

УДК 541.64:532.13

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СДВИГОВОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВЯЗКОСТИ СТРУКТУРИРУЕМЫХ МОНОСЛОЕВ ПРИ ПОМОЩИ ЩЕЛЕВОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ¹

© 2000 г. С. И. Белоусов, Д. И. Корочкин, Ю. К. Годовский

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 17.03.99 г.

Принята в печать 02.08.99 г.

Рассмотрена методика измерения сдвиговой поверхностной (двумерной) вязкости монослоев методом щелевой вискозиметрии в ванне Ленгмюра, разработанным для структурируемых тел, имеющих предел текучести. Приведен пример измерения поверхностной вязкости мезоморфного циклического полисилоксана.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию поверхностной (двумерной) сдвиговой вязкости монослоев на поверхности жидкости посвящено значительное количество работ [1–3]. Одним из методов, разработанных для изучения сдвиговой вязкости, является метод поверхностной щелевой вискозиметрии. Впервые уравнение для определения поверхностной вязкости щелевым вискозиметром было предложено в работе Myers и Harkins [4]. Выражение

$$\eta_s = \frac{B^3(\pi_2 - \pi_1)}{12Q_s L} \quad (1)$$

представляет собой аналог закона Пуазейля для случая двумерного измерения, где η_s – поверхностная сдвиговая вязкость, π_1 и π_2 – поверхностное давление на выходе и входе в щель, Q_s – поверхностный расход, B и L – ширина и длина щели. В настоящее время методика определения поверхностной вязкости хорошо разработана только для ньютоновских жидкостей. Однако исследование реологических свойств монослоев и полислоев неニュтоновских жидкостей, в частности из полимерных веществ, представляет собой актуальную задачу. Одним из типов течения, отличного от ньютоновского, является течение структурированных жидкостей, имеющих предел текучести

(вязкопластичные жидкости). К таким жидкостям можно отнести мезоморфные полимеры.

Цель настоящей работы – разработка методики поверхностной щелевой вискозиметрии для измерения двумерной сдвиговой вязкости структурированных тел с пределом текучести.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для вычисления двумерной сдвиговой вязкости вязкопластичных тел с пределом текучести рассмотрим сначала течение ньютоновских тел через щелевой канал. Определение двумерной сдвиговой вязкости ньютоновских жидкостей аналогично ее определению для трехмерного состояния. Главное отличие заключается в том, что рассматривается не течение вещества под действием градиента давления по трубе, а течение монослоев, лежащих на поверхности раздела фаз, по щели. При этом отсутствует третья координата по высоте. Поэтому интегрирование скорости течения производится не по площади поперечного сечения трубы, а по ширине щели. Далее, для упрощения, щель будем называть щелевым капилляром или просто капилляром (аналогично трехмерному случаю).

Силы действующие на элемент поверхности пленки при течении в щелевом капилляре, схематично изображены на рис. 1а. Если два линейных элемента поверхности (так же как две элементарные площадки в трехмерной системе) движутся относительно друг друга при градиенте скорости

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33376) и фонда INTAS (грант 97-0485).

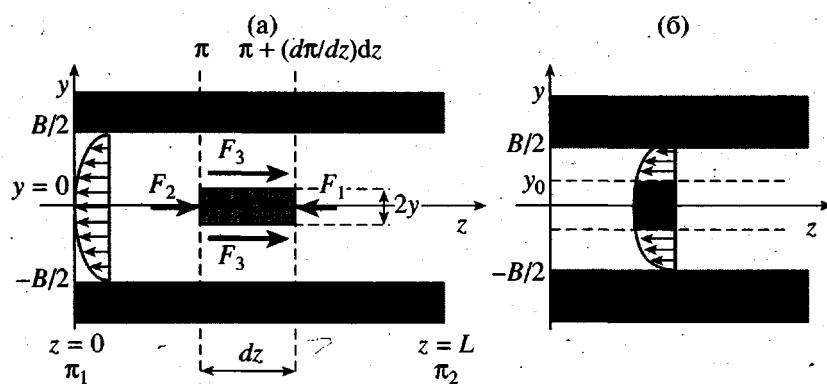


Рис. 1. Силы, действующие на элемент поверхности пленки в щелевом капилляре при ньютоновском характере течения (а) и при течении бингамовского тела (б).

