

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. ДЕРЯГИН и Е. ПИЧУГИН

**ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ГРАНИЧНЫХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ СДУВАНИЯ.
ГРАНИЧНЫЕ ФАЗЫ**

§ 1. Есть много вопросов, разрешение которых зависит от особых свойств, приписываемых полимолекулярным граничным пленкам, находящимся в сфере влияния твердой стенки. К ним относится механизм граничной смазки и природа „маслянистости“. Неясность вопроса о свойствах граничных пленок сказывается и в том, что до сего времени нередко⁽¹⁾ игнорируют эти особые свойства, приписывая всю совокупность поверхностных явлений свойствам и действиям поверхностных монослоев. Между тем, имеется ряд и косвенных и прямых доказательств не только особых свойств⁽²⁾, но и особой, ориентированной структуры граничных слоев^(3,4).

К сожалению, прямые методы структурных исследований мало пригодны для выяснения закона спадания ориентации по мере удаления от поверхности раздела.

Наоборот, „метод сдувания“⁽⁵⁾ позволяет выяснить этот вопрос чрезвычайно точно, хотя и основываясь на косвенном показателе структурных изменений — величине вязкости.

§ 2. Поток воздуха (рис. 1) направляется через щель толщиной 0,25 мм, на одну из плоско-параллельных стенок которой наносится слой исследуемой (нелетучей) жидкости толщиной 5—10 м. Границей смачивания (изображенной в разрезе на рис. 1 точкой O) служит прямая, перпендикулярная направлению сдувания. В результате сдувания в течение времени τ первоначальный крутой профиль пленки OP' превращается в весьма пологий OP , блестящий цветами интерференции. Деформация профиля есть результат смещения отдельных элементарных слоев ее, отстоящих на расстояние h от стенки, на отрезок $P' - P$, равный абсциссе $x(h)$ точки P профиля, отсчитываемой от границы смачивания, если пренебречь абсциссой $x'(h)$ точки P' по сравнению с $x(h)$. Отсюда следует, что градиент скорости du/dh течения пленки в процессе сдувания равен $\frac{1}{\tau} \frac{dx}{dh} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{dh/dx}$. Напряжение сдвига, вызываемое действием воздушного потока, равно⁽⁵⁾: $F = \frac{H dp}{2 dx}$, где градиент давления dp/dx вдоль щели находится

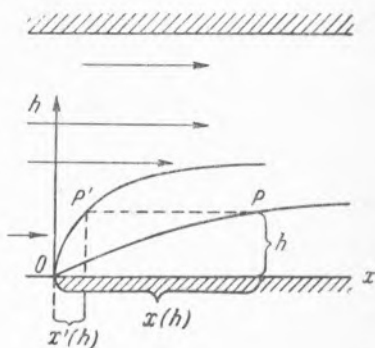


Рис. 1

посредством дифференциального манометра. Как легко показать^(5,6), «дифференциальную вязкость» можно найти из формулы:

$$\eta(h) = \frac{F}{du/dx} = \frac{H}{2} \frac{dp}{dx} \tau \frac{dh}{dx}. \quad (1)$$

Для точных измерений h в функции x после сдвигания изображение выходной щели спектроскопа проектировалось на поверхность пленки параллельно границе смачивания, при угле падения освещающих лучей 72° с угловой апертурой порядка $10'$. Падающие на пленку лучи поляризовались призмой. Входная щель спектроскопа освещалась 12-вольтовой лампочкой с питанием от свинцовых аккумуляторов.

Отраженные лучи падали на селеновый фотоэлемент, ток которого i измерялся зеркальным гальванометром ФИ. Перемещая микрометрически пластинку, можно было найти i , пропорциональное яркости отраженного света I , в функции x .

§ 3. Обычно электрический вектор колебаний лежал в плоскости падения. В этом случае из точной теории интерференции следует

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos\left(4\pi \frac{\cos r}{\lambda} nh + \Delta\right)}{1 + \rho^2 \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos\left(4\pi \frac{\cos r}{\lambda} nh + \Delta\right)}, \quad (2)$$

где i_0 и I_0 соответствуют падающему свету; λ ($= 640 \text{ м}\mu$) — длина волны; r — угол преломления в пленке; n — ее показатель преломления; Δ — скачок фазы при отражении от границы раздела металл — пленка; ρ и ρ' — френелевские коэффициенты для поверхностей раздела воздух — пленка и, соответственно, пленка — металл, равные:

$$\rho = \frac{n \cos r - \cos i}{n \cos r + \cos i},$$

$$\rho' = \text{Mod} \left| \frac{n \cos r - n' \cos r'}{n \cos r + n' \cos r'} \right|,$$

