

MARANGONI-CSEPPROBBANÁS VIZSGÁLATA KÖZÉPISKOLÁBAN

Tasnádi Bálint, Rossz Koppány, Szeidemann Ákos[®]
Eötvös József Gimnázium és Kollégium, Tata; [®]E-mail: szeidiak@gmail.com

Bevezetés

A jelen cikk megírását elsősorban az motiválta, hogy egy példán keresztül bemutassuk a középiskolai kísérletezős önképzőkori munka lehetőségeit, valamint hogy rámutassunk: a tudományos megismerés lépéseinek bejárása már gimnazista korban is lehetséges. Természetesen nem egy teljesen új jelenség felfedezéséről van szó, de annak laboratóriumi előállítás, a korántsem triviális elméleti háttér és a releváns paraméterek megismerése, illetve azok hatásának vizsgálata elvezetett bennünket a kutatómunka legizgalmasabb területeire. Az általunk részletesen vizsgált jelenség meglehetősen bonyolult, azonban a mérhető mennyiségek között fennálló matematikai kapcsolatok és azok logikai láncolata – jól követhető következtetésekkel – a középiskolai tehetséggondozásban is megállja a helyét.

A jelenség bemutatása

A Marangoni-hatás egy határfelület-menti áramlás, amit egy felületifeszültség-gradiens indukál. A felületifeszültség-gradienst indukálhatja hőmérséklet-gradiens [1], vagy – mint esetünkben – a felületaktív anyag koncentrációjának gradiense [2–9]. Ez a hatás szerepet játszik egyes élőlények víz felületén történő mozgásában [2], de fontos tényező a félvezetőgyártásban is, a szilíciumlemezeket többek között a Marangoni-hatás segítségével is szárítják [3].

Dolgozatunk a borkönyvekhez mechanizmusában hasonló jelenséget mutat be: párolgás indukálta Marangoni-hatást egy olajágyra cseppentett elegy terülésében. A problémát a 2021–22-es IYPT (International Young Physicists' Tournament, Ifjú Fizikusok Nemzetközi Versenye) témái között ismertük meg. Az IYPT-probléma hivatalos leírása [10]: „Előfordulhat, hogy ha víz és más folyadék (pl. alkohol) keverékéből egy cseppet hidrofób folyadék (pl.: olaj) felszínére csöppentünk, akkor a létrejövő csepp több kisebb csepre esik szét. [...]” A konkrét jelenséget több tanulmány is leírja. Vizsgálták már a csepp terülését, az elegyek párolgási rátáit és a csepp vastagságprofilját [6], majd a hőmérséklet hatását [7, 8] és a színezékanyag hatását [9]. Munkánk során megismételtük a szakirodalom eredményeit, és új módszereinkkel bővítettük is azokat – középiskolában egyik sem triviális feladat.

Elméleti megalapozás

A terülés feltétele a nedvesítés, azaz, hogy a csepp és az olaj közötti másodrendű kölcsönhatások (adhéziós erők)

nagyobbak legyenek a cseppen belülieknél (kohéziós erők). Ezt a felületi feszültségekkel kifejezve bevezethetjük az S területi paramétert:

$$S = \gamma_{oa} - \gamma_{mo} - \gamma_{ma},$$

ahol γ_{oa} az olaj-levegő, γ_{mo} a keverék-olaj, γ_{ma} pedig keverék-levegő határfelületi feszültség. Területet várunk, ha $S > 0$.

Nedvesítés a víz és olaj között

A víz dipólusos molekulái között erős másodrendű kötések jönnek létre (dipól-dipól, hidrogénkötés), így nagyok a kohéziós erők. Az olaj – esetünkben napraforgóolaj, nagyrészt gliceril-trioleát – hosszú szénláncú apolárisak, nagyon gyengék az adhéziós erők, így a csepp nem terül el.

Nedvesítés alkohol és olaj között

A kis szénatomszámú alkoholmolekulák között többféle másodrendű kölcsönhatás is létrejön: hidrogénkötés, dipól-dipól kölcsönhatás, diszperziós kölcsönhatás. Egy alkoholmolekula kevesebb hidrogénkötést tud kialakítani, mint egy vízmolekula, így az alkoholon belül kisebbek a kohéziós erők, mint a vízben.

