



บทที่ 3

## ทฤษฎี และ แนวความคิด

### 3.1 ทฤษฎีพื้นฐานทางเคมีกายภาพ

โดยสภาพทั่วไปไม่ว่าสสารจะอยู่ในสถานะของ ของแข็ง หรือ ของเหลว เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติทางด้านความสามารถในการเปียกได้ของสาร ( Wettability ) จะมีแรงกระทำที่มาจากเกี่ยวข้องด้วยกัน 2 ประเภท ( 4 ) คือ

ก. แรงดึงดูด ( Attractive Forces ) เป็นแรงที่กระทำระหว่างโมเลกุล ซึ่งแบ่งออกเป็น แรงวันเดอร์วาลส์ ( Van der Waals Forces ) และ แรงไฟฟ้าสถิต ( Electrostatic หรือ Polar Forces )

ข. แรงผลัก ( No Attractive Forces หรือ Repulsive Forces ) เป็นแรงที่กระทำระหว่างโมเลกุล ซึ่งจะมีค่าแปรผันตามอุณหภูมิ

#### 3.1.1 แรงดึงดูด ( Attractive Forces )

เมื่อพิจารณาแรงที่กระทำต่อโมเลกุลที่อยู่ในของเหลว จะพบว่า มีแรงดึงดูดกระทำต่อโมเลกุลนั้นจากโมเลกุลข้างเคียงรอบด้านเท่าๆกันทุกทิศทาง ซึ่งแรงดึงดูดดังกล่าว ยังแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

ก. แรงวันเดอร์วาลส์ ( Van der Waals Forces ) เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ซึ่งเป็นแรงที่มีอยู่ทั่วไปในสสารต่างๆทุกสถานะ และจะมีค่าแปรผกผันกับกำลังที่เจ็ดของระยะห่างระหว่างโมเลกุล (  $F = K/(d)^7$  ) แรงดึงดูดนี้จะมีค่ามากขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างโมเลกุลน้อยลง

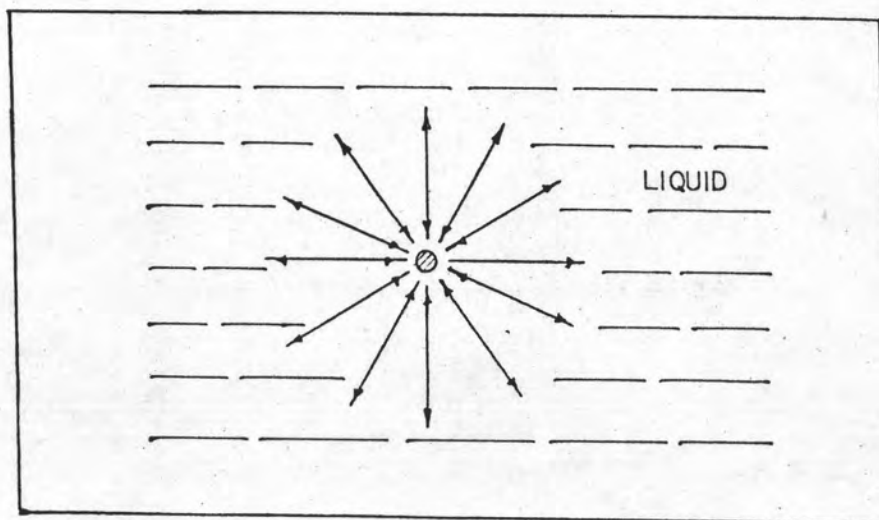
ข. แรงไฟฟ้าสถิต ( Electrostatic หรือ Polar Forces ) จัดเป็นแรงดึงดูดประเภทที่มีขั้ว เนื่องจากแรงไฟฟ้าสถิตเป็นแรงดึงดูดที่มีอยู่ใน

โมเลกุลที่มีขั้วต่างกัน และในโมเลกุลที่อะตอมมีความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนได้แตกต่างกัน ดังนั้นจึงเกิดขั้วไฟฟ้าขึ้นภายในโมเลกุล แรงนี้จะมีค่าแปรผกผันกับกำลังสองของระยะห่างระหว่างโมเลกุล (  $F = k/(d)^2$  )

เมื่อเปรียบเทียบแรงดึงดูดระหว่าง แรงวันเตอร์วาลส์ และ แรงไฟฟ้าสถิต จะพบว่าแรงวันเตอร์วาลส์เป็นแรงดึงดูดที่มีอยู่ทั่วไปไม่ว่าจะเป็นของเหลวชนิดใด ส่วนแรงไฟฟ้าสถิตจัดเป็นแรงดึงดูดที่มีอยู่เฉพาะในโมเลกุลของ ของเหลวชนิดมีขั้ว ดังตัวอย่างเช่น ของเหลวประเภทสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จัดว่าเป็นของเหลวชนิดที่มีเฉพาะแรงดึงดูดประเภทแรงวันเตอร์วาลส์เท่านั้น ส่วนน้ำซึ่งจัดว่าเป็นของเหลวชนิดที่มีขั้วจะมีแรงดึงดูดที่มากกระทำต่อโมเลกุลทั้งสองประเภทคือทั้งแรงวันเตอร์วาลส์ และแรงไฟฟ้าสถิต

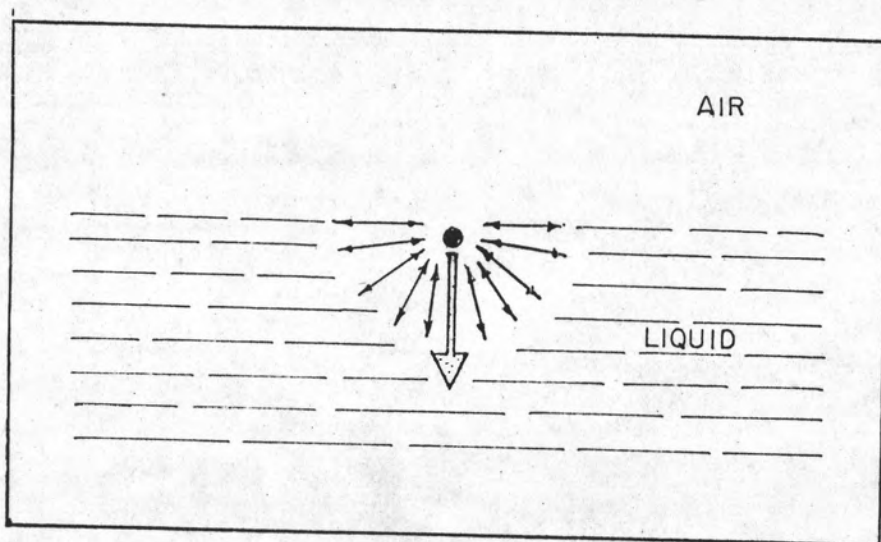
### 3.1.2 แรงตึงผิวของของเหลว ( Surface Tension of Liquid )

เมื่อพิจารณาโมเลกุลที่อยู่ภายในของเหลวจะพบว่า (5) มีแรงดึงดูดกระทำต่อโมเลกุลนั้นจากโมเลกุลข้างเคียงรอบๆด้านเท่าๆกันทุกทิศทาง ผลลัพธ์เนื่องจากแรงดึงดูดเหล่านี้ ก็คือ โมเลกุลนั้นอยู่ในสภาพสมดุลย์

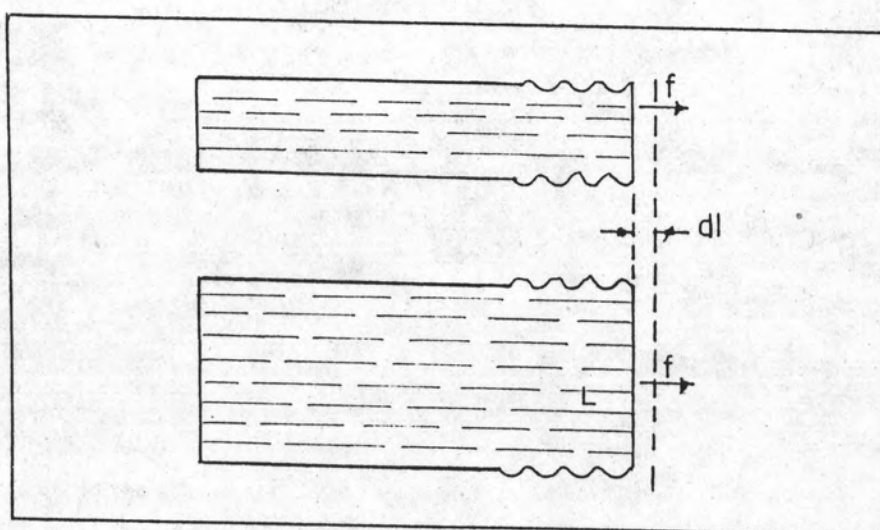


รูปที่ 3.1

สภาพสมดุลย์ของแรงที่กระทำต่อโมเลกุลที่อยู่ภายในของเหลว  
( Balanced Forces Field )



