

HET DUNWORDEN VAN ZEEPVLIEZEN

DOOR

J. TH. G. OVERBEEK

De levensduur van een schuim kan sterk variëren. Een schuim van zuiver water breekt binnen de seconde, een schuim gemaakt van een geschikte zeepoplossing, en beschermd tegen uitwendige storingen vergroft wel, maar kan lang, wellicht vele jaren bestaan.

Er zijn veel overeenkomsten tussen schuimen en emulsies. Een schuim bestaat uit gasbellen in een vloeistof, een emulsie uit vloeistofdruppels in een andere vloeistof. Ook bij emulsies is de levensduur sterk afhankelijk van de samenstelling. Emulsies van twee zuivere vloeistoffen zijn zeer onstabiel. Een emulsie kan alleen lang blijven bestaan als er ten minste een geschikt gekozen derde component aanwezig is. Tenslotte komt ook de stabiliteit van suspensies, dat zijn vloeistoffen, waarin vaste stoffen fijn verdeeld zijn, overeen met die van emulsies en schuimen.

In al die gevallen gaat het in laatste instantie om het doorbreken van het dunne vloeistofhuidje tussen twee gasbellen of emulsiedruppels of suspensiedeeltjes. Dit doorbreken, maar vooral het aan het doorbreken voorafgaande dunworden laat zich goed aan afzonderlijke vloeistoflamellen bestuderen. Ieder kent de fraaie, op interferentie van het teruggekaatste licht berustende, kleuren van zeepbellen. Uit de interferentiekleur is de dikte van het zeepvlies gemakkelijk af te leiden en met behulp daarvan is dus het dunwordingsproces goed te volgen, vooral bij dikten tussen enkele microns ($1\mu = 10.000 \text{ \AA}$) en 1000 \AA . Op den duur komen in alle stabiele zeepvliesen „zwarte plekken”. Deze zijn zo dun ($50\text{--}500 \text{ \AA}$) dat de lichtstralen die tegen vóór- en achterkant van het vlies gereflecteerd worden elkaar vrijwel geheel uitdoven. De zwakke overblijvende reflectie van deze „zwarte plekken”, die dus niet zwart maar grijs zijn, hangt als volgt samen met de dikte van het vlies

$$(1) \quad I/I_0 = \frac{4(n-1)^2}{(n+1)^2} \sin^2(2\pi nd/\lambda)$$

waarin I en I_0 de teruggekaatste en de invallende intensiteit zijn, n de brekingsindex en d de dikte van het vlies en λ de golflengte van het gebruikte licht. Bij scheve inval is nog een eenvoudige cosinuscorrectie nodig.

Voor bestudering van de drainage van zeepvliesen lenen zich in de eerste plaats vliesen uitgespannen in verticale of horizontale glazen of

metalen raampjes. Veel van wat ik hierover behandel berust op gegevens uit een monografie van K. J. MYSELS, K. SHINODA en S. FRANKEL, *Soap Films; Studies of their thinning and a bibliography*, Pergamon Press 1959, en op gesprekken met Prof. MYSELS gedurende mijn recent verblijf aan de University of Southern California te Los Angeles.

Waarom zeepvliezen?

Zeepvliezen danken hun stabiliteit aan het feit, dat zeepmoleculen sterk aan het grensvlak water-lucht geadsorbeerd worden en daarbij de oppervlaktespanning verlagen. Wordt een zeepvlies plaatselijk uitgerekt en dus dunner, dan wordt de bezetting van het oppervlak geringer en loopt de oppervlaktespanning op. Ten gevolge hiervan zal het dunne deel contraheren, en dus weer dikker worden. Dit hersteleffect, dat het eerst door MARANGONI (1865) en door GIBBS (1877) behandeld is, ontbreekt bij zuivere vloeistoffen en bij mengsels met weinig uitgesproken adsorptie. Anderzijds is het niet beperkt tot oplossingen van de klassieke zepen (zouten van hogere vetzuren). Men vindt het ook bij vele moderne „detergentia”, die evenals zepen opgebouwd zijn uit een lange paraffinestaart, die de adsorptie neiging geeft en een polair gedeelte (sulfaatgroep, sulfonaatgroep, kationische groep, neutrale hydrofiële groep zoals suiker of polyether) dat voor de oplosbaarheid zorgt.