где i — угол падения; n' — комплексный показатель преломления на границе пленка — металл; r' — комплексный

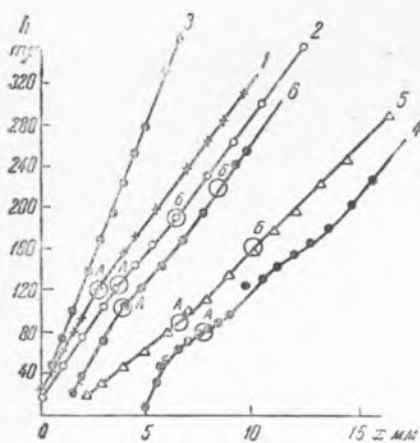


Рис. 2

угол преломления в металле.

Для того чтобы из (2), зная i , вычислить h , необходимо предварительно определить i_0 , ρ' и Δ (остальные величины, как n , λ , измеряются непосредственно, и по ним вычисляются r и ρ). Три уравнения для нахождения трех неизвестных можно написать, если выразить из (2) значения i , соответствующие интерференционным максимумам и минимумам, и, наконец, i_0 , соответствующие $h = 0$ (отражение от чистого металла), и сопоставить их с экспериментальными значениями, находимыми из фотометрической кривой $i = i(x)$. После определения параметров i_0 , ρ , ρ' и Δ , легко из (2) вычислить h для любых значений i .

§ 4. Приводим на рис. 2 профили пленок, полученных при сдвигании на стали трибутирина (1), диолефинового углерода $C_{30}H_{58}$ * (2),

* Это соединение было нам любезно предоставлено чл.-корр. АН СССР А. Д. Петровым, которому и приносим за это живейшую благодарность.

масла вазелинового, тщательно очищенного от поверхностно-активных примесей (3), масла касторового (4), масла авиационного кислотной очистки (МК) (5), масла американского авиационного зимнего (6). Мы видим, что в то время как неполярное вазелиновое масло дает пленку, профиль которой, согласно уравнению (1), указывает на отсутствие изменений вязкости по сравнению с объемным значением даже на расстоянии $\sim 10^{-6}$ см от стенки, все вещества с полярными молекулами в своем составе обнаруживают изменение вязкости в

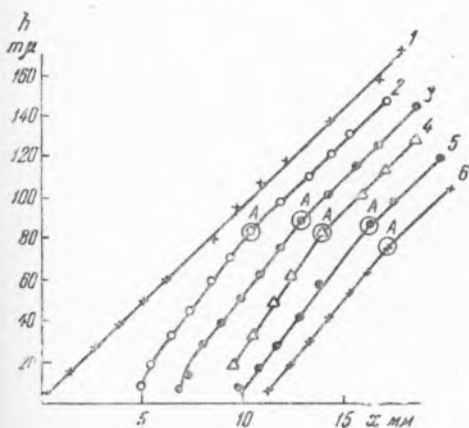


Рис. 3. Профили пленок на стали: 1 — масло вазелиновое; 2, 3, 4 — то же + стеариновая кислота, соотв. 0,01; 0,05 и 0,1%; 5, 6 — то же + олеиновая кислота, соотв. 1 и 0,1%

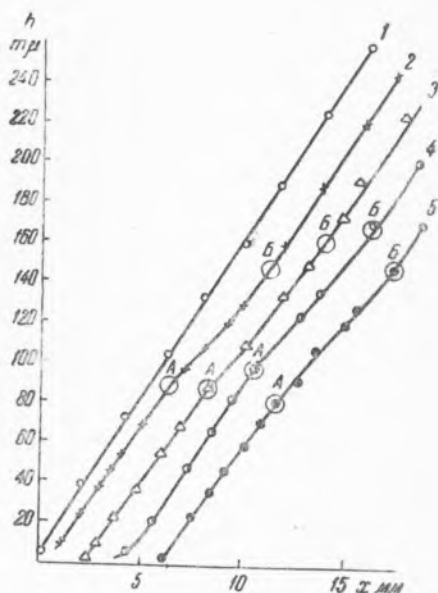


Рис. 4. Профили пленок на стали: 1 — масло вазелиновое; 2 — 5 — то же + диэтилсебацат, соотв. 0,001, 0,01, 0,1 и 1%

пристенном слое. При этом замечательно, что в случае трибутирина в этом слое η постоянно и на некотором расстоянии h_c от стенки скачком переходит в объемное значение η_0 . $C_{30}H_{58}$ дает картину, указывающую на два резко отграниченных слоя, один толщиной h_c с вязкостью $\eta_c > \eta_0$, и другой слой — с вязкостью $\eta_d < \eta_0$. На расстоянии h_d от стенки этот слой скачком переходит в объемный слой с нормальной вязкостью. Близкую, хотя и менее четкую картину дают американское зимнее авиационное масло и МК, из которых последнее, наоборот, имеет $\eta_c < \eta_0 > \eta_d$.