รูปที่ 3.2 แรงลัพธ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากแรงที่กระทำต่อโมเลกุลที่ผิวของของเหลว อยู่ในสภาพไม่สมดุล ( Unbalanced Forces Field )



รูปที่ 3.3 ไข้ประกอบคำอธิบายนิยามของแรงตึงผิว ( Surface Tension )

เมื่อพิจารณาโมเลกุลซึ่งอยู่ที่ผิวของของเหลว จะพบว่าแรงที่กระทำต่อโมเลกุลนั้นอยู่ในสภาพที่ไม่สมดุลย์ ( Unbalanced Forces Field ) เนื่องจากแรงที่กระทำต่อโมเลกุลมีเฉพาะด้านข้างและด้านล่างเท่านั้น จึงทำให้เกิดแรงลัพธ์ขึ้นในทิศทางตั้งเข้าไปใน แรงลัพธ์นี้จะพยายามดึงโมเลกุลที่อยู่ผิวจึงทำให้ผิวของของเหลวลดลง และเรียกแรงลัพธ์ที่ดึงโมเลกุลที่ผิวของของเหลวเข้าไปในนี้ว่าแรงตึงผิว ( Surface Tension ) ขนาดของแรงตึงผิวสามารถหาได้จากอัตราส่วนของแรงที่กระทำไปตามผิวของของเหลว ต่อความยาวของผิวที่ถูกแรงนั้นกระทำ โดยที่ความยาวนี้ต้องมีทิศทางตั้งฉากกับแรง ดังรูปที่ 3.2

จากรูปที่ 3.3 ถ้าเราดึงผนังของวัตถุซึ่งยึดหยุ่นได้ทางแนวราบด้วยแรง  $f$  จะทำให้พื้นที่ผิวอิสระของของเหลว (  $s$  ) เพิ่มขึ้น

เนื่องจาก พลังงานที่ผิวของของเหลว  $s = L \cdot dl$  และพลังงานที่ใช้ในการเพิ่มพื้นผิวอิสระของของเหลว มีค่าเท่ากับ  $f \cdot dl$

$$Y \cdot L \cdot dl = f \cdot dl$$

$$\text{หรือ} \quad Y = f \cdot dl / L \cdot dl$$

$$Y = f/L \quad (3.1)$$

นั่นคือ แรงตึงผิว ( Surface Tension ) มีค่าเท่ากับ แรงที่มากกระทำ ต่อ ความยาวที่ตั้งฉากกับแรงนั้น ซึ่งมีหน่วยเป็น นิวตันต่อเมตรสำหรับระบบ SI หรือ ไดน์ต่อเซนติเมตรสำหรับระบบอังกฤษ และสามารถทราบค่าของแรงตึงผิวของของเหลวใด ๆ ได้โดยใช้ เครื่องมือวัดแรงตึงผิว ( Tensiometer )



ตารางที่ 3.1 แสดงค่าของแรงตึงผิว ( Surface Tension )  
ของของเหลวชนิดต่างๆ

| Liquid                  | Surface Tension (Newton/m)<br>( $\times 10^{-4}$ ) |
|-------------------------|--|
| Water                   | 72.6   |
| Fluorocarbons           | 8-15   |
| Hydrocarbons            | 18-30  |
| Polar Organic Compounds | 22-50  |

โดยทั่วไปแรงตึงผิวจะแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

ก. แรงตึงที่ผิว ( Superfacial Tension ) ได้แก่ แรงที่กระทำที่ผิวของของเหลว ในสภาวะที่ของเหลวนั้นอยู่ในบรรยากาศ

ข. แรงตึงผิวระหว่างสาร 2 ชนิด ( Interfacial Tension ) ได้แก่ แรงที่กระทำที่ผิวระหว่างสาร 2 ชนิด ซึ่งอาจเป็นที่ผิวระหว่างของเหลวกับของเหลว หรือ ของเหลวกับของแข็ง

### 3.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิว แรงตึงผิวระหว่างสาร และ งานแอดฮีชัน

ถ้าบรรจุของเหลวสองชนิดลงในถัง โดยให้ของเหลวชนิดหนึ่งเป็นสารกระจาย ( Dispersed Phase ) ซึ่งได้แก่ น้ำมันและของเหลวอีกชนิดหนึ่งเป็นสารต่อเนื่อง ( Continuous Phase ) ซึ่งได้แก่ น้ำ ( ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ) ถ้าพื้นที่ผิวระหว่างสารทั้งสองเพิ่มขึ้นหนึ่งหน่วยพื้นที่ งานที่ต้องใช้ในการเพิ่มพื้นที่ผิวดังกล่าว สำหรับสารกระจายจะมีค่าเท่ากับ แรงตึงผิวของสารกระจาย (  $\gamma_d$  ) สำหรับสารต่อเนื่องจะมีค่าเท่ากับ แรงตึงผิวของสารต่อเนื่อง (  $\gamma_c$  ) และที่ผิวอิสระของสารทั้งสองนี้จะมีส่วนที่ต้องใช้ในการดูดติดโมเลกุลของสารทั้งสอง ซึ่งได้แก่ งานแอดฮีชัน ความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิว แรงตึงระหว่างผิว และงานแอดฮีชัน แสดงได้ดังนี้

$$\gamma_{dc} = \gamma_d + \gamma_c - w_{adh}(dc) \quad (3.2)$$

เมื่อ  $\gamma_{dc}$  = แรงตึงระหว่างผิวของสารกระจาย กับ สารต่อเนื่อง

$\gamma_d$  = แรงตึงผิวของสารกระจาย

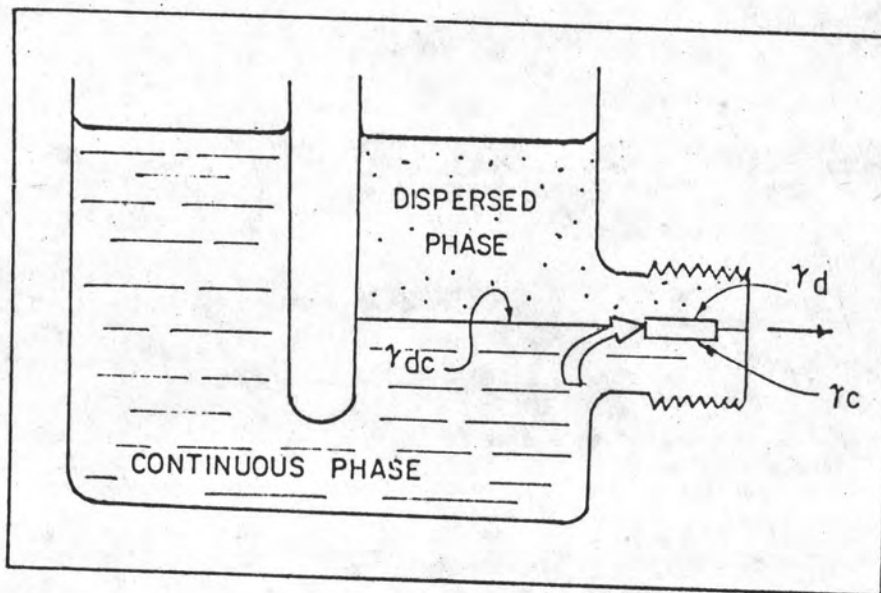
$\gamma_c$  = แรงตึงผิวของสารต่อเนื่อง

$w_{adh}(dc)$  = งานแอดฮีชัน ของ สารกระจาย และ สารต่อเนื่อง

และเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาแรงตึงระหว่างผิวของสารที่เป็นของแข็งและของเหลว จะได้ความสัมพันธ์ ดังนี้

$$\gamma_{sd} = \gamma_s + \gamma_d - w_{adh}(sd) \quad (3.3)$$

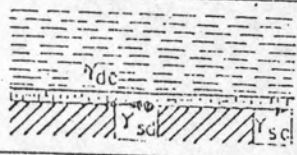
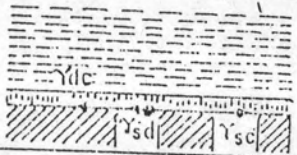
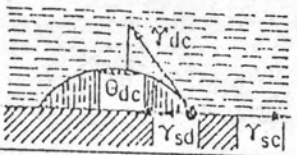
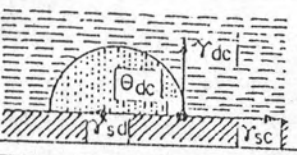
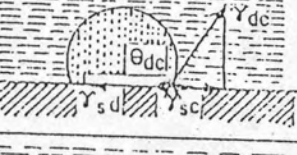