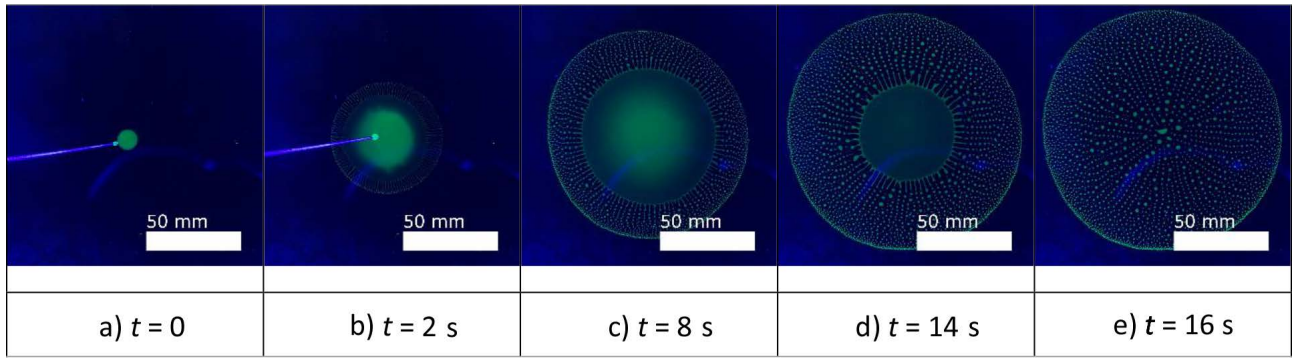
Az alkohol- és olajmolekulák között diszperziós kölcsönhatás lép fel. Mivel a kohéziós erők kisebbek, mint a víznél, az adhéziós erők pedig nagyobbak, az alkohol elterül az olajon.

Nedvesítés a víz-alkohol elegy és az olaj között

Az alkohol másodrendű kötések alakít ki a vízzel és az olajjal is, így, ha az elegy kezdeti alkoholkoncentrációja elég nagy, az elterül. Ezek alapján a jelenség feltétele az, hogy az elegy kezdeti alkoholtartalma (ϕ_0) nagyobb, mint egy határkoncentráció (ϕ_c). Az 1. táblázat tartalmazza ϕ_c általunk meghatározott értékeit különböző alkoholokra, illetve acetona. ϕ_0 értékét addig növeltük, amíg nem tapasztaltuk a jelenséget.

1. táblázat. ϕ_c különböző anyagokra

Felületaktív anyag	ϕ_c
Metanol	$0,875 \pm 0,025$
Etanol	$0,6375 \pm 0,0225$
1-propanol	$0,375 \pm 0,025$
2-propanol	$0,350 \pm 0,025$
1-butanol	–
Aceton	$0,763 \pm 0,013$
Víz	–



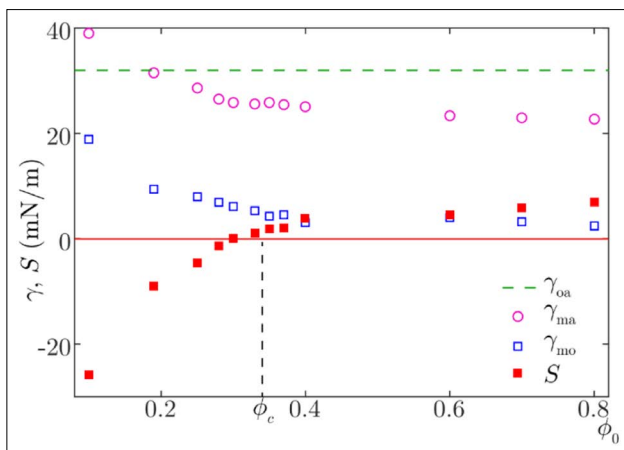
1. ábra. A jelenség szakaszai. A csepp térfogata: $\Omega_0 = 50 \mu\text{l}$; $\phi_0 = 0,425$, az anyag 2-propanol. A keverékhez fluoreszcein nátriumsót adtunk (saját felvételek)

Általánosságban elmondhatjuk, hogy kis szénatomszámú alkoholoknál ϕ_c a szénatomszámmal csökken, ahogy azt a Traube-szabály is leírja: az egy homológ sorba tartozó egyszerű szerves vegyületek esetén minden hozzáadott $-\text{CH}_2$ -csoport körülbelül háromszorosára növeli a vegyület felületfeszültség-csökkentő hatását [11].