dv/dz , то баланс сил действующих на элемент поверхности размером 2^*y на dz равен

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0, \quad (2)$$

где $F_1 = -2y\left(\pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right)dz\right)$ – сила, возникающая под действием перепада давления; $F_2 = 2y\pi$ – сила противодавления; $F_3 = 2\tau_{syz}dz$ – сила вязкого трения; $\frac{\partial \pi}{\partial z}$ – перепад поверхностного давления на длине dz ; τ_{syz} – поверхностное напряжение сдвига.

Для упрощения расчетов на начальном этапе влияние субфазы не учитывается, и считается, что поверхность пленки ограничена только стенками капилляра.

Поверхностное напряжение и скорость сдвига равны

$$\begin{aligned} \tau_{syz} &= y\left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) \\ \dot{\gamma}_s &= \left(\frac{\partial v_z}{\partial y}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где v_z – скорость течения в капилляре и

$$\tau_s = \eta_s \dot{\gamma}_s \quad (4)$$

С помощью соотношений (3) и (4) можно составить уравнение

$$\frac{\partial \pi}{\partial z} = \frac{\eta_s}{y} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)$$

Тогда производная скорости течения по полуширине капилляра будет

$$\frac{\partial v_z}{\partial y} = \frac{y}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) \quad (5)$$

После интегрирования по dy имеем

$$v_z = \frac{y^2}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) + C, \quad (6)$$

где C – константа интегрирования

$$\begin{aligned} v_z &= \frac{y^2}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) - \frac{B^2}{8\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) = \\ &= -\left(\frac{B}{2}\right)^2 \frac{1}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) \left[1 - \left(\frac{2y}{B}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (7)$$

Подстановка в уравнение (7) $y = 0$ дает выражение для скорости в центре капилляра

$$v_0 = -\left(\frac{B}{2}\right)^2 \frac{1}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) \quad (8)$$

На основании уравнений (7) и (8) можно получить следующее выражение:

$$v_z = v_0 \left[1 - \left(\frac{2y}{B}\right)^2\right] \quad (9)$$

После интегрирования этого уравнения по ширине капилляра имеем выражение для поверхностного расхода Q_s

$$\begin{aligned} Q_s &= 2 \int_0^{B/2} v_0 \left[1 - \left(\frac{2y}{B}\right)^2\right] dy = \\ &= -\frac{B^3}{12\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) = \frac{B^3}{12\eta_s} \left(\frac{\Delta \pi}{L}\right) \end{aligned}$$

При подстановке формул (5) и (1) в уравнение (3), при $y = B/2$, получим значение для скорости сдвига на стенке капилляра

$$\dot{\gamma}_{sw} = 6Q_s/B^2 \quad (10)$$

Подставив выражения (1) и (10) в уравнение (4), определим напряжение сдвига на стенке капилляра

$$\tau_{sw} = \frac{B \Delta \pi}{2 L} \quad (11)$$

Проведем аналогичные вычисления для систем с пределом текучести. В первом приближении рассмотрим течение без учета нелинейности – течение бингамовских жидкостей. Изобразим схематично (рис. 16) распределение скоростей поверхности пленки, протекающей через щелевой капилляр. Выделим область y_0 , в которой происходит течение без деформации монослоя. Течение в деформируемой области рассмотрим как течение ньютона ского тела. С учетом сделанных выше упрощений из баланса сил, действующих на элемент поверхности пленки, получим

$$\tau_s - S_0 = \eta_s \dot{\gamma}_s = \eta_s \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} \right),$$