$\gamma_{sd}$  = แรงตึงระหว่างผิวของของแข็ง กับ สารกระจาย



รูปที่ 3.4 ใช้ประกอบคำอธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง แรงตึงผิว แรงตึงผิวระหว่างสาร และงานแอคซีชัน

ในตารางที่ 3.2 เป็นตารางแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส งานแอคซีชัน และแรงตึงระหว่างผิวของสาร ซึ่งจากตารางนี้ทำให้ทราบว่า เมื่อมุมสัมผัส มีค่า 0 องศา สารกระจายจะแผ่กระจายบนของแข็ง งานแอคซีชันมีค่ามากที่สุดคือ เท่ากับ สองเท่าของค่าแรงตึงระหว่างผิวของสารกระจายกับสารต่อเนื่อง เมื่อมุมสัมผัสมีค่า 90 องศา สารกระจายจะเกาะเป็นรูปครึ่งทรงกลมบนผิวของของแข็ง งานแอคซีชันที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ ค่าของแรงตึงระหว่างผิวของสารกระจายกับสารต่อเนื่อง และเมื่อมุมสัมผัสมีค่า 180 องศา สารกระจายจะเกาะเป็นรูปทรงกลมบนผิวของของแข็ง งานแอคซีชันจะมีค่าเท่ากับ ศูนย์

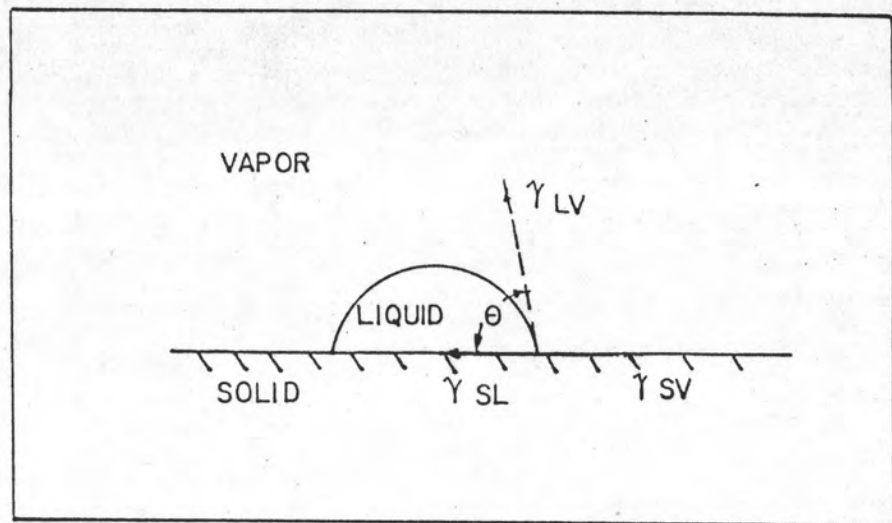
ตารางที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง มุมสัมผัส แรงตึงผิว และงานแอดฮีชัน

| Contact angle $\theta_{dc}$          | $W_{adh(sd)} / c$                | Relations between interfacial tensions    | Balance configuration   |
|--------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| $\theta_{dc}$                        | $> 2 \gamma_{dc}$                | $\gamma_{sc} > \gamma_{sd} + \gamma_{dc}$ |    |
| $\theta_{dc} = 0^\circ$              | $= 2 \gamma_{dc}$                | $\gamma_{sc} = \gamma_{sd} + \gamma_{dc}$ |   |
| $0 < \theta_{dc} < 90^\circ$         | $\gamma_{dc} < W < 2\gamma_{dc}$ | $\gamma_{sc} > \gamma_{sd}$               |  |
| $\theta_{dc} = 90^\circ$             | $= \gamma_{dc}$                  | $\gamma_{sc} = \gamma_{sd}$               |  |
| $90^\circ < \theta_{dc} < 180^\circ$ | $0 < W < \gamma_{dc}$            | $\gamma_{sc} < \gamma_{sd}$               |  |
| $\theta_{dc} = 180^\circ$            | $= 0$                            | $\gamma_{sd} = \gamma_{sc} + \gamma_{dc}$ |  |



$$\begin{aligned} \gamma_s &= \text{แรงตึงผิวของของแข็ง} \\ \gamma_d &= \text{แรงตึงผิวของสารกระจาย} \\ W_{adh}(sd) &= \text{งานแอดฮีชันของของแข็ง และ วัสดุภาคกระจาย} \end{aligned}$$

### 3.1.4 แรงตึงผิววิกฤต ( The Critical Surface Tension, $\gamma_c$ )

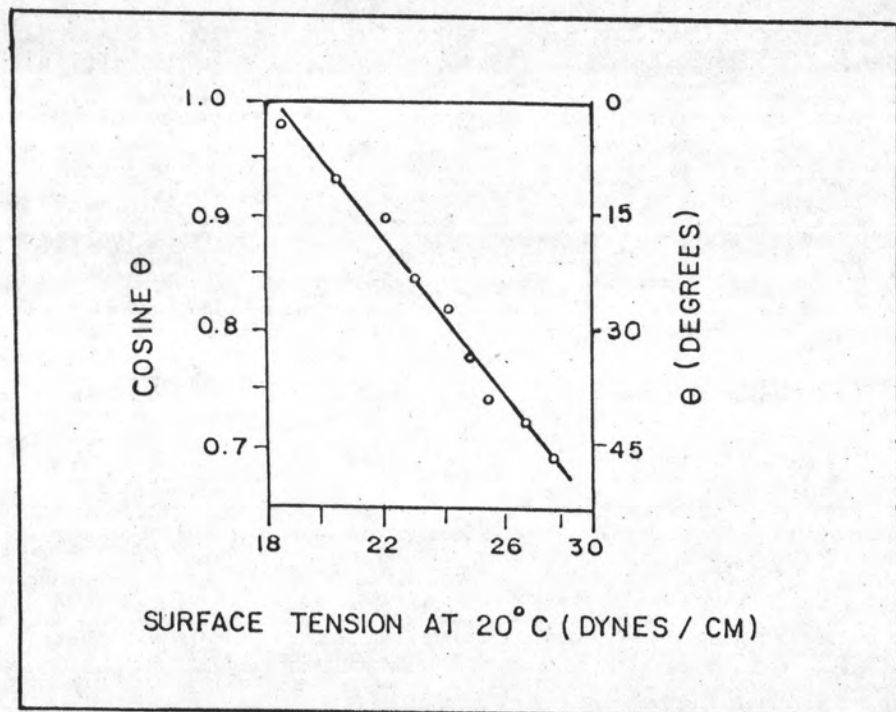


รูปที่ 3.5 สภาพสมดุลของหยดของของเหลวที่อยู่บนของแข็ง

จากรูปที่ 3.5 กรณีที่ใส่หยดของของเหลวลงบนผิวหน้าของของแข็ง ของเหลวนี้ อาจจะไม่กระจาย หรือ คงตัวเป็นหยดเช่นเดิม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติความสามารถในการเปียกผิว (Wettability) ของของแข็ง ถ้าของเหลวนี้ไม่กระจายบนผิวของของแข็ง แสดงว่าของแข็งนั้นมีความสามารถในการเปียกผิว หรือการติดที่ต่ำ แต่หากว่าของเหลวนี้เกาะเป็นหยดบนผิวของของแข็ง แสดงว่าของแข็งนั้นมีความสามารถในการเปียกผิว หรือ การติดที่ดี ซึ่งในกรณีหลังนี้

พบว่า เมื่อของเหลวเกาะเป็นหยดบนผิวของของแข็งจะมีมุมเกิดขึ้นระหว่างผิวสัมผัสกับแนวราบ และเรียกมุมนี้ว่า มุมสัมผัส ( Contact Angle )

จากการทดลองศึกษาโดยการใส่หยดของของเหลวของ n-alkanes ลงบนผิวของ Polytetrafluoroethylene ZISMAN (6) พบว่าค่าของมุมสัมผัสและแรงตึงผิวของของเหลวจะมีความสัมพันธ์กันเป็นกราฟเส้นตรง ( Linear Curve ) ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6

