и солевой раствор охлаждаются быстрее растворов альбумина. К 4–6 min суммарное количество участков той или иной температуры в каплях разного состава практически одинаково. На 12 min гистограммы капель

воды и солевого раствора сдвигаются в сторону теплых температур относительно растворов, содержащих альбумин. К 22 min площадь областей со средней температурой ($23.5\text{--}23.7^{\circ}\text{C}$) в каплях растворов, содержащих альбумин, больше, чем в жидкостях без альбумина. К 31 min интенсивное испарение свободной воды закончилось, и гистограмма представляет „температурный след“ на остатках капель. Выравнивание температурного поля с температурой окружающей среды происходило к 40–45 min эксперимента. При рассмотрении причин температурных различий в высыхающих каплях сравнительных растворов необходимо учитывать формирование верхнего и нижнего адсорбционных слоев в растворах альбумина, как поверхностно-активного компонента,

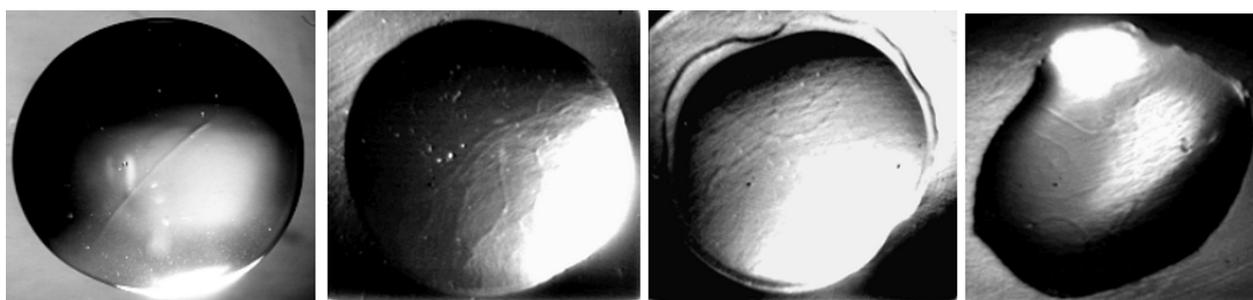


Рис. 9. Жгутообразные структуры на поверхности капель разных образцов сыворотки крови, в первые минуты высыхания на стеклянной подложке.

а также теплопроводность и теплоемкость формирующихся белковых пленок.

Результаты экспериментального измерения поверхностной температуры висящих капель, высыхающих в потоке подогретого воздуха, полученные с помощью тепловизионной техники, приведены в работах [21–23]. Авторы выявили температурную неравномерность поверхности испаряющихся капель, а также сложную взаимосвязь изменения состава жидкостей и температуры обдува на скорость испарения и температуру поверхности. Показано, что неравномерность температуры может достигать 10° и более, причем температурное поле является нестационарным, что характерно как для чистых жидкостей, так и для растворов. Полученные нами данные дают основание полагать, что нестационарность температурного поля поверхности капель на границе жидкость–воздух свойственна и каплям, сидящим на подложке, испаряющимся естественным путем. В работе [19] нами было показано, что теплота испарения капли объемом $3\mu\text{L}$ вызывает быстрое снижение температуры ее центра на границе с подложкой на $6\text{--}7^\circ\text{C}$. То есть подложка становится источником нагрева капли (повышения энтропии), что может приводить к образованию в среде пространственно-периодических структур [24,25]. Неоднородный тепломассоперенос, происходящий внутри капли, отражается на поверхностной пленке (на границе с воздухом) нестационарным распределением температурных полей и, следовательно, поверхностных натяжений. Это, в свою очередь, может вызвать термокапиллярные эффекты [26,27]. В работе [26] с помощью инфракрасной техники показано, что образование жгутообразных структур на поверхности воды, свободно испаряющейся из плоского круглого сосуда диаметром 17 см, происходило при толщине слоя воды 10 мм и исчезало, когда толщина слоя достигала 0.2 мм (при наклоне сосуда). Феноменологически описано также образование и исчезновение жгутообразных структур на поверхности высыхающих капель сыворотки и плазмы крови, наблюдаемых в первые минуты высыхания капель на стекле [9]. Эти поверхностные структуры меняли свою длину и направление („извивались“), что позволило авторам назвать их „червями“. На более поздних сроках высыхания структуры бесследно

исчезали. Данный феномен наблюдали и другие исследователи, однако природа его до сих пор не была описана. Фотографии данных структур, полученные нами, отображены на рис. 9. В свете полученных нами данных можно предположить, что эти структуры образуются на границах температурных полей и связаны с градиентами поверхностного натяжения. Их динамическое неупорядоченное движение соответствует неупорядоченности перераспределения температур по поверхности капель. Структуры исчезают на более поздних этапах высыхания.

