

УДК 54.07

ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ НОВОЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

© 2019 г. В. Г. Куличихин¹, А. Я. Малкин^{1, *}, Э. И. Френкин¹, **А. В. Семаков¹**

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 10.06.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 20.06.2019 г.

Выполнены измерения вязкоупругих свойств (частотных зависимостей компонентов двумерного комплексного динамического модуля) межфазных слоев, формируемых растворами полимеров на поверхности жидкостей, с помощью разработанного нового прибора. Принцип действия прибора основан на использовании ванны Ленгмюра и новой малоинерционной системы прецизионного измерения усилий в плоскости поверхности при значениях числа Буссинеска меньше 10. Приведены примеры, иллюстрирующие возможности прибора: измерение дилатационного динамического модуля упругости, параметров кинетики растекания растворов полимеров по межфазной поверхности, измерение модуля в циклах сжатие–растяжение для слоев растворов полимеров различной концентрации на поверхности растворителя.

DOI: 10.1134/S0023291219060090

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Измерение реологических характеристик поверхности входит в арсенал основных экспериментальных методов коллоидной химии и физики жидких поверхностей. На протяжении многих лет исследований в этой области было предложено большое число различных измерительных схем, рассмотренных в обзоре [1]. При этом следует иметь в виду, что под термином свойства “поверхности” в действительности подразумеваются свойства некоторого очень тонкого приповерхностного слоя конечной толщины [2]. В фундаментальном обзоре [3] вязкость, равно как и вязкоупругие характеристики поверхностного слоя, определяли как некоторые интегралы корреляционных функций, вычисляемые по обоим направлениям от межфазной границы. С этим обстоятельством — неопределенностью оценки поверхностного слоя — связаны трудности измерений и неоднозначность результатов разных авторов при определении реологических свойств поверхности.

Наиболее успешным в этом отношении является измерение равновесной характеристики поверхности — поверхностного натяжения. Измерения этой величины, выполненные различными методами, дают согласующиеся результаты, так что соответствующие данные вошли в справоч-

ную литературу и стали одной из фундаментальных характеристик свойств жидкости.

Сложнее обстоит дело с измерением вязкоупругих свойств поверхности, так как комплексный модуль G^* зависит от частоты колебаний ω , а также может зависеть от их амплитуды, поскольку можно ожидать нелинейности вязкоупругого поведения, тем более, что наблюдаемое поведение образца зависит от того, какова динамика среды вблизи колеблющейся поверхности. Современное понимание реологического поведения межфазных слоев во взаимосвязи с их структурой, и существующие подходы к их исследованию описаны в обзорах [4–6].

В настоящее время используют два способа деформации поверхностного слоя: сдвиг и периодическое сжатие–растяжение (дилатация). При исследовании сдвиговой деформации поверхности наиболее часто используют дисковые (disk–disk), кольцевые (ring), ножевые (knife–edge) и биконусные (bicone) измерительные системы [1, 7, 8]. Использование этих систем для измерения вязкости (2D-вязкости), η_s , и вязкоупругих свойств поверхности связано с необходимостью учета вклада течения не только в поверхностном слое, но и в прилегающем к нему деформируемом объеме с вязкостью η_b [9]. Относительная роль объемных и поверхностных сил в сопротивлении сдвигу (т.е.

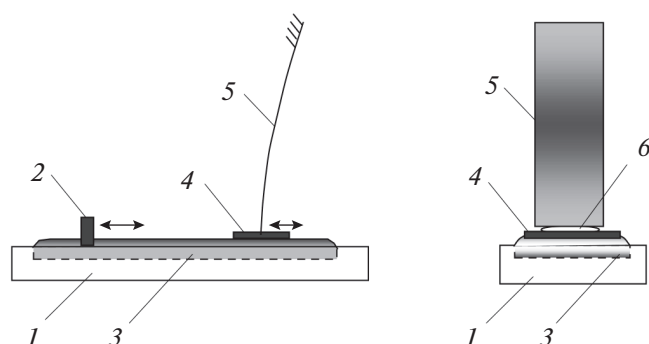


Рис. 1. Принципиальная кинематическая схема поверхностного дилатационного реометра: 1 – ванна, 2 – подвижный барьер, 3 – жидкость, 4 – “плотик”, 5 – упругая консоль, 6 – адгезив.