ความสัมพันธ์ระหว่าง มุมสัมผัสกับแรงตึงผิวของของเหลว

ตารางที่ 3.3 ค่าของแรงตึงผิววิกฤต ของวัสดุชนิดต่างๆ

| Polymeric Solid                                | $\gamma_c$<br>(dyne/cm at 20 °C) |
|--|----------------------------------|
| Poly(1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate) . | 10.6                             |
| Polyhexafluoropropylene .....                  | 16.2                             |
| Polytetrafluoroethylene .....                  | 18.5                             |
| Polytrifluoroethylene .....                    | 22                               |
| Poly(vinylidene fluoride) .....                | 25                               |
| Poly(vinyl fluoride) .....                     | 28                               |
| Polyethylene .....                             | 31                               |
| Polytrifluorochloroethylene .....              | 31                               |
| Polystyrene .....                              | 33                               |
| Poly(vinyl alcohol) .....                      | 37                               |
| Starch .....                                   | 39                               |
| Poly(methylmethacrylate) .....                 | 39                               |
| Poly(vinyl chloride) .....                     | 39                               |
| Poly(vinylidene chloride) .....                | 40                               |
| Poly(ethylene terephthalate) .....             | 43                               |
| Cellulose .....                                | 45                               |
| Poly(hexamethylene adipamide) .....            | 46                               |
| Stainless steel                                | 39                               |

จากรูปที่ 3.6 ZISMAN ได้นิยามแรงตึงผิวที่จุดที่  $\cos \theta = 1$  มีค่าเท่ากับ  $\gamma_c$  ว่าเป็น แรงตึงผิววิกฤต ( Critical Surface Tension,  $\gamma_c$  ) และความสัมพันธ์ระหว่าง แรงตึงผิวของของเหลว ( $\gamma_L$  ) และแรงตึงผิววิกฤต ( $\gamma_c$  ) มีดังนี้

เมื่อค่าของ  $\gamma_L > \gamma_c$

จะพบว่า ของเหลวจะเกาะเป็นหยดบนผิวของของแข็ง ของแข็ง จะมีความสามารถในการเปียกผิว หรือ ดูดติดของเหลวชนิดนั้นได้ไม่ดี

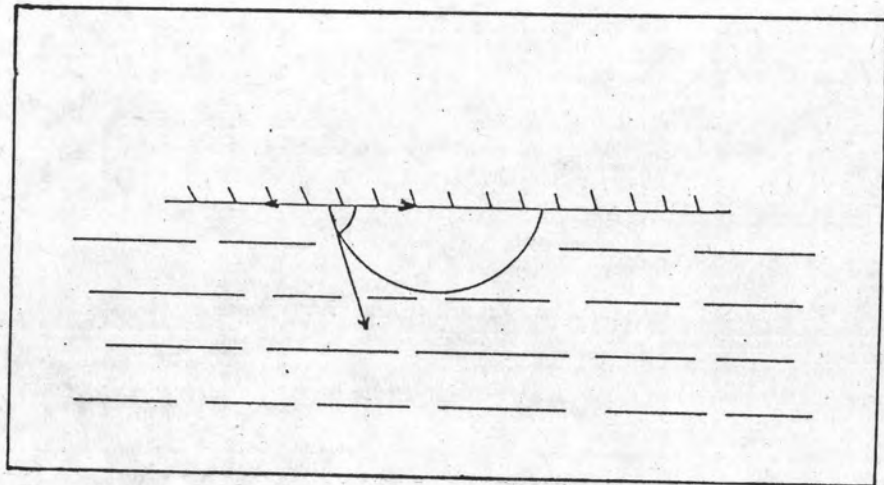
เมื่อค่าของ  $\gamma_L < \gamma_c$

จะพบว่า จะเกิดการแผ่กระจายของของเหลวบนผิว ของของแข็ง และของแข็งนั้นจะมีความสามารถในการเปียกผิว หรือ ดูดติด ของเหลวชนิดนั้นได้ดี

### 3.1.5 สมการของ YOUNG ( YOUNG 'S Equation )

YOUNG (7) ได้แสดงถึงสภาพสมดุลของแรงที่กระทำต่อหยดของของเหลวที่เกาะเป็นหยดบนผิวของของแข็ง ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ดังนี้

1. กรณีที่มุมสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็ง มีค่าน้อยกว่า 90 องศา

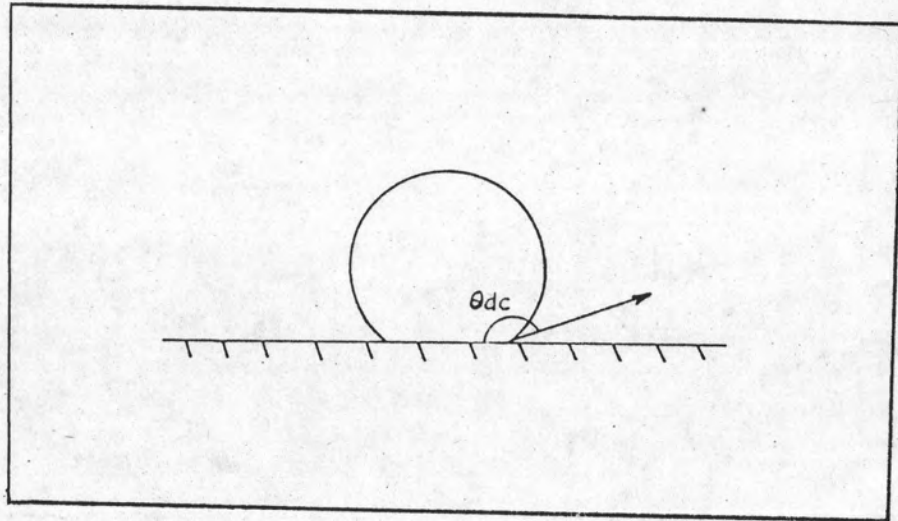


รูปที่ 3.7

ลักษณะการสัมผัสของของเหลวบนผิวของของแข็ง เมื่อมุมสัมผัส ( $\theta_{dc}$  ) มีค่าน้อยกว่า 90 องศา



2. กรณีที่มุมสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็ง มีค่ามากกว่า 90 องศา



รูปที่ 3.8 ลักษณะการสัมผัสของของเหลวนนผิวของของแข็ง เมื่อมุมสัมผัส ( $\theta_{dc}$ ) มีค่ามากกว่า 90 องศา

YOUNG ได้นิยามความสัมพันธ์ระหว่าง แรงตึงระหว่างผิว ( Interfacial Tension ) กับมุมสัมผัส ( Contact Angle ) ไว้ดังนี้

$$\gamma_{sc} = \gamma_{sd} + \gamma_{dc} \cdot \cos \theta_{dc} \quad (3.4)$$

$\gamma_{sc}$  = แรงตึงระหว่างผิวของของแข็ง กับ สารต่อเนื่อง

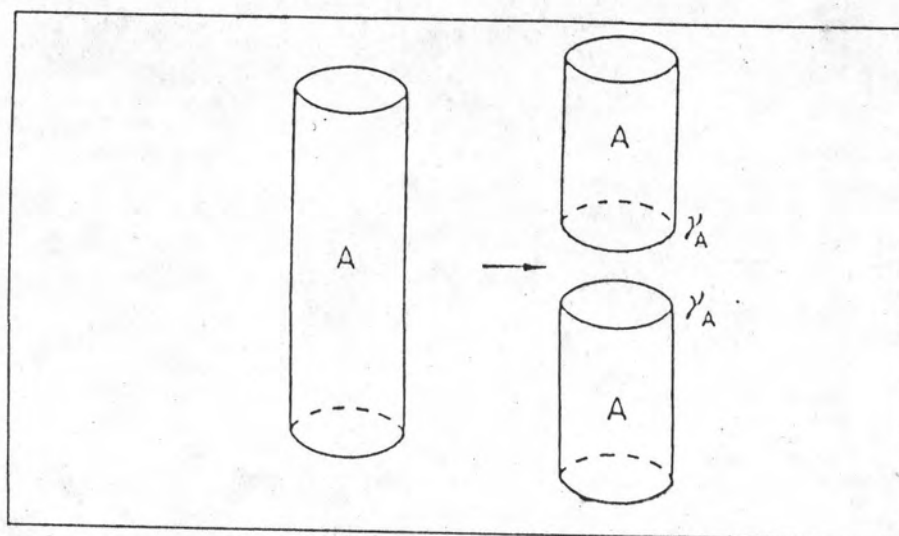
$\gamma_{sd}$  = แรงตึงระหว่างผิวของของแข็ง กับ สารกระจาย