Особенно сложен закон изменения вязкости с расстоянием от стенки для касторового масла.

Для выяснения причин граничной вязкости были исследованы растворы поверхностно-активных добавок в вазелиновом масле (см. рис. 3 и 4). Мы видим, что жирные кислоты, будучи прибавлены к вазелиновому маслу, вызывают появление граничной фазы толщины $h_c \approx 10^{-5}$ см с повышенной вязкостью η_c . В случае растворов диэтилсебацата мы имеем, повидимому, две граничные фазы, из которых первая, пристенная, имеет η_c не на много меньше, а вторая фаза — значительно меньше η_0 . В большинстве случаев вязкость граничных слоев характеризуется одной или двумя парами параметров $\omega_c = \eta_c/\eta_0$, h_c ; $\omega_d = \eta_d/\eta_0$, h_d , приведенных в табл. 1. Замечательно, что в присутствии диэтилсебацата, углеродная цепь которого с обоих концов

Таблица 1

Вещество	η_c / η_0	h_c , мк	η_d / η_0	h_d , мк
Чистое вазелиновое масло	1,00	—	—	—
То же + 0,01% стеариновая к-та	1,43	80	—	—
" 0,05% " "	1,34	90	—	—
" 0,10% " "	1,57	95	—	—
" 0,1% олеиновая к-та	1,09	80	—	—
" 1% " "	1,22	85	—	—
" 0,001% диэтилсебацината	0,96	90	0,62	150
" 0,01% " "	0,90	90	0,87	160
" 0,1% " "	0,94	90	0,63	150
" 1% " "	0,90	90	0,68	150
Диолефиновый углеводород $C_{30}H_{58}$	1,13	120	0,85	190
Трибутирин	1,33	120	—	—
Касторовое масло	4,00	60	0,90	200
Авиационное масло (отечественное)	0,72	90	1,14	160
То же импортное	1,19	100	0,86	210

заканчивается эфирными группами и адсорбируется на стали из вазелинового масла в лежащем положении⁽⁷⁾, $\eta_d < \eta_0$.

Так как в некоторых случаях пониженная или повышенная граничная вязкость наблюдаются при весьма малых (10^{-3} %) концентрациях, то приписать изменение вязкости в граничном слое непосредственно отклонениям концентрации растворенных молекул в нем от объемной невозможно. Трудно поэтому объяснить этот эффект иначе, чем влиянием адсорбционного монослоя на ориентацию* и, следовательно, вязкость прилегающих полислоев.

Несомненно, что количественная трактовка связи ориентации молекул и вязкости требует развития, однако для частного случая ориентации молекул в потоке она была намечена⁽⁸⁾ и привела к выводу о понижении вязкости в этом случае. Поэтому допущение, что при иной ориентации вязкость может возрасти, нельзя считать чрезмерно смелым.

Центральный институт авиационного моторостроения
и Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, пер. с 3-го англ. изд., М.—Л., 1947. ² Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОХН, в. 5, 1119 (1937); Acta Physicochim. URSS, **10**, 25 (1939); **10**, 153 (1939). ³ С. Murison, Phil. Mag., **17**, 201 (1934); G. L. Clark, R. R. Sterrett and V. H. Lincoln, Ind. Eng. Chem., **28**, 1318 (1936). ⁴ O. Beek, J. W. Givens and A. E. Smith, Proc. Roy. Soc., **177**, 80 (1940). ⁵ Б. Дерягин, Г. Страховский и Д. Малышева, ЖЭТФ, **16**, 171 (1946); Acta Physicochim. URSS, **19**, 541 (1944). ⁶ Б. Дерягин и Е. Пичугин, Тр. 2-й Всес. конф. по трению и износу в машинах, **1**, 103, изд. АН СССР, М.—Л., 1947. ⁷ Б. Дерягин и М. Смолянский, ДАН, **54**, 137 (1946); Тр. 2-й Всес. конф. по трению и износу в машинах, **1**, 149, 1947. ⁸ A. Bondi, J. Appl. Phys., **16**, 539 (1945). ⁹ Б. Дерягин, Минеральное сырье, **9**, 33 (1934).

* Подобное представление было впервые высказано в 1934 г. (9).