их вкладов в измеряемую величину (кажущейся вязкости) выражается критерием Буссинеска, B_0 , в который входит некий характерный линейный размер l :

$$B_0 = \eta_s / l \eta_b. \quad (1)$$

Измерения корректны, если $B_0 \gg 1$. Тогда поверхностное сопротивление доминирует над объемным течением и последним можно пренебречь. Это требование, однако, в измерительных схемах указанных типов выполняется с трудом, и роль объемных течений оказывается значительной. Это же относится к любым иным измерениям двумерных реологических параметров, для которых выражение (1) остается справедливым с заменой вязкости на иной регистрируемый параметр.

В дилатационных измерениях любых характеристик в режиме колебаний важный вклад в измерение силы дает инерция колеблющегося элемента (и это очень существенное обстоятельство). Этот вклад, как правило, весьма велик по сравнению с величиной вязкоупругого сопротивления исследуемого объекта. И даже при очень высокой чувствительности примененного датчика ошибка измерений может оказаться неприемлемо большой.

Недопустимый вклад инерционного фактора был исключен в схеме, в которой в качестве колеблющегося элемента была использована лежащая на поверхности жидкости магнитная игла, колебания которой возбуждаются внешним магнитным полем [10–13]. Эта схема была реализована в коммерческом варианте реометра [14]. Такая схема измерений сдвиговых 2D-характеристик выглядит привлекательной. Однако очевидно, что поля деформаций при использовании указанных выше ротационных реометров и колеблющейся иглы существенно различаются, так что трудно ожидать количественного согласия результатов измерений. Такое сопоставление поверхностных

характеристик межфазного слоя, полученных при различных схемах измерений, было осуществлено в [15]. Тем не менее, любые 2D-измерения носят, скорее, качественный характер, нежели могут претендовать на получение объективных количественных оценок свойств поверхности.

Если говорить о дилатационных схемах измерений, то здесь естественно обратиться к классической ванне Ленгмюра, в которой осуществляется сжатие поверхности. Однако для регистрации возникающих при деформации поверхностного слоя переменных усилий вряд ли подходит стандартный измерительный элемент двумерного давления – пластинка Вильгельми, которая дает вполне адекватные результаты для равновесных (или близких к ним) состояний жидкости и поверхностного слоя. Известны попытки использования этого метода для динамических измерений путем реализации не только поступательного движения барьеров в ванне Ленгмюра, но и их осцилляций [16]. Однако этот подход ограничен низкими частотами из-за возрастающего с увеличением частоты нежелательного вклада капиллярно-гравитационных волн, генерируемых в ванне осциллирующими барьерами. Различные нестационарные измерительные схемы с регулируемым режимом деформирования описаны в работах [17, 18].

Исходя из анализа существующего положения дел и имеющихся ограничений, была поставлена данная работа. Ее основной целью было расширить принципиальные возможности ванны Ленгмюра, решая следующие технические задачи: разработку нового силоизмерительного датчика и спроектированной для него деформационно-измерительной системы и реализацию принципов механической фурье-спектроскопии применительно к поверхностной реометрии.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПОВЕРХНОСТНОГО РЕОМЕТРА

Как и в ряде других поверхностных реометров, базисом конструкции прибора являлась ванна Ленгмюра (1) с одним подвижным барьером (2), как показано на принципиальной схеме (рис. 1). В качестве измерителя силы, действующей вдоль границы раздела воздух–жидкость (3) была использована комбинация плавающего “плотика” (4) и упругой консоли (5), связанной с индуктивным датчиком (5) и соединенной с плотиком каплей адгезива (6). Плотик самоцентрируется относительно стенок ванны силами поверхностного натяжения так, что между его краями и стенками ванны образуются одинаковые зазоры, представляющие собой два плоских капилляра известных размеров.

Если рассматривать поверхность раздела как упругую (или вязкоупругую) пленку, то деформи-

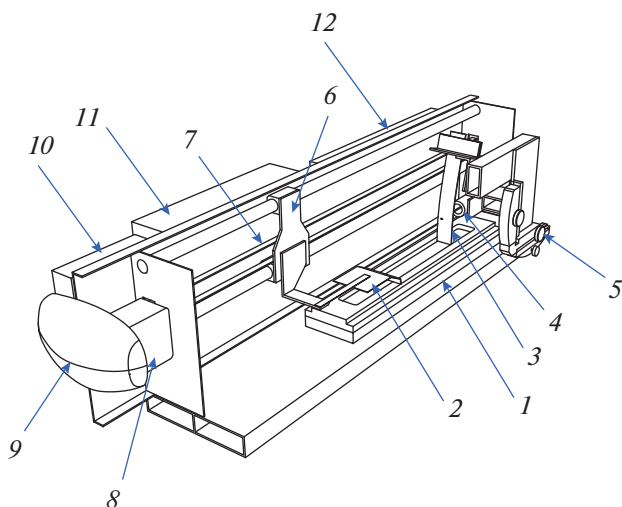


Рис. 2. Поверхностный дилатационный реометр.