A jelenséget akkor lehet pontosan számszerűen leírni, ha a használt felületaktív anyag párolgásához képest elhanyagolható a víz párolgása. Etanol esetében ez a közelítés helyes: a jelenség időtartamában (nagyságrendileg 30 másodperc) az etanol párolgási rátája sokkal nagyobb a használt koncentrációkon, mint a vízé [12, 6], így a víz párolgását elhanyagolhatónak tekinthetjük. Munkánk során etanol helyett főleg 2-propanolt használtunk, mivel az ahhoz tartozó határkoncentráció jóval kisebb, így szélesebb tartományban vizsgálhatjuk a jelenséget. Feltételeztük tehát, hogy a víz párolgása 2-propanol mellett is elhanyagolható.

Felületi feszültségek

Az egyes fázisok közötti felületi feszültségeket nem volt lehetőségünk megmérni, ezért [6] méréseit használtuk. Az olaj-levegő (γ_{oa}), keverék-olaj (γ_{mo}), illetve a keverék-levegő (γ_{ma}) felületi feszültségeket ábrázolva (2. ábra) látszik, hogy az alkoholkoncentráció növelésével γ_{mo} és γ_{ma} csökken, így az S terülesi paraméter nő,



2. ábra. A felületi feszültségek és az S paraméter 2-propanolra [6]. γ_{oa} az olaj-levegő, γ_{mo} a keverék-olaj, γ_{ma} pedig a keverék és levegő közötti határfelületi feszültség

zérushelye ϕ_c , a felületaktív anyagra jellemző kritikus koncentráció.

Terülés

Ha $\phi_0 > \phi_c$, a csepp elterül az olajon (1a.–1e. ábra). Az elterült csepp vastagsága nem állandó, kijebb vékonyabb. Ezt kvalitatívan a belső csepp színéből is meg lehet határozni (1c. ábra).

Terülés közben az egységnyi felületről egységnyi idő alatt elpárolgott alkohol mennyisége közel állandó [6], viszont a csepp vastagsága nem, ezért a csepp alkoholkoncentrációja nem egyenletesen változik: a vékonyabb részeiben gyorsabban csökken, mint a közepén. A helyi alkoholkoncentrációval a helyi felületi feszültség is változik, és amikor az alkoholkoncentráció eléri ϕ_c -t, a felületi feszültség túllépi a terüléshez lehetséges maximumot, tehát $S < 0$, a terülés megáll.

Mivel a belső csepp közepén a legvastagabb, feltételezhetjük, hogy közepén az alkoholkoncentráció folyamatosan ϕ_0 a jelenség időtartama alatt.

Marangoni-áram

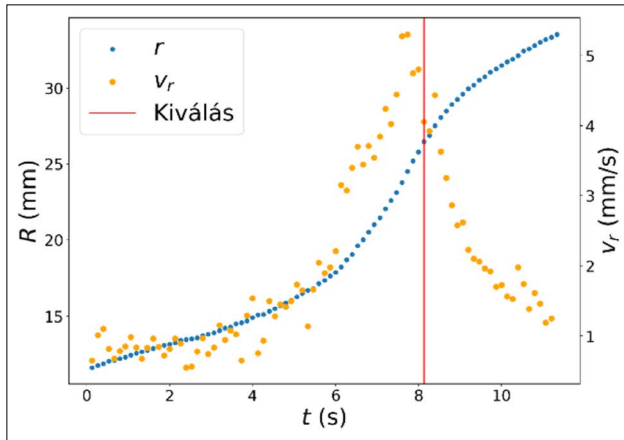
A cseppben az alkohol párolgása által indukált felületfeszültség-gradiens Marangoni-áramokhoz vezet. Az ezt hajtó feszültség arányos a felületfeszültség-gradiens nagyságával:

$$\sigma_M \sim \Delta\gamma/R,$$

ahol $\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_0$, hiszen a belső csepp közepén az alkoholkoncentráció ϕ_0 , a szélén pedig ϕ_c , R pedig a csepp sugara. Fontos megjegyezni, hogy ez az összefüggés csak akkor igaz, ha a csepp területe megáll, azaz a perem koncentrációja ϕ_c , így a továbbiakban csak a maximális sugárra tudunk összefüggéseket felállítani.