где S_0 – предел текучести,

$$\begin{aligned} \frac{\tau_s - S_0}{\eta_s} &= \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \tau_s &= y \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

$$y_0 = S_0 / \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \quad (13)$$

Запишем уравнение для производной скорости течения по ширине капилляра

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_z}{\partial y} &= \frac{\tau}{\eta_s} - \frac{S_0}{\eta_s} = \frac{y}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{S_0}{\eta_s} = \\ &= \frac{y}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{y_0}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

Проведем интегрирование по ∂y

$$v_z = \frac{y^2}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{yy_0}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + C \quad (14)$$

Вычислим константу интегрирования, используя граничные условия на стенке щели, $y = B/2$ и $v_z(y=B/2) = 0$

$$C = -\frac{B^2}{8\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + \frac{By_0}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right)$$

Подставив полученную константу интегрирования в уравнение (14), проведем необходимые преобразования

$$\begin{aligned} v_z &= \frac{y^2}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{yy_0}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{B^2}{8\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + \frac{By_0}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) = \\ &= \frac{y^2}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{\left(\frac{B}{2} \right)^2}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \left[\frac{yy_0}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{\left(\frac{B}{2} \right)y_0}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \quad (15)$$

При $y = y_0$ получим выражение для скорости течения недеформированного участка (где напряжение сдвига меньше предела текучести)

$$\begin{aligned} v_{z(y=y_0)} &= -\frac{\left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right)}{2\eta_s} \left[y_0^2 - 2 \left(\frac{B}{2} \right) y_0 + \left(\frac{B}{2} \right)^2 \right] = \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right)}{2\eta_s} \left[y_0 - \left(\frac{B}{2} \right) \right]^2 \end{aligned}$$

После интегрирования по ширине капилляра выражение для поверхностного расхода

$$Q_s = 2y_0 v_{z(y=y_0)} + 2y_0 \int_{y_0}^{B/2} v_z dy, \quad (16)$$

где $2y_0 v_{z(y=y_0)}$ – поверхностный расход на недеформированном участке; $2y_0 \int_{y_0}^{B/2} v_z dy$ – поверхностный расход на деформированном участке.

Вычислим каждое слагаемое уравнения (16) отдельно

$$\begin{aligned} 2y_0 v_{z(y=y_0)} &= -\frac{2y_0}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \left[y_0 - \left(\frac{B}{2} \right) \right]^2 \\ 2y_0 \int_{y_0}^{B/2} v_z dy &= 2 \left[\frac{y^3}{6\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \Big|_{y_0}^{B/2} - \frac{yy_0}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \Big|_{y_0}^{B/2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\left(\frac{B}{2} \right)^2 y}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \Big|_{y_0}^{B/2} + \frac{\left(\frac{B}{2} \right) yy_0}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \Big|_{y_0}^{B/2} \right] = -\frac{B^3}{12\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + \\ &\quad + \frac{B^2 y_0}{2\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + \frac{2y_0^3}{3\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{By_0^2}{\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

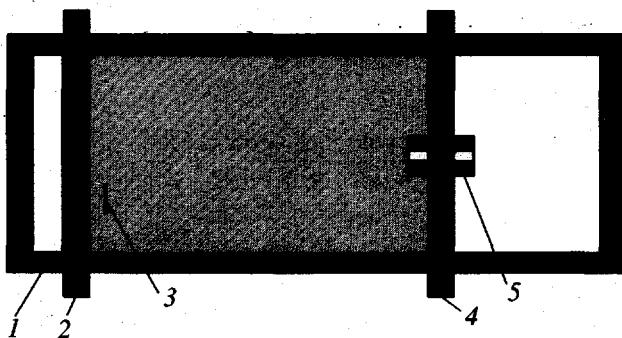


Рис. 2. Схема установки: 1 – ванна Ленгмюра, 2 – неподвижный барьер, 3 – пластина Вильгельми, 4 – подвижный барьер с капилляром, 5 – сменный капилляр.