Hoe verloopt het dun worden?

We moeten ons een zeepvlies voorstellen als een schijf verdunde zeepoplossing, aan weerszijden begrensd door een laag vrij dicht op elkaar staande zeepmoleculen. Hierboven hebben we gezien, dat zo'n vlies zeker niet door uitrekking dun kan worden. Wel kan dit gebeuren doordat het water (de verdunde oplossing) tussen de zeeplagen wegvloeit, maar aangezien de viscositeit de vloeit in zo'n nauwe spleet sterk belemmert is dit een uiterst langzaam proces. In een verticaal vlies van dikte d wordt de tijd t_3 waarin dit op halve dikte komt gegeven door

$$(2) \quad t_3 = \frac{12 \eta}{\rho g a^2} \approx \frac{3 \text{ uur}}{(d \text{ in micron})^2}.$$

Hierin zijn η en ρ de viscositeit resp. dichtheid van de oplossing en g de versnelling van de zwaartekracht. Voor een vlies van 1 micron dik is deze tijd reeds ruim 3 uur.

De ervaring leert, dat de meeste zeepvliezen veel sneller draineren. Daar moet dus een ander mechanisme werken. Bezieet men zo'n vlies nauwkeurig, dan blijkt er een levendige turbulente beweging vlak bij de verticale randen te zijn. Dunner vlies „ontstaat” daar blijkbaar en stijgt op tot het de laag van zijn eigen dikte bereikt heeft. Tegelijkertijd moet dan wel een evengroot oppervlak aan dikker vlies in de rand verdwijnen. Dit mechanisme, dat door MYSELS „marginal regeneration” genoemd is,

ontbreekt bij de langzaam drainerende vliezen vrijwel geheel. Welk van de twee mechanismen voor dunworden optreedt hangt af van de structuur der geadsorbeerde zeeplagen. Is deze vast (twee dimensionaal kristallijn) of zeer visceus (door dichte pakking) dan spreekt men van *rigide* vliezen, die langzaam draineren. Is de structuur van de geadsorbeerde zeeplag meer vloeistofachtig, dan noemt men het vlies *mobiel* en treedt de marginal regeneration op.

Deze berust er op dat daar, waar een zeepvlies aan een drager of aan het vrije vloeistofoppervlak gehecht is, altijd een gekromde meniscus optreedt, met de holle zijde naar de lucht gekeerd. Aan de vloeistofkant van zo'n gekromde meniscus heerst een onderdruk $\Delta p = \gamma/r$ als γ de oppervlaktetension en r de kromte straal van de cilindrische meniscus voorstelt. Deze onderdruk zuigt vloeistof uit het vlies weg, dat daardoor vlak bij die rand dunner wordt. Zijn er eenmaal plekken met verschillende dikte naast elkaar dan oefent de onderdruk een grotere trek uit op een dik vlies dan op een dun. Dik vlies wordt dus naar binnen gezogen, dun vlies geproduceerd. De werking van de zwaartekracht op de dikke en dunnere partijen zorgt dan voor de rest.

De hier gegeven opvatting wordt kwantitatief bevestigd door het feit dat de drainagesnelheid omgekeerd evenredig met de breedte van het vlies is en voor een cilindrisch vlies dat geen verticale randen heeft dan ook zeer veel langzamer plaats vindt.