Заключение

Таким образом, с помощью тепловизионной техники показано, что в каплях воды и водных растворов, высыхающих естественным образом на поверхности стекла, температура центральной части капли всегда остается более низкой, чем температура по краям (вдоль трехфазной границы). Независимо от состава жидкостей, температурное поле является нестационарным и хаотически меняющимся в процессе высыхания капель. Градиенты этих колебаний существенно меньше температурного градиента между краем капли и ее центром. В первую половину времени высыхания капель происходит интегральное снижение температуры их поверхности, во вторую половину начинается согревание, обусловленное преобладанием притока тепла от окружающей среды (воздуха, подложки) над его оттоком вследствие теплоты испарения воды. В динамике гистограмм высыхающих капель жидкостей разного состава выявлены различия, связанные с наличием или отсутствием альбумина. В соответствии с полученными результатами направление течений внутри капли должно распространяться от трехфазной границы к куполу капли вдоль границы жидкость–воздух, от купола спускаться вниз и следовать в центробежном направлении вдоль подложки. Приведен пример образования поверхностных структур, который может быть связан с температурной нестабильностью поверхности высыхающих капель.

Список литературы

- [1] Deegan R.D. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 61. P. 475–465.
- [2] Deegan R.D. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 61. N 1. P. 475–485.
- [3] Popov Y. // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. P. 036 313.
- [4] Hu H., Larson R.G. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 3963–3971.
- [5] Hu H., Larson R.G. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 3972–3980.
- [6] Tarasevich Yu.Yu., Pravoslavnova D.M. // Europ. Phys. J. E. 2007. Vol. 22. P. 331–314.
- [7] Ristenpart W.D., Kim P.G., Domingues C., Wan J., Stone H.A. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 234–502.
- [8] Ragoonanan V., Aksan A. // Biophys. J. 2008. Vol. 94. P. 2212–2227.
- [9] Bhardwaj R., Fang X., Attinger D. // New J. Phys. 2009. Vol. 11. P. 075–020.
- [10] Тарасевич Ю.Ю., Исакова О.П., Кондуков В.В., Савицкая А.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 45–53.
- [11] Шабалин В.Н., Шатохина С.Н. Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризостом, 2001. 304 с.
- [12] Яхно Т.А., Седова О.А., Санин А.Г., Пелошенко А.С. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 4. С. 23–27.
- [13] Yakhno T. // Natural Science. 2010. N 3. P. 220–227.
- [14] Brutin D., Sobac B., Loquet B., Sampol J. // J. Fluid Mech. 2010. doi: 10.1017/S0022112010005070. P. 1–11.
- [15] Park J., Moon J. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 3506.
- [16] Wang J., Evans J.R.G. // Phys. Rev. E. 2006. Vol. 73. P. 021 501.
- [17] Liu G., Zhang C., Zhao J., Zhu Y. // Langmuir. 2008. Vol. 24. N 15. P. 7923–7930.
- [18] Chabinyс M.L., Wong W.S. Method for aligning elongated nanostructures. US Patent 7838865. 11.23.2010.
- [19] Яхно Т.А., Казаков В.В., Санина О.А., Санин А.Г., Яхно В.Г. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 17–23.
- [20] Кистович А.В., Чашечкин Ю.Д., Шабалин В.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 41–46.
- [21] Терехов В.И., Шишкин Н.Е. // Тр. 4-й Рос. нац. конф. по теплообмену. М.: МЭИ, 2006. Т. 5. С. 183–186.
- [22] Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч. // ИФЖ. 2010. Т. 83. № 3. С. 452–460.
- [23] Терехов В.И., Шишкин Н.Е. // Ползуновский вестник. 2010. № 1. С. 55–59.
- [24] Эйдельман Е.Д. // УФН. 1995. Т. 165. № 11. С. 1279–1295.
- [25] Климонтович Ю.Л. // Соровский образовательный журнал. 1996. № 8. С. 109–116.
- [26] Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Хижняк Е.П. // УФН. 2005. Т. 175. № 11. С. 1207–1211.
- [27] Хижняк Е.П. Анализ термоструктур биологических систем методом матричной инфракрасной термографии. Автореф. докт. физ.-мат. наук. Пушино, 2009. 26 с.