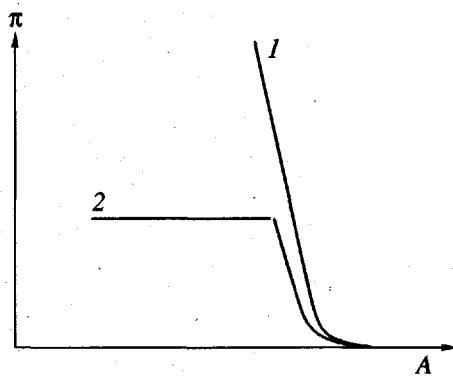


Рис. 3. Зависимости поверхностного давления от площади на одно мономерное звено (на примере декаметилгексациклического полисилоксана с диметилсилоксановой развязкой): 1 – изотерма сжатия, 2 – кривая установившегося течения.

В сумме получим выражение

$$Q_s = -\frac{y_0^3}{3\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + \frac{B^2 y_0}{4\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right) - \frac{B^3}{12\eta_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial z} \right)$$

Используя соотношение (13) и заменив $\frac{\partial \pi}{\partial z}$ на

$\frac{\Delta \pi}{L}$, получим

$$Q_s = \frac{B^3 \Delta \pi}{12 L \eta_s} - \frac{S_0^3 L^2}{3 \eta_s \Delta \pi^2} + \frac{B^2 S_0}{4 \eta_s} \quad (17)$$

В этом выражении отличие бингамовского тела от ньютоновского заключается в двух последних слагаемых.

Из формулы (17) можно определить зависимость поверхностной вязкости монослоев от поверхностного расхода.

Напряжение сдвига у стенки щели можно найти, составив баланс сил по ее поперечному сечению

$$\Delta \pi B a = (\tau_s + S_0) 2 La,$$

где a – толщина монослоя. Из этого следует, что

$$\tau_{sw} = \frac{\Delta \pi B}{2L} - S_0 \quad (18)$$

Скорость сдвига у стенки щели вычисляется, исходя из выражения (2)

$$\dot{\gamma}_s = \frac{\tau_{sw}}{\eta_s} \quad (19)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностная сдвиговая вязкость определяется при помощи ванны Ленгмюра (рис. 2). Перед измерением реологических свойств, подвижный (с капилляром) и неподвижный барьеры располагаются по краям ванны. Между ними с помощью микрошприца наносится раствор полимера в количестве, необходимым для образования между барьераами разряженного монослоя. После испарения растворителя подвижный барьер с капилляром начинают передвигать с постоянной скоростью в направлении неподвижного. Момент начала формирования сплошного монослоя фиксируется по началу резкого роста поверхностного давления. На данном этапе течение монослоя через капилляр еще не является установленнымся. При достижении установленногося течения через капилляр рост давления прекращается и оно остается постоянным (рис. 3). Это давление соответствует давлению установленногося течения, соответствующего данной длине капилляра и скорости сжатия. Такие же измерения повторяются несколько раз с капиллярами различной длины. Ширина капилляра остается постоянной. При этом подбирается такая скорость движения барьера с капилляром, при которой поверхностное давление равно давлению при первом измерении. В результате измерений со всем набором длины капилляров получаем зависимость скорости движения барьера от длины капилляра для данного значения поверхностного давления. Затем проводится аналогичная серия опытов для другого значения поверхностного давления. Другими словами, используется вискозиметр постоянного давления. При измерениях принимается, что давление за капилляром постоянно равно нулю из-за большой и постоянно увеличивающейся площади части ванны, куда происходит истечение монослоя.