рование такой пленки с помощью подвижного барьера (например, ее сжатие–растяжение) приведет к соответствующему перемещению плотика. Поскольку плотик соединен с нижним краем плоской пружины известной жесткости, а ее верхняя часть стационарно закреплена на консоли прибора, то изгиб пружины в результате движения поверхностного слоя позволяет измерить усилие, приходящееся на единицу длины передней кромки “плотика”, а зная толщину поверхностного слоя, рассчитать двумерное давление.

Таким образом, в данном приборе пластинка Вильгельми, используемая в стандартной ванне Ленгмюра, заменена специальным устройством измерения тангенциальной силы, регистрирующим поверхностные напряжения.

В разработанном приборе существенно изменены форма и габариты ванны (размеры макета прибора составляют 5 × 20 × 200 мм). На рис. 2 приведена его полная схема со всеми основными элементами.

На основании металлической рамы расположена фторопластовая ванночка 1. Поверхность жидкости, налитой в ванночку, деформируется подвижным барьером 2. Барьер, скользящий по краям ванночки, приводится в движение шаговым двигателем 8 с помощью ремня 7 и каретки 6, скользящей по двум цилиндрическим направляющим. Шаговый двигатель управляется микроконтроллером 10. Питание контроллера и двигателя осуществляется от источника питания 11. Перемещение барьера измеряется датчиком 9, в качестве которого используется оптический сенсор лазерной “мыши”. Упругий элемент силоизмерителя 3 представляет собой консоль в виде полоски фольги фосфористой бронзы, закрепленной одним концом на балке, положение которой

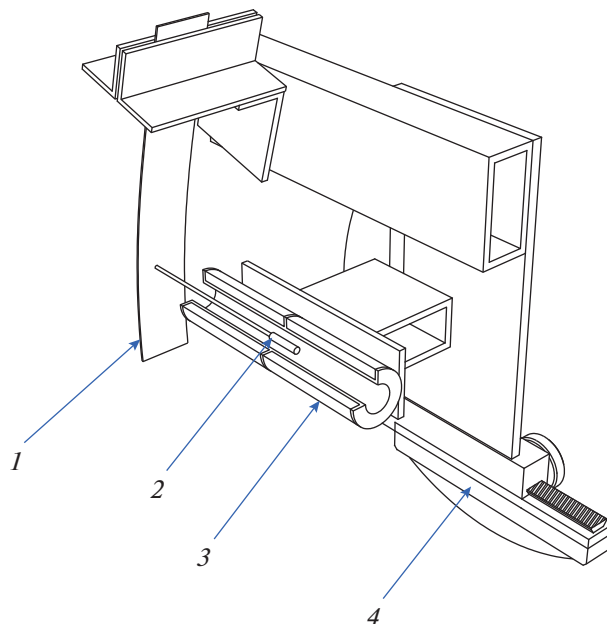


Рис. 3. Силоизмеритель и индукционный датчик перемещений: 1 – упругая пластинка силоизмерителя, 2 – ферромагнитный сердечник, 3 – катушка датчика, 4 – горизонтальная подвижная система.

и, соответственно, свободного конца пластинки с плотиком относительно ванночки задается с помощью двухкоординатной установочной системы. Индукционный датчик силоизмерителя 4 и микропроцессорный модуль датчика 12 крепятся на раме прибора.

Особенности конструкции датчика измерения силы показаны на рис. 3. К упругой пластинке 1 припаян медный стержень, на конце которого расположен ферромагнитный сердечник 2 индукционного датчика перемещений 3. Показано также крепление упругой пластинки в специальном держателе, обеспечивающем необходимое угловое положение. Сигнал с датчика обрабатывается микропроцессором, показанным на рис. 2. Этот сигнал совместно с сигналом с шагового двигателя, контролирующего перемещение барьера, по USB-интерфейсу передаются в компьютер для дальнейшей обработки.

Как было отмечено выше, движение барьера осуществляется шаговым двигателем. Для задания прецизионных перемещений барьера применяется микрошаговый режим управления двигателем. Для этого в приборе использован специальный микроконтроллер SMSD-1.5 [19]. Микрошаговый режим в контроллере реализован аппаратно, т.е. режимы деления шага на 2, 4, 8 и 16 (и, соответственно, скорость движения) можно изменять на ходу специальными микропереключателями. Микропроцессорный контроллер позволяет позиционировать положение барьера с точностью до 10 мкм

и задавать скорость движения барьера в широком диапазоне: практически от нуля до полуметра в секунду. С его помощью можно программировать движение с ускорением, создавать необходимые временные задержки и задавать периодические режимы деформирования.