$\gamma_{dc}$  = แรงตึงระหว่างผิวของสารกระจาย กับ สารต่อเนื่อง

$\theta_{dc}$  = มุมสัมผัสระหว่างผิวของของแข็ง กับ สารกระจาย

### 3.1.6 งานโคฮีชัน และ งานแอดฮีชัน ( Cohesion And Adhesion Work )

งานโคฮีชัน ( Cohesion Work ) ได้แก่ งานที่ต้องใช้ในการดูดติดโมเลกุลของสารชนิดเดียวกัน เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.9 จะพบว่า มีแรงกระทำที่พื้นที่ผิวอิสระทั้งสองด้านของรูปทรงกระบอกที่สมมติขึ้น ด้วยเหตุนี้งานโคฮีชันของของเหลวจะมีค่าเท่ากับสองเท่าของแรงตึงผิวของของเหลว



รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างงานโคฮีชัน กับ แรงตึงผิวของสาร

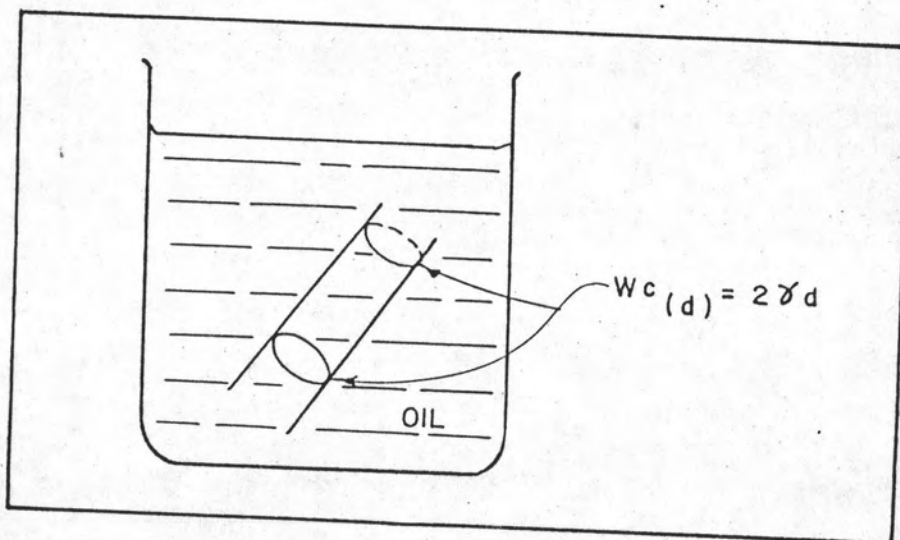
ความสัมพันธ์ระหว่าง งานโคฮีชัน กับ แรงตึงผิวของของเหลว แสดงได้ดังนี้

$$W_{c(d)} = 2\gamma_d \quad (3.5)$$

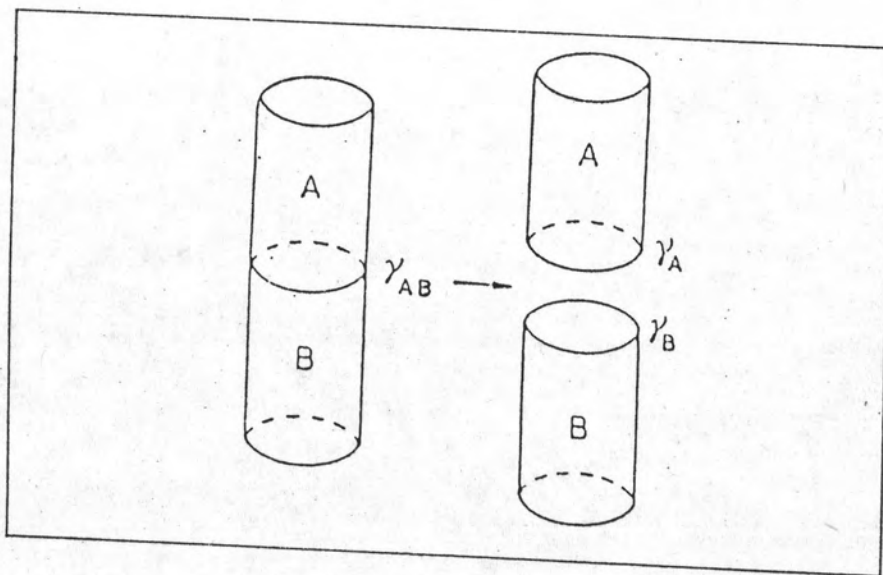
เมื่อ

$$W_{c(d)} = \text{งานโคฮีชันของสารกระจาย}$$

$$\gamma_d = \text{แรงตึงผิวของสารกระจาย}$$



รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์ของงานโคฮีชัน กับ แรงตึงผิวของสาร



รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างงานแอดฮีชัน กับ แรงตึงผิวของสาร

งานแอดฮีชัน ( Adhesion Work ) ได้แก่ งานที่ต้องใช้ในการ  
 คัดติดโมเลกุลของสารต่างชนิดกัน ดูเปเร ( DUPRE' ) (8) ได้ให้ความสัมพันธ์ของ  
 งานแอดฮีชัน กับ แรงตึงผิวของสารไว้ ดังนี้

$$W_{adh}(ab) = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $W_{adh}(ab)$  = งานแอดฮีชันของสาร a และ b

$\gamma_a$  = แรงตึงผิวของสาร a

$\gamma_b$  = แรงตึงผิวของสาร b

$\gamma_{ab}$  = แรงตึงระหว่างผิวของสาร a และ b

การพิจารณาปรากฏการณ์ในการคัดค้าน้ำมันที่ผิวของกระบอกหมุน  
 รูปทรงกระบอก ความสัมพันธ์ของงานแอดฮีชัน กับ แรงตึงผิว จะสามารถแสดงได้  
 ดังนี้

$$W_{adh}(sd) = \gamma_s + \gamma_d - \gamma_{sd} \quad (3.7)$$

$W_{adh}(sd)$  = งานแอดฮีชันของกระบอกหมุน กับ น้ำมัน

$\gamma_s$  = แรงตึงผิวของกระบอกหมุน

$\gamma_d$  = แรงตึงผิวของน้ำมัน

$\gamma_{sd}$  = แรงตึงระหว่างผิวของกระบอกหมุน กับ น้ำมัน

HARKINS (9,10) ได้นิยามความแตกต่างระหว่างงานโคฮีชันและ  
 งานแอดฮีชันว่าเป็น สัมประสิทธิ์การแผ่กระจาย ( Initial Spreading Coeff-  
 icent, 0 ) ความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงได้ดังนี้

$$\phi = W_{adh}(sd)_c - W_c(d)_c \quad (3.8)$$

$$W_{adh}(sd)_c = \gamma_{sc} + \gamma_{dc} - \gamma_{sd}$$

$$W_c(d)_c = 2\gamma_{dc}$$

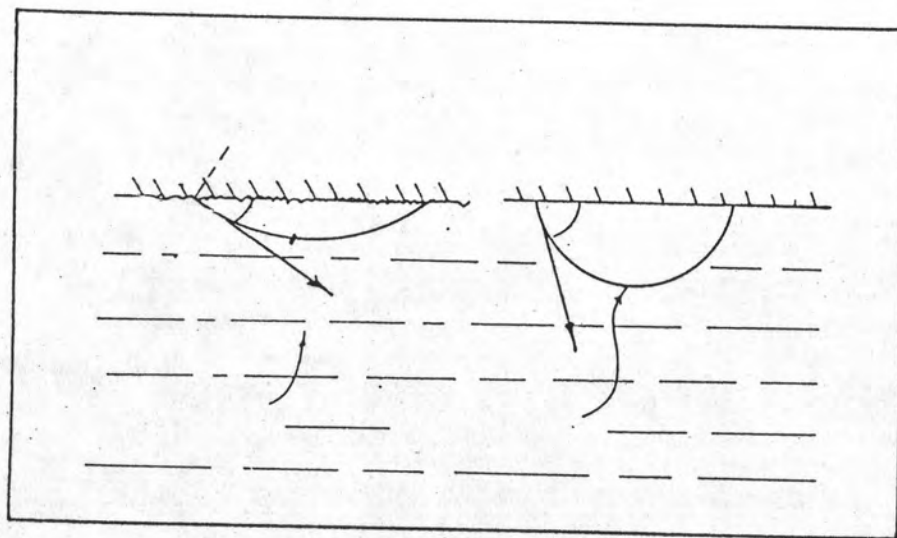
$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } \phi &= \gamma_{sc} - \gamma_{sd} + \gamma_{dc} - 2\gamma_{dc} \\ &= \gamma_{sc} - \gamma_{sd} - \gamma_{dc} \end{aligned} \quad (3.9)$$