Az áramlási sebesség méréséhez CaCO_3 -port szórunk a már elterült csepp felszínére. A por mozgását követve azt láttuk, hogy a csepp közepén a sebesség nagyon alacsony, majd nő az „anyacsepp” pereméig, ahol a kiválás után az olajon fékeződik (3. ábra).

Az olajgyba hungarocellgyöngyöt helyeztünk, majd annak is követtük a mozgását. A csepp felületére szórt krétapor és az olaj felső részébe tett polisztirolgyöngy sebessége közel egyenlő volt, tehát nincs nyírás a csepp



3. ábra. A cseppbe szórt CaCO_3 -por sugár-idő, illetve sebesség-idő grafikonja. r a por és a csepp középpontjának távolsága, v_r a por sebessége (saját mérés)

és az olaj között. Így az olajat és a keverékcsepp határát egy közeghatárnak tekinthetjük

$$\gamma = \gamma_{\text{mo}} + \gamma_{\text{ma}}$$

effektív felületi feszültséggel.

Az olajban az áramlás az olaj felületéről indul, és lefele terjed. Mélysége az idő függvényében [13]

$$\delta(t) \approx 5,0\sqrt{\nu t},$$

ahol ν az olaj kinematikai viszkozitása, $\nu \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ napraforgóolajra. Esetünkben az olaj 10 mm magas volt, ezt δ pár másodpercen belül eléri, míg a jelenség több mint fél percig tart. Így jó közelítés, hogy a jelenség folyamán az olaj áramlási mélysége H (az olajágy mélysége), tehát abban a viszkózus feszültség

$$\sigma_o = \eta_{\text{olaj}} V_{\text{olaj}} / H$$

a newtoni viszkozitási törvény alapján.

Hogy megfeleljünk a feszültségkontinuitásnak, egyenlővé tesszük a tangenciális feszültségeket a határfelületnél:

$$\sigma_M = \sigma_o, \quad V_{R_{\text{max}}} = (\Delta\gamma H) / (\eta_{\text{olaj}} R_{\text{max}}).$$

Vezessük be τ -t mint a jelenség karakterisztikus idejét:

$$\tau = R_{\text{max}} / V_{R_{\text{max}}}.$$

Feltételezzük, hogy igaz, hogy $\tau \sim t_{\text{exp}}$.

Az elpárolgott alkoholmennyiség arányos az idővel, a területtel (a sugár négyzetével) és a párolgási fluxus szorzatával:

$$\phi_0 \Omega_0 - \phi_t \Omega_t = j \int_0^t R^2(t) \pi dt.$$

Ahol Ω_0 a cseppentés, Ω_t az elegy t időpontbeli térfogata, $j = \Delta m / (\Delta t A)$ a párolgási fluxus.

Az $R(t)$ függvények hasonlósága miatt igaz, hogy

$$\phi_0 \Omega_0 - \phi_c \Omega_{\text{végső}} \sim j R_{\text{max}}^2 \tau.$$

Mivel az $R(t)$ függvény R_{max} -ra tengelyesen tükrös, τ arányos lehet az R_{max} eléréséhez szükséges idővel ($t_{R_{\text{max}}}$), vagy a teljes robbanás idejével (t_{exp}).

Ha feltételezzük, hogy a jelenség során a víz nem párolog, akkor felhasználhatjuk a víz megmaradását:

$$(1 - \phi_0) \Omega_0 = (1 - \phi_c) \Omega_{\text{végső}}.$$

Ezt az előző arányosságba helyettesítve $\Omega_{\text{végső}}$ kiesik.