Из полученных зависимостей для каждой длины капилляра строятся графики $\Delta \pi = f(v)$. Экспериментальные точки хорошо укладываются на

прямые линии. Эти прямые экстраполируются до пересечения с осями координат (рис. 4). Если линии не проходят через начало координат, а пересекают ось ординат, например, в точках $\Delta\pi_{01}$ и $\Delta\pi_{02}$, то исследуемый монослой имеет предел текучести. Подставив $\Delta\pi_0$ в выражение (13) при условии, что при $y_0 = B/2$ течения в капилляре нет и $\Delta\pi = \Delta\pi_0$, можно вычислить значение предела текучести. Далее для монослоев с ньютоновским типом течения из выражения (1), а для монослоев с пределом текучести из уравнения (16), находят значения поверхности вязкости. Поверхностный расход определяется как произведение скорости движения барьера на ширину ванны. Значения поверхности напряжения сдвига вычисляются по формулам (11) или (18), а поверхности скорости сдвига – по выражениям (10) или (19) соответственно.

ПРИМЕР ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВЯЗКОСТИ МЕЗОМОРФНОГО ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИСИЛОКСАНА

В работе использовали ленгмюровскую ванну MDT-LB5 (NT MDT, Россия). Ванна была доработана для измерений вязкости монослоев капиллярным методом. Для этого разработан и изготовлен фторопластовый барьер с пазом для установки сменных щелевых капилляров. Капилляры kleili из предметных стекол размером $(76 \times 19) \times 10^{-3}$ м и толщиной 0.8×10^{-3} м с помощью цианакрилового клея. Для исключения поправок на угол смачивания готовые капилляры обрабатывали в 1%-ном растворе диметилдихлорсилана в гексане. При измерениях был использован набор капилляров длиной $(25, 40, 50, 65$ и $76) \times 10^{-3}$ м с шириной щели 0.8×10^{-3} м.

Поверхностная изотерма для циклонейных полисилоксанов характеризуется линейным скачком давления при формировании монослоя и ступенчатым характером изотермы при дальнейшем сжатии. Ступенчатый характер изотермы, как было показано ранее [5], обусловлен образованием полислоевых пленок толщиной, кратной толщине монослоя. Измерения выполняли на декаметилгексациклолинейном полисилоксане с диметилсилоксановой развязкой

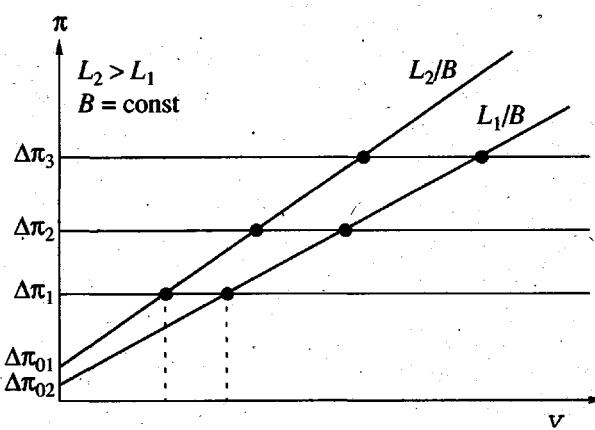
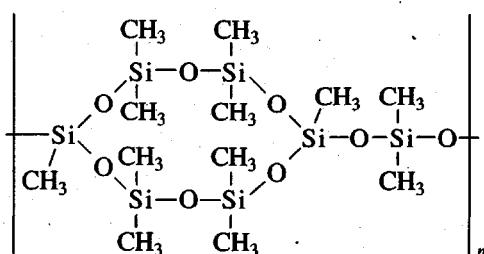


Рис. 4. Зависимости поверхности давления от скорости движения барьера для капилляров разной длины.