Het zwarte vlies

Bereikt een zeepvlies een dikte van circa 1000 Å, waarbij het zilverwit reflecteert, dan ontstaan er spoedig zwarte plekken in, die aanzienlijk dunner zijn, door scherpe grenzen van het gekleurde vlies zijn gescheiden en die bij vermijden van verdamping en andere storingen urenlang en waarschijnlijk jarenlang kunnen blijven bestaan. Deze zwarte plekken zijn reeds door HOOKE in 1672 en door NEWTON beschreven. Hun ontstaan en hun betrekkelijk grote stabiliteit wijst op het optreden van twee soorten krachten, één die zich bij circa 1000 Å dikte doet gevoelen en het vlies dunner maakt en één die bij circa 100 Å verder dunworden belet. A. J. DE VRIES heeft gesuggereerd dat de eerste kracht op de algemene Van der Waals attractie tussen de moleculen zou berusten. Wordt een vlies nl. dun genoeg, dan missen de moleculen in het midden van het vlies aan weerskanten zo veel burens, dat een merkbare verlaging van de energie van het gehele systeem verkregen wordt door moleculen uit het vlies naar de dikkere vloeistofmassa aan de randen te verplaatsen of door het vlies te disproportioneren in een dunner en een dikker gedeelte. Verder uitwerken van deze gedachtengang toont aan, dat de Van der Waals attractie equivalent is met een druk die het vlies samenperst en omgekeerd evenredig is met de derde macht (niet-geretardeerde Van der Waals kracht) van de vliedikte.

Door DE VRIES en verschillende andere onderzoekers is de tegen-

werkende kracht bij kleinere dikte gezocht in de electrostatische afstoting tussen de zeepionen die het vlies aan weerskanten bedekken. Daar de elektrische lading der zeepionen ten dele afgeschermd wordt door een ordening van de andere ionen in het vlies is de afstoting evenredig met $\exp(-\kappa d)$, waarbij κ de reciproke dikte van de uit de theorie van DEBYE en HÜCKEL bekende ionenatmosfeer is en evenredig is met de wortel uit de ionensterkte.

Combinatie van de compressie $\sim d^{-3}$ en de repulsie $\sim \exp(-\kappa d)$ doet een evenwichtstoestand voorzien bij een dikte die enige malen κ^{-1} is en die zowel kwalitatief (afhankelijkheid van de electrolytconcentratie) als kwantitatief ($d=5$ à $10 \times \kappa^{-1}$) goed bij de experimenten aansluit, al blijven er nog vragen over. Bestudering van zwarte zeepvliesen is dan ook van veel belang voor ons inzicht in de attractie- en repulsiekrachten.

Aangezien het zwarte vlies stabiel is ten opzichte van het gekleurde, zal het ten koste van het gekleurde vlies gaan groeien. Daarbij blijft op de scheidingslijn van zwart en gekleurd vlies materiaal over dat als een dikkere rand te zien is. Deze rand breekt al spoedig in twee dimensionale „druppels” uiteen, die de zwaartekracht volgen en langs het vlies naar beneden zakken. Soms gaat dit zo heftig, dat deze druppels een zog van zwart vlies achter zich aan trekken. Daardoor wordt de grens zwart-gekleurd veel langer en de groei van het zwarte vlies versneld. In 1821 beschreef FUSINIERI dit verschijnsel, dat DEWAR later (1923) critische val noemde. MYSELS gaf er de beeldende uitdrukking „vorming van pauweveren” aan.

Breken van een zeepvlies

Het zwarte vlies is in een metastabiele toestand, die door zo'n hoge activeringsenergie van de stabiele toestand (waarbij het vlies verdwenen is) gescheiden is, dat spontane breuk niet voorkomt. Toch blijven schuimen en zeepbellen niet eeuwig bestaan. Zij breken door „ongelukjes”, die vrijwel steeds op locale verlaging van de oppervlaktetenspanning berusten, waarbij zo'n plek door de hogere oppervlaktetenspanning in de rest van het vlies stuk wordt getrokken. Zo'n oppervlaktetenspanningsverlaging geeft locale verwarming, verdamping, vervuiling enz.

De voordracht werd geïllustreerd door een kleurenfilm gemaakt door de Stichting Film en Wetenschap, Universitaire Filmdienst te Utrecht van experimenten van Drs. E. M. DUYVIS en K. M. VAN DER WAARDE, chem. cand.