Az eddigi összefüggéseket egyesítve:

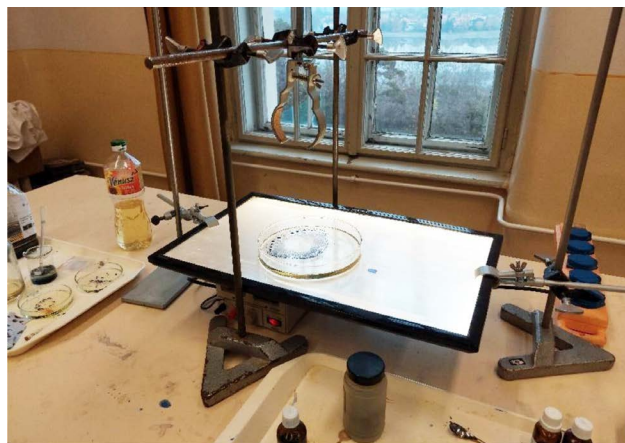
$$R_{\text{max}} \sim \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) \Delta\gamma H \Omega_0}{(1 - \phi_c) \eta_{\text{olaj}} j} \right)^{1/4},$$

ahol ϕ_0 a kezdeti keverék tömegszázalékos koncentrációja, ϕ_c a terüléshez szükséges minimális koncentráció, $\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_o$, H az olajkád mélysége, Ω_0 a cseppentés térfogata, η_{olaj} az olaj dinamikai viszkozitása, j_v pedig az alkolhol párolgási fluxusa.

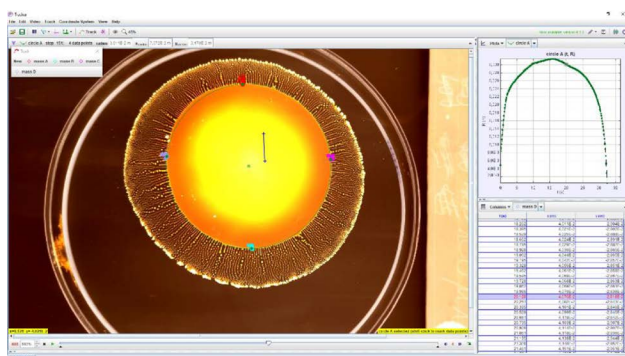
A továbbiakban R_{max} -ként hivatkozunk a mért maximális sugárra, R^* -ként pedig a fenti összefüggés segítségével számított karakterisztikus sugárra. Méréseinkkel bebizonyítjuk, hogy a kettő között valóban egyenes arányosság áll fent.

Gyakorlati megvalósítás

A jelenség pontos vizsgálata gyakorlati szempontból nem triviális feladat. Néhány mikrométer vastag folyadék-réteget kell úgy vizualizálni, hogy az pontosan elemezhető legyen, így kulcsfontosságú a megvilágítás. Először egy hagyományos írásvetítővel próbálkoztunk, azonban a pontszerű fényforrásra túl érzékeny volt a kameránk.



4. ábra. A mérési összeállítás



5. ábra. A terülés elemzése a Tracker szoftver segítségével

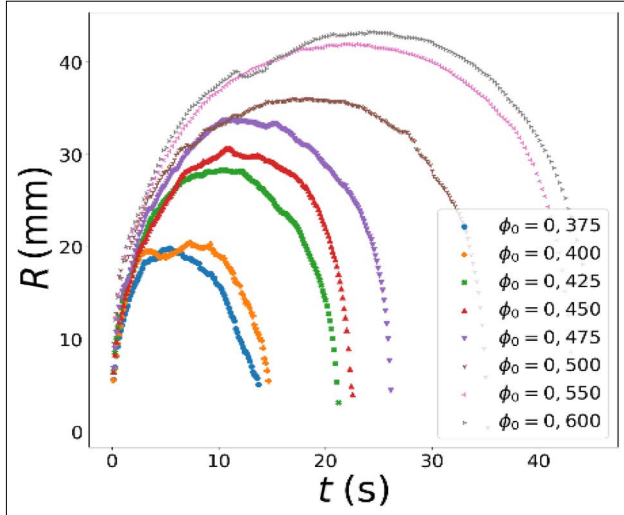
Az ideális megoldást egy rossz LCD monitor újrahasonosítása hozta el: az LCD-réteget eltávolítottuk, és az eredeti LED-háttérvilágítást nagyobb teljesítményű LED-szalagra cseréltük. A diffúzorréteget vissza-

helyezve egy homogén megvilágítót kaptunk, amin méréseinket egy 20 cm átmérőjű Petri-csészében végeztük.