ความหมายขั้นพื้นฐานของความสัมพัทธ์ดังกล่าว คือ สำหรับค่าของสัมประสิทธิ์การแผ่กระจายของสารกระจายบนของแข็ง ( $\theta$ ) มีค่าเป็นศูนย์ หรือ มีค่ามากกว่าศูนย์ แสดงว่าของแข็งนั้นมีความสามารถในการเปียกผิว (Wettability) ได้ดี จะเกิดการแผ่กระจายของสารกระจายบนผิวของของแข็ง แต่ถ้าค่า  $\theta$  มีค่าเป็นลบ แสดงว่าของแข็งนั้นมีความสามารถในการเปียกผิว หรือ ดูดซับไม่ดี จะเกิดการเกาะเป็นหยดของสารกระจายบนผิวของของแข็ง

### 3.1.7 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของของแข็งผิวเรียบ และ ผิวหยาบ

WENZEL (11, 12) ได้นิยามความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสที่เกิดขึ้นระหว่างสารกระจายและสารต่อเนื่อง ที่ผิวของของแข็งผิวเรียบ (Smooth Surface) และที่ผิวของของแข็งผิวหยาบ (Rough Surface) ไว้ดังนี้



รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสบนผิวของของแข็งผิวเรียบ และของแข็งผิวหยาบ

- ถ้ากำหนดให้  $\theta_{dc}$  = มุมสัมผัสของสารกระจาย กับ สารต่อเนื่อง ที่ผิว  
ของของแข็งผิวเรียบ ( Smooth Solid Surface )
- $\theta'_{dc}$  = มุมสัมผัสของสารกระจาย กับ สารต่อเนื่อง ที่ผิว  
ของของแข็งผิวหยาบ ( Rough Solid Surface )
- $r$  = อัตราส่วนของพื้นที่ผิวของของแข็งผิวหยาบ ต่อ พื้นที่ผิว  
ของของแข็งที่มีผิวเรียบ

จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\cos \theta'_{dc} = r \cos \theta_{dc} \quad (3.10)$$

### 3.1.8 หลักการหาแรงตึงที่ผิว (Superficial Tension) ของของแข็ง โดยวิธี พู

โดยปกติแรงตึงผิวของสาร จะประกอบด้วยแรงตึงผิวที่เกิดขึ้นเนื่อง  
จากแรงแวนเดอร์วาลส์ ( Dispersives Force ),  $\gamma^d$  และแรงตึงผิวที่  
เกิดขึ้นเนื่องจากแรงไฟฟ้าสถิต ( Polar Force ),  $\gamma^p$

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (3.11)$$

จากนิยามความสัมพันธ์ของแรงตึงระหว่างผิว เมื่อพิจารณาที่ผิวของ  
สาร 1 และ 2 จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - wadh_{12} \quad (3.12)$$

WU (13) ได้นิยามความสัมพันธ์ระหว่างงานแอดฮีชัน แรงตึงผิวที่  
เกิดขึ้นเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ และแรงไฟฟ้าสถิตไว้ ดังนี้

$$wadh_{12} = \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (3.13)$$

จากสมการ (3.12) และ (3.13) จะได้ความสัมพันธ์ใหม่ ดังนี้

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (3.14)$$

เมื่อพิจารณาที่ผิวของของแข็ง และ ของเหลว สามารถแสดงความสัมพันธ์ของแรงตึงระหว่างผิวของของเหลว และ ของแข็ง ได้เช่นเดียวกับสมการ (3.14) ดังนี้

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - \frac{4\gamma_s^d \gamma_L^d}{\gamma_s^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_L^p}{\gamma_s^p + \gamma_L^p} \quad (3.15)$$

จากสมการของ YOUNG ได้ว่า

$$\gamma_{sL} = \gamma_s - \gamma_L \cos\theta \quad (3.16)$$

เมื่อพิจารณาสมการ (3.15) และ (3.16) จะได้ความสัมพันธ์ใหม่ ดังนี้

$$\gamma_L \cos\theta = -\gamma_L + \frac{4\gamma_s^d \gamma_L^d}{\gamma_s^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_L^p}{\gamma_s^p + \gamma_L^p} \quad (3.17)$$

จากสมการ (3.17) สามารถที่จะทราบค่าของ  $\gamma_s^d$  และ  $\gamma_s^p$  ได้โดยการสร้างสมการขึ้นสองสมการ จากนั้นก็จะสามารถทราบค่าของแรงตึงที่ผิวของของแข็ง ( $\gamma_s$ ) ได้ในขั้นต่อไป

### 3.1.9 การจำแนกชนิดวัสดุโดยวิธี HAMILTON

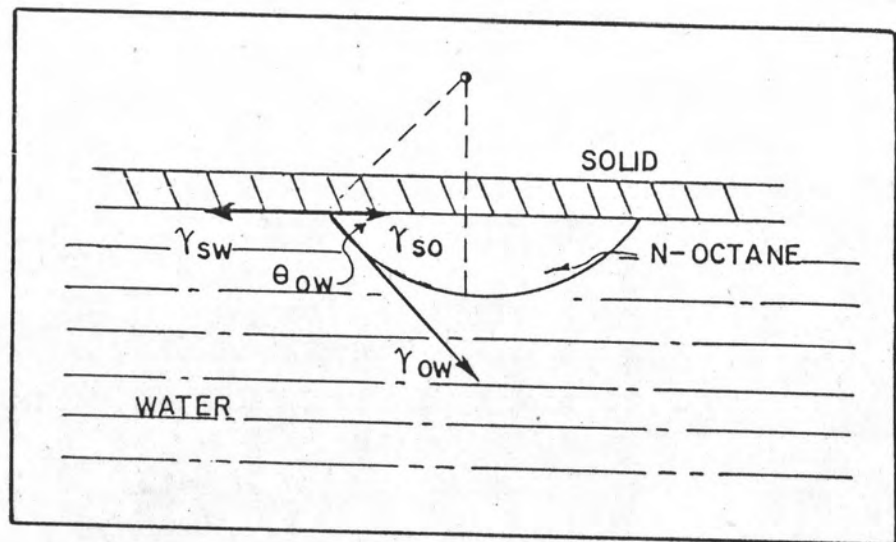
FOWKES (14) ได้นิยามความสัมพันธ์ของ wadh และ  $\gamma_s, \gamma_L$  ไว้ดังนี้

$$Wadh_{(sL)} = 2\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_L} \quad (3.18)$$

ดังนั้นจะได้นิยามของแรงตึงระหว่างผิวของของเหลวและของแข็ง ดังนี้ คือ

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_d - 2\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_L} \quad (3.19)$$

HAMILTON (14) ได้ทำการทดลองเพื่อจำแนกผิวของวัสดุว่าเป็นชนิดที่ดูดติดน้ำมันได้ดี ( Oleophilic ) หรือ ดูดติดน้ำได้ดี ( Hydrophilic ) โดยใช้เอ็นอร์มัลออกเทน ( n-octane ) ในการศึกษาทดลอง



รูปที่ 3.13 ลักษณะการสัมผัสของ n-octane ที่ผิวของของแข็ง



จากคุณสมบัติของน้ำ พบว่า

$$\gamma_L = 72 \text{ ไดน์/ซม} , \gamma_d = 21.8 \text{ ไดน์/ซม} , \gamma_p = 50.2 \text{ ไดน์/ซม}$$

คุณสมบัติของนอร์มัลออกเทน

$$\gamma_L = 21.8 \text{ ไดน์/ซม} , \gamma_d = 21.8 \text{ ไดน์/ซม} , \gamma_p = 0$$

จากสมการของ YOUNG

$$\gamma_{sw} = \gamma_{so} + \gamma_{ow} \cdot \cos\theta_{ow} \quad (3.20)$$

นำค่าในสมการ (3.19) แทนลงใน (3.20) จะได้สมการใหม่เป็น

$$\cos\theta_{ow} = \frac{(\gamma_s + \gamma_w - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d}) - (\gamma_s + \gamma_o - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_o^d})}{\gamma_{ow}}$$

แต่เนื่องจาก  $\gamma_w^d = \gamma_o^d = 21.8 \text{ ไดน์/ซม}$

$$\cos\theta_{ow} = \frac{(\gamma_w - \gamma_o)}{\gamma_{ow}} \quad (3.21)$$

เมื่อแทนค่า  $\gamma_o, \gamma_w, \gamma_{ow}$  จะได้ค่า  $\theta_{ow}$  เท่ากับ  $51.9^\circ$

จากการศึกษาของ HAMILTON ทำให้ทราบว่าวัสดุใดที่มีค่าของมุมน้อยกว่าหรือเท่ากับ  $51.9$  องศา วัสดุนั้นจะมีคุณสมบัติดูดซับน้ำได้ดี (Oleophilic Solid) และวัสดุใดที่มีค่ามุมสัมผัสมากกว่า  $51.9$  องศา วัสดุนั้นจะมีคุณสมบัติดูดซับน้ำได้ไม่ดี (Hydrophilic Solid)

