Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и В. В. КАРАСЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО КИНЕТИКЕ УТОНЬШЕНИЯ ИХ СМАЧИВАЮЩИХ СЛОЕВ В ПРОЦЕССЕ СДУВАНИЯ

Ранее был описан ([1], [2]) «метод сдувания» для измерения вязкости слоев жидкостей, пограничных с поверхностью твердого тела, основанный на определении вблизи границы смачивания профиля пленки, получаемого после ее сдувания в течение некоторого времени. Однако этот метод требует достаточной устойчивости во времени исследуемых смачивающих пленок.

В настоящей работе описывается видоизменение метода сдувания, пригодное для пленок значительно менее устойчивых и основанное на наблюдении утоньшения в процессе сдувания определенного участка смачивающей пленки.

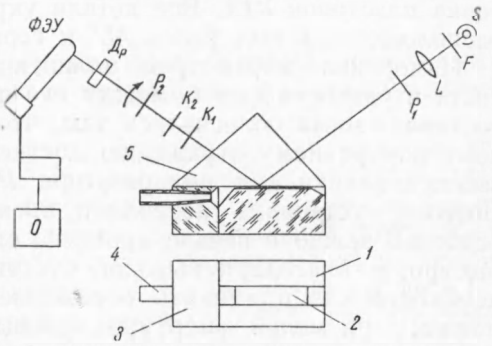


Рис. 1

Примененный прибор (см. рис. 1), в отличие от описанного ранее ([1], [2]), был изготовлен из стеклянных блоков *1*, *2* и *3*, помещавшихся на стеклянной пластине и стягивавшихся винтами. В канал в блоке *3* вставлена трубочка *4* для подводки газа. Накладывающаяся на прибор сверху призма полного внутреннего отражения *5* и блок *2* (вкладыш) образуют плоско-параллельный канал, в котором производится сдувание.

На очищенную в тлеющем разряде поверхность ([3]) призмы наносится слой изучаемой жидкости, выравниваемый стеклянной палочкой так, чтобы получить прямолинейную границу смачивания. После получасового остывания призма ставится в прибор и производится сдувание потоком азота из баллона.

Если по оси абсцисс откладывать расстояние x от места наблюдения до границы смачивания, деленное на время τ, прошедшее от начала сдувания до момента измерения толщины пленки $y = y(\tau)$, а по оси ординат y, то полученная кривая изобразит профиль скоростей вблизи стенки, поскольку скорость $u(y)$ равна x/τ. Отсюда вязкость η в функции y определяется по формуле

$$\eta = \frac{H}{2}\,\frac{\Delta p}{\Delta l}\,\frac{dy}{du},$$

где H — толщина зазора, Δp — перепад давления вдоль сдувающего потока на расстоянии Δl.

Для измерения толщин пленок был усовершенствован модуляционный метод анализа поляризованного света, разработанный ранее ([2]).

Установка состоит из горизонтальной щели, освещаемой питаемой от городской сети кварцевой лампой S со светофильтром F и фокусируемой при помощи фотообъектива L на объект, т. е. на основание призмы с нанесенной пленкой. После объектива свет проходит через поляризатор (иодхининовый поляроид) P_1 в отсчетном лимбе и после отражения от объекта — через две пластинки четверть волны K_1 и K_2, первая (слюдяная) из которых ориентирована главными направлениями под углом 45° к плоскости падения, вторая составлена из двух кусков слюды, соответствующим образом ориентированных ([4]), и находится в отсчетном лимбе. Далее луч света, проходя вращающийся (с частотой $\approx 0{,}5$ гц) поляроид P_2, падает на катод фотоэлектронного умножителя ФЭУ, перед которым поставлен декогерентор D_P ([2]) с целью компенсации зависимости чувствительности фотокатода к направлению поляризации падающего света ([5]); для установки декогерентора на катод направлялся слабый пучок «естественного» света, модулированного вращающимся поляроидом. Поворачивая декогерентор, добиваются исчезновения модуляции. Фотоэлектронный умножитель присоединен к стандартному катодному осциллографу O через усилитель, настроенный на частоту 100 пер/сек. Перед началом работы производится определение нулевых положений поляризатора и установка пластинок $\lambda/4$. Все детали укреплены на оптических скамьях, расположенных под углом 45° к горизонту.

Измерения параметров эллиптической поляризации отраженного света и разности фаз Δ между его параллельной и перпендикулярной составляющими облегчались тем, что их уравнивание благодаря полному внутреннему отражению достигается при любой толщине смачивающей пленки при поляризаторе P_1, закрепленном в азимуте 45°. Поэтому установка позволяет производить измерения быстро, что особенно важно в начале процесса сдувания, когда толщина меняется быстро, и благодаря высокой чувствительности, точно, несмотря на необходимость применять отражение от узко ограниченного участка пленки при малой апертуре освещающего пучка и, следовательно, работать с малыми потоками света.