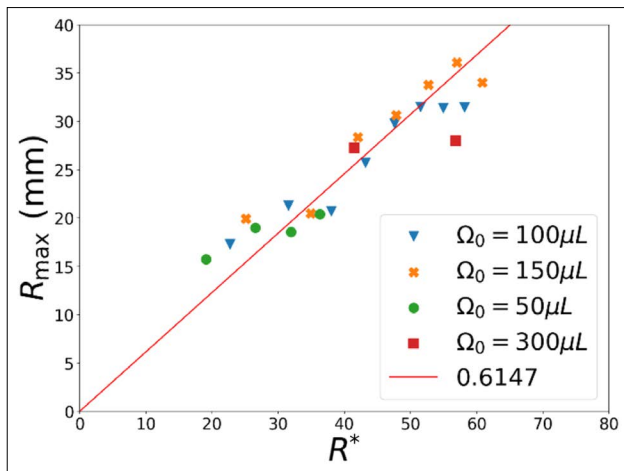
Szintén nem triviális feladat a pontos cseppentés: minél gyorsabban és pontosabban kell az olajra cseppenteni a keveréket. Kisebb térfogatokra ($10 \mu\text{l} \leq \Omega_0 \leq 80 \mu\text{l}$) kromatográfias fecskendőket használtunk, a közepesekre (100; 150 μl) mikropipettát, a nagyobbakra 1 ml-es üveg mérőpipettát.

Annak érdekében, hogy a csepp könnyen látható legyen, célszerű azt megfesteni. Ételszínezéket használva túlságosan megváltoztatnánk az elegy alkoholkoncentrációját, így metilkék indikátorport használtunk. Mivel a metilkék egy nagyon potens színezék, 10 g elegybe elegendő körülbelül 0,01 g színezék. Nagyobb alkoholkoncentrációkon a csepp jobban elterül, vékonyabb réteget alkot, így több indikátort igényel. Az alkohol párolgásával az indikátor kiválik az oldatból, kedvezőtlen eredményt hozva. Ideális esetben interferometriát kellene használni, így nem lenne szükség színezékre [6], azonban vékonyfilm-interferencia csak elég kis cseppentési térfogatoknál ($\leq 10 \mu\text{l}$) működne.

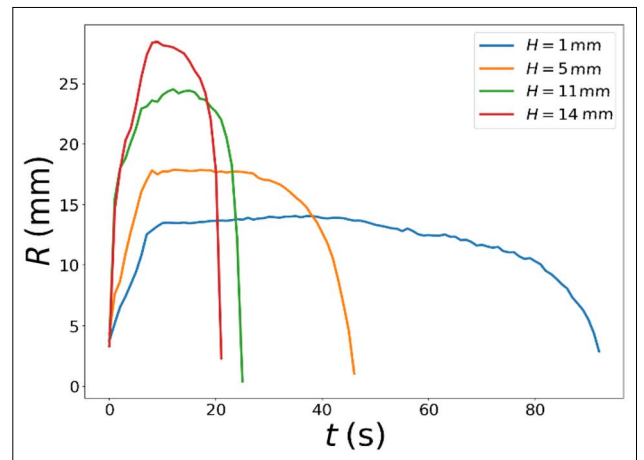
A videót 4K 30 fps-ben rögzítettük, ami kellő felbontást biztosított a jelenség pontos vizsgálatához. A terülést