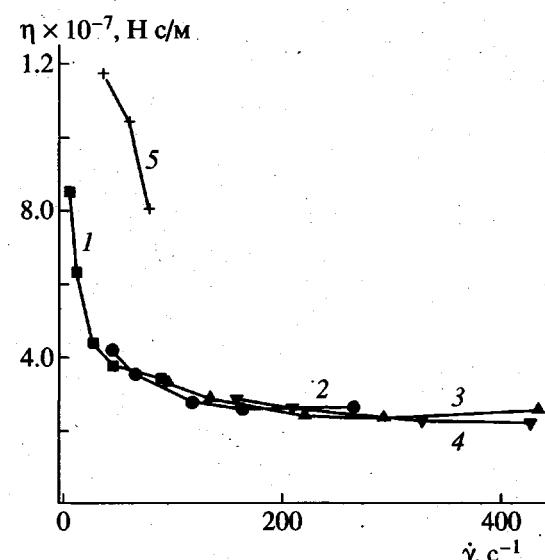


Рис. 5. Зависимости поверхности вязкости монослоев декаметилгексациклолинейного полисилоксана с диметилсилоксановой развязкой от скорости сдвига при $\Delta\pi = 2.5$ (1), 5.0 (2), 7.5 (3), 10 мН/м (4) при измерении на подъеме и при $\Delta\pi = 11.8$ мН/м (5) при измерении на плато первой ступени.

Реологические измерения, проведенные при температуре 11°C на участке формирования монослоя, показали, что этот полимер имеет тип течения, характерный для вязкопластичной жидкости с пределом текучести. Напряжение сдвига возрастает от 2.85×10^{-6} до 110×10^{-6} Н/м при увеличении скорости сдвига от нуля до 450 с^{-1} . Предел текучести равен 2.85×10^{-6} Н/м. При изменении скорости сдвига от нуля до 200 с^{-1} вязкость резко понижается с 8.5×10^{-7} до 2.5×10^{-7} Нс/м. При дальнейшем повышении скорости сдвига от 200 до 450 с^{-1} вязкость понижается незначительно (рис. 5).

Для измерения реологических свойств на участке первого плато (на этом участке происходит формирование бислоя) был использован другой принцип измерения. Схема установки такая же, как и в первом случае. Однако, поскольку давление на плато постоянно, изменяли скорость сжатия монослоя. Затем по разности площадей первых ступеней базовой без капилляра и с капилляром изотерм, получали количество вещества, которое вытекло через щель. Иными словами, использовали принцип капиллярного вискозиметра постоянных давлений. Для устранения ошибки, связанной с потерей вещества, предварительное сжатие до выхода на плато проводили с максимально возможной скоростью, а затем ее изменяли до требуемой в опыте.

Измерения показали, что характер зависимости вязкости от скорости сдвига аналогичен течению монослоя (рис. 5). Однако значения вязкости превышают соответствующие значения для монослоя в ~2 раза. Например, при температуре

11°C и изменении скорости сдвига от 30 до 80 с⁻¹ вязкость падает от 12×10^{-7} до 7.5×10^{-7} Н с/м. Предел текучести составляет 5.8×10^{-6} Н/м. В то же время, если учесть, что толщина бислоя в 2 раза больше толщины монослоя (т.е. ввести третью координату по толщине слоя) и определить значения объемных вязкостей и пределов текучести моно и бислоя, то эти характеристики совпадают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. George L., Gaines J.R. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. New York: Wiley, 1966.
2. Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. New York: Acad. Press, 1991.
3. Harkins W.D., Kirkwood J.G. // *J. Chem. Phys.* 1938. № 6. Р. 53.
4. Myers R.J., Harkins W.D. // *J. Chem. Phys.* 1937. № 5. Р. 601.
5. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.А., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.

Measurement of the Surface Shear Viscosity of Structurized Monolayers by a Slit Viscometry Technique

S. I. Belousov, D. I. Korochkin, and Yu. K. Godovsky

*State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—Determination of the surface (two-dimensional) shear viscosity of a monolayer film by the method of slit viscometry in a Langmuir bath, developed for the study of structurized fluids possessing a yield point, is considered. Application of the method is illustrated by measurements of the surface viscosity of a mesomorphic cyclolinear poly(siloxane) film.