### 3.1.10 ประเภทของการเปียก ( Type of Wetting )

การเปียก (Wetting) ซึ่งได้แก่ การแผ่กระจายของของเหลวชนิดหนึ่ง บนผิวหน้าของของเหลวหรือของแข็งอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งพอจะแบ่งประเภทของการเปียกออกเป็น 3 ประเภท ดังนี้

ก. การเปียกแบบแผ่กระจาย (Spreading Wetting) การเปียกแบบแผ่กระจายนี้จะทำให้พื้นที่ผิวระหว่างของเหลวกับของแข็ง และพื้นที่ระหว่างของเหลวกับก๊าซ เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันจะทำให้พื้นที่ผิวระหว่างของแข็งกับก๊าซลดลง ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของการแผ่กระจาย (S) จะมีค่าดังนี้

$$s = -\Delta G_s/A \quad (3.22)$$

เมื่อ  $s$  คือพลังงานอิสระที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการแผ่กระจาย

$$\text{หรือ } s = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (3.23)$$

เมื่อ  $\gamma_{SG}$  = แรงตึงผิวของของแข็ง

$\gamma_{SL}$  = แรงตึงระหว่างผิวของของเหลวกับของแข็ง

$\gamma_{LG}$  = แรงตึงผิวของของเหลว

ข. การเปียกแบบดูดติด ( Adhisional Wetting ) การเปียกแบบดูดติดนี้ จะตรงกันข้ามกับการเปียกแบบแผ่กระจาย คือ การเปียกประเภทนี้จะทำให้พื้นที่ผิวระหว่างของแข็งกับภาซลดลง ซึ่งแสดงได้ดังสมการ

$$\begin{aligned} wadh &= -\Delta G_a/A \\ &= \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \end{aligned} \quad (3.24)$$

เมื่อ  $\Delta G_a$  คือพลังงานอิสระที่เพิ่มขึ้นจากการดูดติด

ค. การเปียกแบบจม ( Immersional Wetting ) การเปียกประเภทนี้ พื้นที่ผิวระหว่างของแข็งและภาซ จะคงที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง พลังงานอิสระแบบจมตัวหาได้จาก

$$-\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \quad (3.25)$$

ถ้า

$$\gamma_{SG} > \gamma_{SL} \quad \text{ดังนั้น } 0 < 90 \text{ องศา}$$

$$\gamma_{SG} < \gamma_{SL} \quad \text{ดังนั้น } 0 > 90 \text{ องศา}$$

### 3.2 ประเภทของมลภาวะของน้ำที่มีสาเหตุเนื่องจากน้ำมัน

มลภาวะที่มีสาเหตุเนื่องจากน้ำมัน หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีอยู่ด้วยกัน 4 ประเภท คือ

ก. มลภาวะของน้ำที่เกิดขึ้นเนื่องจากสารละลายไฮโดรคาร์บอน ( Dissolved Hydrocarbons ) เช่น เบนซีน (Benzene) นอร์มัล-ออกเทน (n-octane)

ข. มลภาวะของน้ำที่เกิดขึ้นเนื่องจากไฮโดรคาร์บอน ที่อยู่ในรูปของอิมัลชันที่ไม่มีเสถียรภาพ (Non-Stable Emulsion) ซึ่งอิมัลชันเหล่านี้เป็นอิมัลชันที่ลอยปะปนอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง มีโอกาสที่จะสัมผัสกัน และมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันให้มีขนาดใหญ่ขึ้น อิมัลชันเหล่านี้ได้แก่ อิมัลชันชั้นหนึ่ง (Primary Emulsion) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง เท่ากับ หรือมากกว่า 100 ไมครอน และอิมัลชันชั้นสอง (Secondary) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่า 20 ไมครอน

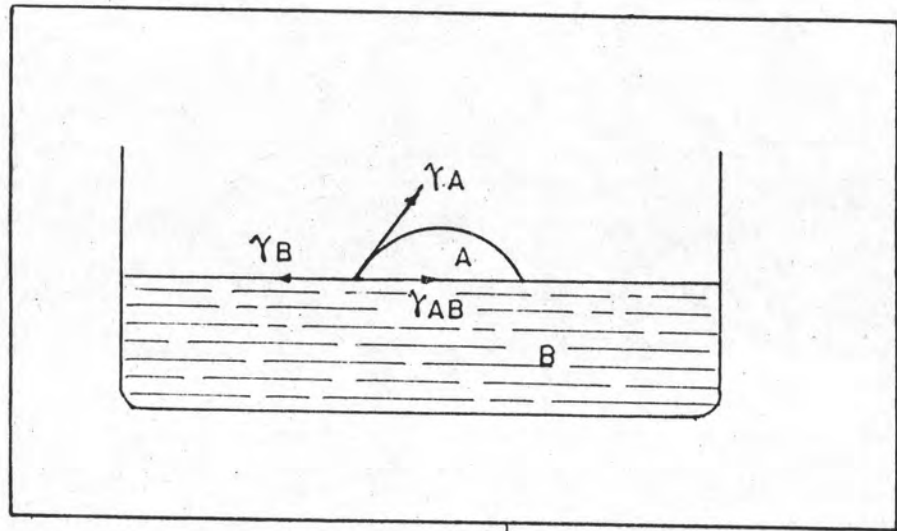
ค. มลภาวะของน้ำที่เกิดขึ้นเนื่องจากไฮโดรคาร์บอน ที่อยู่ในรูปของอิมัลชันที่มีเสถียรภาพ (Stable Emulsion) เป็นอิมัลชันที่มักจะไม่วรวมตัวกันให้มีขนาดใหญ่ขึ้น อยู่ในสภาพที่ลอยกระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องได้เป็นเวลานาน อิมัลชันเหล่านี้ได้แก่ ไมโครอิมัลชัน (Micro Emulsion) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 100-600 อังสตรอม

ง. มลภาวะของน้ำที่เกิดขึ้นเนื่องจากไฮโดรคาร์บอน ที่อยู่ในรูปของน้ำมันที่จับตัวกันเป็นชั้นฟิล์ม (Layer or Film)

3.2.1 มลภาวะของน้ำที่เกิดขึ้นเนื่องจากไฮโดรคาร์บอน ที่อยู่ในรูปของน้ำมันที่จับตัวกันเป็นชั้นฟิล์ม ( Hydrocarbons in the Form of a Layer or Film )

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นของน้ำ กับ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด์ จะพบว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จะมีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำ

ด้วยเหตุนี้เองที่ทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน จับตัวกันในรูปของชั้นฟิล์มอยู่บนผิว น้ำซึ่งจะเป็นต้นเหตุที่ทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำขึ้นได้ โดยที่ชั้นฟิล์มดังกล่าวจะเป็นตัว ขัดขวางการถ่ายเทของออกซิเจน และแสงแดดให้น้อยลง ซึ่งจะส่งผลทำให้สภาวะ แวดล้อมในบริเวณนั้นเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 3.14 ปรากฏการณ์การสัมผัสระหว่างหยดของของเหลว A และของเหลว B

จากภาพ 3.14 ถ้าเราใส่หยดของของเหลวชนิด A ลงบนของเหลว หรือของแข็งชนิด B หยดของของเหลว A อาจจะไม่กระจายหรือยังคงตัวเกาะเป็น หยดเช่นเดิม ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ ดังต่อไปนี้

ของเหลวชนิด A จะมีการแผ่กระจายบนของเหลวหรือของแข็งชนิด B ต่อเมื่อมุมสัมผัสระหว่างผิวของวัฏภาคทั้งสองมีค่าเป็น ศูนย์หรือใกล้เคียงศูนย์ องศา

ก. ถ้าอธิบายความสัมพันธ์ดังกล่าวในรูปของสมการของ YOUNG

$$\gamma_B = \gamma_{AB} + \gamma_A \cdot \cos\theta \quad (3.26)$$

ของเหลวชนิด A จะเกิดการแผ่กระจายบนของเหลวหรือของแข็งชนิด B เมื่อ

$$\gamma_B = \gamma_{AB} + \gamma_A$$



ข. กรณีที่อธิบายการเกิดการแผ่กระจาย เมื่อเปรียบเทียบระหว่างงานแอดฮีชัน และงานโคฮีชัน (15)