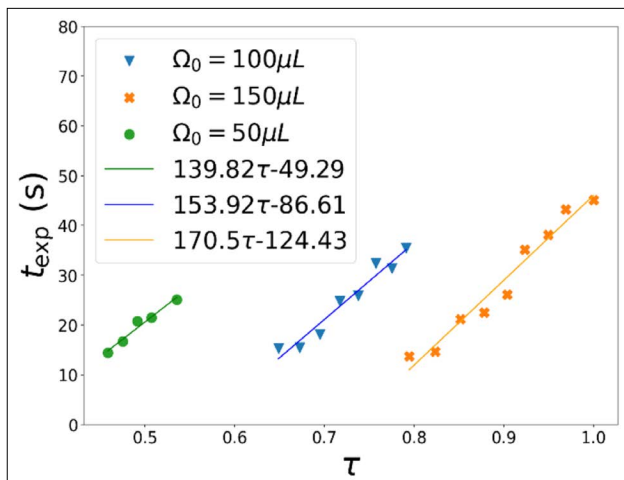
6. ábra. A belső csepp R sugara az időben. 2-propanol, metilkék, $\Omega_0 = 150 \mu\text{l}$



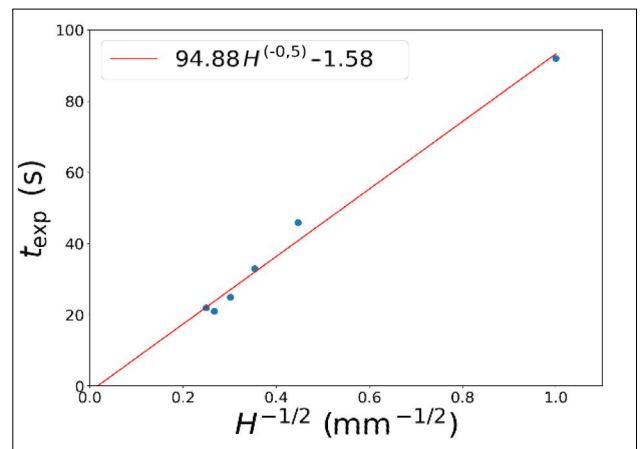
7. ábra. Számított R^* és mért R_{\max} . Az egyenes origón átmenő illesztés



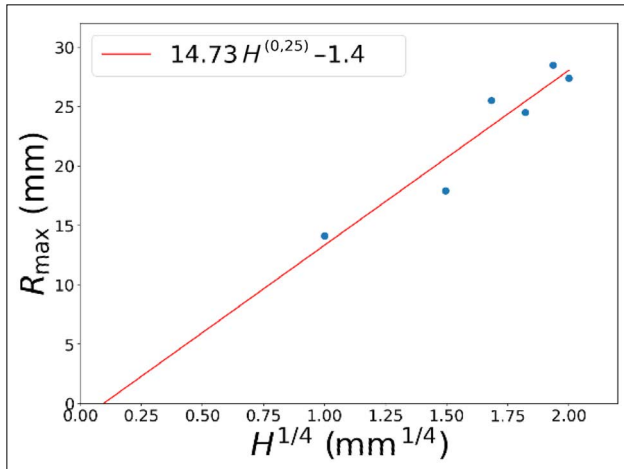
9. ábra. $R(t)$ függvények különböző olajmélységekre (saját mérések)



8. ábra. Számított τ és mért t_{\max} . Az egyenesek illesztések



10. ábra. A jelenség időtartama $H^{-1/2}$ függvényében



11. ábra. A csepp maximális sugara $H^{1/4}$ függvényében

a Tracker – Video Analysis and Modeling Tool szoftverrel végeztük (5. ábra).

Eredmények

A belső csepp sugarát körillesztéssel határoztuk meg a Tracker segítségével. Azt az idő függvényében ábrázolva különböző alkoholkoncentrációjú keverékekre azt láttuk, hogy az összes függvény hasonló alakú, az alkoholkoncentráció növelésével R_{\max} és t_{\exp} nő (6. ábra).

Észrevehetjük, hogy az összes görbe hasonló alakú, ezért használhattunk az elméleti leírásban arányossági törvényeket R_{\max} és t_{\exp} meghatározására. A várható karakterisztikus sugárra kialakított elméleti modellre jól illeszkednek a mérési adatok (7. ábra).

Az elméleti leírást ki lehet fejteni a jelenség τ karakterisztikus idejére is:

$$\tau \sim \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) \eta_{\text{olaj}} \Omega_0}{(1 - \phi_c) \Delta \gamma H j} \right)^{1/2}$$

Ezt a méréseinkkel összehasonlítva azt látjuk, hogy az azonos térfogatú cseppentések mind ugyanolyan meredekségű egyenesre illeszkednek, tehát az elméletünk részben helyes, azonban a különböző zérushelyek egy tranziens jelenségre utalnak (8. ábra).