Для определения азимута поляризации отраженный луч после пластинки $\lambda/4$ K_1, стоящей в азимуте 45°, пропускается через вторую пластинку $\lambda/4$ K_2; при ориентации ее главных направлений под углом 45° к плоскости поляризации падающего на нее луча получаем свет, поляризованный по кругу, не модулирующийся вращающимся поляроидом P_2, что приводит к следующей процедуре измерений. Сила света кварцевой лампы и фототок совершают колебания с частотой 100 пер/сек, амплитуда которых пропорциональна длине видимой на экране осциллографа светящейся прямой. При вращении поляризатора в общем случае вследствие модуляции светового потока наблюдаются колебания длины этой прямой. Поворачивая пластинку $\lambda/4$ K_2, добиваются прекращения этих колебаний и отсчитывают соответствующий азимут, по которому определяется Δ.

Расчет толщин производится по выведенным ранее ([6]) формулам, позволяющим, задавая различные значения толщины пленки h, построить график зависимости Δ от h, по которому, обратно, измерив Δ, находим h.

Прежде всего было испытано вазелиновое масло, очищенное платиновым катализатором по способу С. Ю. Еловича, и растворы в нем стеариновой кислоты и цетилового спирта (см. рис. 2). Для чистого вазелинового масла мы получили (кривая *1*) строго прямолинейный профиль скоростей, как и ранее ([1], [2]). Для раствора с концентрацией стеариновой кислоты 0,000021% (кривая *2*) профиль скоростей остается в общем прямолинейным, однако на нем при толщинах меньше, чем 0,1—0,2 μ, начинают намечаться ступеньки (толщина которых не вос-

производится), что можно объяснить скольжением между соседними слоями молекул. При концентрации 0,00054% (кривая *3*) скольжение усиливается и профиль выглядит ступенчатым (толщина ступенек также не воспроизводится). Получить профиль скоростей для концентраций более 0,001% не удалось, так как пленка распадалась на мелкие капли.

Подобные же результаты были получены для растворов цетилового спирта с концентрациями 0,000035 и 0,000019% в вазелиновом масле. Здесь также наблюдаются пачки скольжения, хотя картина несколько осложняется частичным распадом пленки.

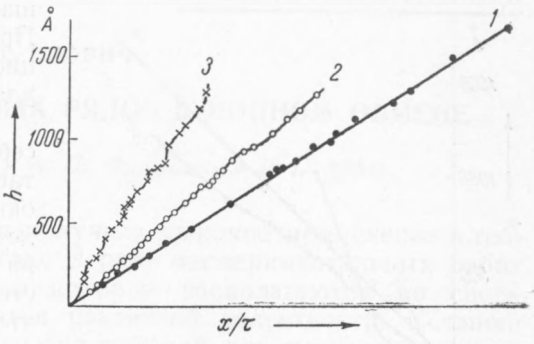


Рис. 2

Все эти явления неустойчивости смачивающих пленок и образование пачек скольжения нам представляется возможным объяснить только допуская, что адсорбционный слой каким-то механизмом способен вызывать образование в граничных слоях растворителя особой ориентированной структуры, подобной структуре жидких кристаллов. Однако однозначный выбор между различными схемами, возможными в рамках этой общей концепции при ее детализации, в настоящее время сделать еще трудно.

В качестве схемы, могущей объяснить качественно наблюдаемые явления, можно принять следующую. При весьма малых концентрациях растворенных полярных молекул в адсорбционном слое, как следует из работы Г. И. Измайловой ([7]), наблюдается горизонтальная ориентация, обусловливающая, как можно предположить, горизонтальную же ориентацию прилегающих молекул (растворителя) в слое толщиной до 0,1—0,2 μ. С ростом объемной концентрации (выше 0, 0005% для стеариновой кислоты) ориентация монослоя должна перестроиться на вертикальную. Можно допустить, что аналогично каким-то образом должна измениться и структура граничного слоя.

В области концентраций, в которой совершается эта перестройка структуры, первоначальная «квази-нематическая структура» должна сделаться неустойчивой, и в граничной пленке должны образоваться области новой структуры. Течение под влиянием сдувающего воздушного потока не только «проявляет» и делает наблюдаемой возникающую неоднородность структуры по ступенчатому профилю пленки, но, возможно, и стимулирует структурные изменения в отдельных областях, поскольку течение с определенным градиентом скорости влияет на ориентацию удлиненных молекул ([8]).

Не считая эту схему окончательной, мы во всяком случае, считаем несомненным, что изменение гладкой формы профиля сдуваемой пленки на микрошероховатую на расстояниях от твердой стенки меньше 0,1—0,2 μ невозможно объяснить на основе представлений о нормальном, изотропном и бесструктурном состоянии пристенных слоев жидкости.