จากนิยามของแรงตึงระหว่างผิวของสาร และ สมการของ YOUNG จะได้ความสัมพันธ์ใหม่เป็น

$$W_{adh}(AB) = \gamma_A(1+\cos\theta) \quad (3.27)$$

$$\text{และ } W_{c(A)} = 2\gamma_A \quad (3.28)$$

จากสมการ (3.27) และ (3.28) นำมาอธิบายการเกิดการแผ่กระจาย ได้ว่า การเกิดการแผ่กระจายจะเกิดขึ้นเมื่อ มุมสัมผัสของสารทั้งสองชนิด มีค่าเป็น ศูนย์หรือเข้าใกล้ศูนย์ นั่นคือ

$$\begin{aligned} W_{adh}(AB) &\geq 2\gamma_A \\ \text{หรือ } W_{adh}(AB) &\geq W_{c(A)} \end{aligned} \quad (3.29)$$

ค. กรณีที่อธิบายปรากฏการณ์ในการแผ่กระจาย โดยใช้สัมประสิทธิ์ในการแผ่กระจาย  $\phi$  (Spreading Coefficient) ในการอธิบาย

$$\begin{aligned} \phi &= W_{adh}(AB) - W_{c(A)} \\ \phi &= \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \end{aligned} \quad (3.30)$$

นั่นคือ จะเกิดการแผ่กระจายของของเหลวชนิด A บนของเหลวชนิด B ต่อเมื่อสัมประสิทธิ์ในการแผ่กระจาย มีค่าเป็นศูนย์ หรือ บวก

การวิเคราะห์มิติเชิงหน่วย ( Dimensional Analysis )

การวิเคราะห์มิติเชิงหน่วยวิธีนี้ จะวิเคราะห์ด้วยวิธีที่ผู้ศรัทธา  $\pi$  ของ

Buckingham (16) ( Buckingham  $\pi$ -Theorem )

ตารางที่ 3.4 มิติหลักของปริมาณที่จะวิเคราะห์

| ปริมาณ<br>(Quantity)  | หน่วย<br>(Unit) | สัญลักษณ์<br>(Symbol) | มิติหลัก<br>(M-L-T) |
|---|-----------------|-----------------------|---------------------|
| เส้นผ่าศูนย์กลางของกระบอกหมุน<br>( Diameter of the Drum )                               | m               | D                     | L                   |
| ความยาวของ กระบอกหมุน<br>( Length of the Drum )   | m               | L                     | L                   |
| ความเร็วรอบของกระบอกหมุน<br>( Speed of the Drum )                                       | m/s             | S                     | $LT^{-1}$           |
| ความหนาของชั้นฟิล์มของน้ำมัน<br>( Oil Film Thickness )                                  | m               | T                     | L                   |
| ความลึกของกระบอกหมุนที่จุ่มอยู่ในน้ำ<br>( Depth of Immersion of<br>the Drum in Water )  | m               | A                     | L                   |
| ความลึกของกระบอกหมุนที่จุ่มอยู่ในน้ำมัน<br>( Depth of Immersion of<br>the Drum in Oil ) | m               | H                     | L                   |

ตารางที่ 3.4 แสดงมิติหลักของปริมาณที่จะวิเคราะห์ ( ต่อ )

| ปริมาณ   | หน่วย             | สัญลักษณ์  | มิติหลัก                      |
|--|-------------------|------------|-------------------------------|
| ความหนาแน่นของน้ำมัน<br>( Density of Oil )           | $\text{kg/m}^3$   | $\rho$     | $\text{ML}^{-3}$              |
| ความหนืดของน้ำมัน<br>( Viscosity of Oil )            | $\text{kg/m-sec}$ | $\mu$      | $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$ |
| แรงตึงผิวของน้ำมัน<br>( Superficial Tension of Oil ) | $\text{kg/sec}^2$ | $\gamma_0$ | $\text{MT}^{-2}$              |
| แรงโน้มถ่วงของโลก<br>( Acceleration of Gravity )     | $\text{m/sec}^2$  | $g$        | $\text{LT}^{-2}$              |

ในการวิเคราะห์นี้จะพิจารณาเฉพาะตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อระบบเท่านั้น ซึ่งพบว่าประกอบด้วยตัวแปรอิสระจำนวน 6 ตัว ดังนี้

$$\phi ( T, S, g, \rho, \mu, \gamma_0 ) = 0 \quad (3.31)$$

$$\text{มีตัวแปรทั้งหมดจำนวน } n = 6$$

$$\text{มีมิติหลักจำนวน } m = 3$$

จากทฤษฎีของ Buckingham จะได้กลุ่มตัวเลขซ้ำหน่วย ( $\pi$ -parameter) เท่ากับ

$$3 \text{ กลุ่ม } (n-m = 3)$$

ดังนั้นเลือก  $s, v, g$  เป็นตัวแปรซ้ำในทุกกลุ่ม

$$\pi_1 = \rho (s^{a_1}, \mu^{b_1}, g^{c_1}) \quad (3.32)$$

$$\pi_2 = \gamma_0 (s^{a_2}, \mu^{b_2}, g^{c_2}) \quad (3.33)$$

$$\pi_3 = T (s^{a_3}, \mu^{b_3}, g^{c_3}) \quad (3.34)$$

$$\text{จาก (3.32)} \quad \pi_1 = \rho (s^{a_1}, \mu^{b_1}, g^{c_1})$$

$$\text{มิติ } M^0 L^0 T^0 = (ML^{-3})(LT^{-1})^{a_1} (ML^{-1}T^{-1})^{b_1} (LT^{-2})^{c_1}$$

$$M \rightarrow 0 = 1 + b_1$$

$$L \rightarrow 0 = -3 + a_1 - b_1 + c_1$$

$$T \rightarrow 0 = -a_1 - b_1 - 2c_1$$

$$a_1 = 3, b_1 = -1, c_1 = -1$$

$$\pi_1 = \frac{\rho s^3}{\mu g} \quad (3.35)$$

$$\text{จาก (3.33)} \quad \pi_2 = \gamma_0 (s^{a_2}, \mu^{b_2}, g^{c_2})$$

$$M^0 L^0 T^0 = (MT^{-2})(LT^{-1})^{a_2} (ML^{-1}T^{-1})^{b_2} (LT^{-2})^{c_2}$$

$$M \rightarrow 0 = 1 + b_2$$

$$L \rightarrow 0 = a_2 - b_2 + c_2$$

$$T \rightarrow 0 = -2 - a_2 - b_2 - 2c_2$$



$$\text{จะได้ } a_2 = -1, b_2 = -1, c_2 = 0$$

$$\text{สมการ จะได้ } \pi_2 = \frac{\gamma_0}{S \cdot \mu} = \frac{1}{Ca} \quad (3.36)$$

$$\text{จาก (3.34) } \pi_3 = (s^{a_3} \mu^{b_3} g^{c_3})$$

$$\text{มิติ } M^0 L^0 T^0 = (L)(LT^{-1})^{a_3} (ML^{-1}T^{-1})^{b_3} (LT^{-2})^{c_3}$$

$$M \rightarrow 0 = b_3$$

$$L \rightarrow 0 = 1 + a_3 - b_3 + c_3$$

$$T \rightarrow 0 = -a_3 - b_3 - 2c_3$$

$$\text{จะได้ } a_3 = -2, b_3 = 0, c_3 = 1$$

$$\text{สมการ จะได้ } \pi_3 = \frac{T \cdot g}{S^2} = \frac{1}{Fr} \quad (3.37)$$

$$\text{เนื่องจาก } \pi_3 = \frac{T \cdot g}{S^2}$$

$$\text{หรือ } g = \frac{\pi_3 \cdot S^2}{T} \quad (3.38)$$

นำค่า  $g$  ใน (3.38) แทนลงใน (3.35)

$$\pi_1 = \frac{\rho S^3 \cdot T}{\pi_3 \mu S^2}$$

$$\text{หรือ } \pi_1 = \frac{TS \rho}{\pi_3 \mu} \quad (3.39)$$

$$\pi_1' = \pi_1 \cdot \pi_3 = \frac{T \cdot S}{\mu} = Re \quad (3.40)$$

จากทฤษฎีของ  $\pi$  - Buckingham จะได้ว่า

$$\phi''(\pi_1, (\pi_2)^{-1}, (\pi_3)^{-1}) = 0$$

$$\text{หรือ } \phi''\left(\frac{T \cdot S}{\mu}, \frac{S \cdot \mu}{\gamma_0}, \frac{S^2}{T \cdot g}\right) = 0 \quad (3.41)$$

$$\frac{T \cdot S}{\mu} = \phi''\left(\frac{S \cdot \mu}{\gamma_0}, \frac{S^2}{T \cdot g}\right) \quad (3.42)$$

$$Re = f(Ca, Fr) \quad (3.43)$$