Az olajkád mélysége elsősorban meglepő paramétere lehet a maximális sugárnak, illetve a jelenség karakterisztikus idejének. H növelésével azt tapasztaltuk, hogy a csepp maximális sugara nőtt, az időtartam pedig csökkent. Méréseink jó egyezést mutatnak az elmélettel (9–11. ábra).

Kitekintés: más anyagok

A jelenség feltétele, hogy a kezdeti elegy teljesen nedvesítse az „olajat”, illetve, hogy az egyik komponens sokkal illékonyabb legyen, mint a másik, és enélkül a csepp nedvesítési képessége csökkenjen. Keiser, et al. alkohol he-

lyett egy halogénezett éter (metoxinonafluorobután) és víz helyett egy halogénezett szénhidrogént (perfluorodekalin) javasol, szilikonolaj ágyon. Mi sikeresen előidéz- tük a jelenséget acetonnal, bár a gyors párolgása miatt nem lehet olyan pontosan vizsgálni, mint a 2-propanolt.

Összefoglalás

Méréseinkkel vizsgáltuk a jelenség létrejöttének feltételeit, az egyes fázisok összetételét, illetve sikeresen áthidaltuk a vizsgálat technikai nehézségeit. A területre felállított elméletünk jól összefoglalja az eddigi tanulmányokat, és ki is egészíti azokat. A terület mérése jól egyezik a rá vonatkozó elmélettel és a már meglévő tanulmányokkal. Vizsgáltuk a fluoreszcenciás megvilágítás lehetőségét, ami a metilkéknél sokkal jobb megoldásnak bizonyult, így pontosabban vizsgálhattuk az instabilitásra vonatkozó elméleteket. Reméljük, hogy munkánkkal népszerűsíteni tudjuk ezt a különleges hidrodinamikai jelenséget. Vizsgálatainkat nem zártuk le a témában: a színezék hatásával és az instabilitás részletesebb vizsgálatával foglalkozó kísérleteket tervezünk a közeljövőben.

Irodalom

- Kataoka D. E., Troian S. M. (1997): A theoretical study of instabilities at the advancing front of thermally driven coating films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192/2, 350–362.
- Bush J. W. M., Hu D. L., (2006): Walking on water: Biocomotion at the interface. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 38/1, 339–369.
- Fyen W., et al. (2008): Chapter 19 – A detailed study of semiconductor wafer drying. In: *Developments in Surface Contamination and Cleaning* (2nd ed.), Kohli R., Mittal K. L. (eds.) Oxford: William Andrew Publishing, pp. 795–854.
- Roché M., et al. (2014): Marangoni flow of soluble amphiphiles. *Phys. Rev. Lett.*, 112/20, 208302.
- Thomson J. (1855): XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10/67, 330–333.
- Keiser L., Bense H., Colinet P., Bico J., Reyssat E. (2017): Marangoni bursting: Evaporation-induced emulsification of binary mixtures on a liquid layer. *Phys. Rev. Lett.*, 118/7, 074504.
- Hasegawa K., Manzaki Y. (2021): Marangoni fireworks: Atomization dynamics of binary droplets on an oil pool. *Physics of Fluids*, 33, 034124.
- Hasegawa K., Kishimoto Y. (2023): Fingering instability of binary droplets on oil pool. *Fluids*, 8, 138. <https://doi.org/10.3390/fluids8050138>
- Seyfert C., Marin A. (2022): Influence of added dye on Marangoni-driven droplet instability. *Phys. Rev. Fluids*, 7/4, 043602.
- http://hypt.elte.hu/wp-content/uploads/2022/09/Problemak_magyar_2022.pdf
- Traube J. (1891): Über die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässriger Lösung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 265, 27–55.
- O’Hare K., Spedding P., Grimshaw J. (2008): Evaporation of the ethanol and water components comprising a binary liquid mixture. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 1, 118–128.
- Schlichting H. (1979): *Boundary-Layer Theory* (7th ed.), McGraw Hill, New York, USA, 160. o.