При еще бо́льших концентрациях жирной кислоты или спирта формирование вертикальной ориентации в адсорбционном монослое в граничной пленке должно завершаться. При этом наиболее слабой плоскостью в образовавшейся сложной структуре будет плоскость метильных групп адсорбированных молекул, обладающая слабой адгезией к пограничным слоям раствора, в результате чего появляется неполное смачивание, препятствующее изучению при этих концентрациях профиля

скоростей и обнаруживанию возможных других, «менее слабых» плоскостей скольжения.

Далее были испытаны растворы в вазелиновом масле себациново-амилового эфира, обладающего симметричными молекулами с концентрациями $C = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\%$ (см. рис. 3, кривая *1*) и $C = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\%$ (рис. 3, кривая *2*). Как видно на кривой *2* в этом случае также наблюдается образование плоскостей скольжения. Следует отметить, что при этих опытах явление также осложняется частичным распадом пленки, что ухудшает воспроизводимость результатов. Произвести сдувание с концентрацией свыше $6 \cdot 10^{-3}\%$ обычно не удается из-за распада пленки *.

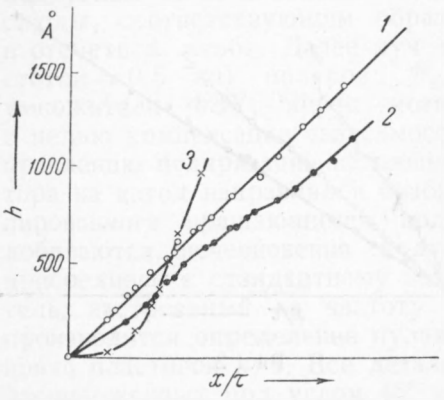


Рис. 3

Было, однако, обнаружено, что себациново-амиловый эфир приобретает смачивающую способность, окисляясь при освещении ультрафиолетовыми лучами, и, будучи испытан на «сдувания», дает профиль скоростей со ступенькой. Это показывает, что около стенки образуется «граничная фаза» с вязкостью больше объемной.

Был также испытан неполностью гидрированный бензонтрон ** (рис. 3, кривая *3*). В этом случае при приближении к стенке вязкость падает. Это можно объяснить горизонтальной ориентацией под влиянием стенки бензольных колец, входящих в молекулу бензонтрона, что облегчает их взаимное скольжение.

Из приведенных данных видно, что твердая стенка способна вызывать изменение вязкости прилегающих слоев жидкостей за счет той или иной ориентации молекул растворителя. Отсюда следует принципиальный вывод, что ориентирующее действие твердой подкладки может распространяться на большие расстояния, порядка 10^{-5} см ***.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Дерягин, Г. М. Страховский, Д. С. Малышева, ЖЭТФ, **16**, 171 (1946); Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, К. С. Крым, ЖЭТФ, **16**, 179 (1946); Б. В. Дерягин, Г. М. Страховский, Д. С. Малышева, Acta Physicochim., **19**, 541 (1944); Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, К. С. Крым, Acta Physicochim., **20**, 35 (1945); Б. В. Дерягин, Е. Ф. Пичугин, Тр. II Всесюзн. конфер. по трению и износу в машинах, Изд. АН СССР, М.—Л., **1**, 1947, стр. 103; Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, ст. в сборн. Исследования в области высокомолекул. соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 223; Б. В. Дерягин, В. В. Карасев и З. М. Зорин, Тр. совещ. по жидкому состоянию, Киев, 1954; В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, Колл. журн., **15**, 365 (1953). [2] В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, ДАН, **62**, 762 (1948); Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, вып. 1, 53 (1950). [3] В. В. Карасев, Г. И. Измайлова, ЖТФ, **24**, 871 (1954). [4] Tuzi, Oozima, Sci. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res., **36**, 904 (1939). [5] В. В. Карасев, Авт. свид. № 91510. [6] А. А. Власов, Просветление оптики под ред. И. В. Гребенщикова, М.—Л., 1946, § 2, стр. 37; Б. В. Дерягин, В. И. Гольданский, В. В. Карасев, ДАН, **57**, 697 (1947). [7] Г. И. Измайлова, Б. В. Дерягин, ДАН, **87**, 85 (1950). [8] A. Bandi, J. Appl. Phys., **16**, No. 9, 539 (1945). [9] Б. В. Дерягин, Минер. сырье, № 2, 33 (1934).

* В этом случае с повышением заполнения адсорбционного слоя меняется не ориентация всей молекулы (остающаяся горизонтальной), но только боковых эфирных цепей, принимающих стоячее положение. В основном влияние адсорбционного монослоя на прилегающие слои растворителя, включая явление неполного смачивания, аналогично рассмотренному для случая стеариновой кислоты.

** Представлен чл.-корр. АН СССР А. Д. Петровым, за что приносим ему искреннюю благодарность.

*** Это положение впервые было высказано в 1934 г. ([9]).