Такой микропроцессорный датчик был специально разработан для данного поверхностного реометра с тем, чтобы осуществить фурье-анализ создаваемых деформаций и силового отклика на них. Это позволяет возбуждать деформацию барьера набором частот (частотным шумом) с последующим фурье-преобразованием в частотные зависимости комплексного динамического модуля и тем самым оценивать вязкоупругие свойства образца на нескольких частотах [20–22]. Как было показано в ряде работ, использование фурье-анализа измеряемых параметров представляет особый интерес тогда, когда оказывается необходимым измерять нелинейные вязкоупругие характеристики межфазных слоев [6, 15, 23, 24]. Программа, написанная в среде LabView [25], реализует приборный интерфейс реометра, методы обработки сигналов с датчиков перемещения барьера и силоизмерителя и способы отображения конечной информации. На монитор выводятся фигуры Лиссажу, частотные зависимости усилия и значения параметров основной гармоники.

Таким образом, в поверхностном дилатационном реометре реализованы современные способы задания параметров перемещения барьера и измерения поверхностного давления, основанные на использовании микропроцессорной техники и приборных интерфейсов. Проведенные испытания систем макета прибора показали, что подвижный барьер прибора, обеспечивающий сжатие и растяжение межфазной поверхности позволяет достичь его позиционирования с точностью до 10 мкм, регулируемую скорость движения от 0 до 0.5 м/с и периодический колебательный режим движения. В реализованном макете прибора критерий Буссинеска $B_0 > 10$.

Оценки чувствительности и возможных пределов измерений показали, что в разработанном макете удалось достичь следующих показателей:

- регистрируемое поверхностное давление до уровня порядка 100 мН/м с точностью не хуже 0.01%,

- регистрируемые относительные деформации в диапазоне от 0.01 (1%) до 0.8 (80%) с точностью не хуже 0.001 (0.1%).

Это позволило осуществлять измерения комплексного дилатационного поверхностного модуля упругости и его действительной и мнимой компонент в диапазоне от 0.01 до 100 мН/м с точностью порядка 1 мН/м, т.е. не хуже 0.001 (10% на нижнем пределе измерений) при кратковременных измерениях (до 10 мин) и на порядок меньшей

точностью из-за дрейфа и посторонних шумов при долговременных (не менее 1 ч) измерениях. Эксперименты проводили при гармонических колебаниях в диапазоне частот до 10 с^{-1} .

Для оценки работоспособности прибора были измерены действительная и мнимая компоненты дилатационного модуля упругости воды, использованной как референтная среда. Деформация слоя осуществлялась путем циклического сжатия–растяжения с постоянной скоростью и относительной амплитудой 10%. График скорости представляет собой прямоугольный сигнал, а график деформации – пилообразный треугольный. Методом фурье-анализа рассчитывали амплитуды деформации и напряжений на основной гармонике колебаний.

Результаты дали постоянное значение вязкости для всех частот, совпадающее с литературными данными с ошибкой не больше 2%. При этом упругость не наблюдали (при условии отсутствия в воде микропузырьков воздуха).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки результатов измерений комплексного дилатационного модуля упругости $D^* = D' + iD''$ были измерены его компоненты при растекании водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО) по поверхности воды. Методика исследований кинетики растекания растворов ПЭО и типичные результаты описаны в нашей работе [11]. Основным из них является формирование стабильного пятна раствора полимера на поверхности растворителя вследствие высокой поверхностной энергии двумерного слоя. Это позволяет провести реологические испытания такого слоя, причем в процессе его формирования. Еще одним достоинством разработанного прибора является возможность следить за кинетикой выхода поверхностных реологических характеристик на равновесные значения. На рис. 4 приведены данные об эволюции вязкоупругих свойств в процессе формирования адсорбционного слоя раствора ПЭО. Для примера взяты два раствора полимера с различной молекулярной массой (ММ) и разной концентрацией раствора в капле перед растеканием: 5%-ный водный раствор ПЭО с ММ = 40 кг/моль и 0.05%-ный раствор ПЭО с ММ = 3000 кг/моль. Кинетические зависимости действительной D' и мнимой D'' компонент комплексного модуля на рис. 4 отражают результаты двух независимых экспериментов.

Как было показано ранее [26], кинетика растекания в сильной степени зависит и от концентрации, и от ММ полимера. Наибольшие значения упругости и вязкости полимерного слоя соответствуют максимальным значениям концентрации раствора и ММ полимера.

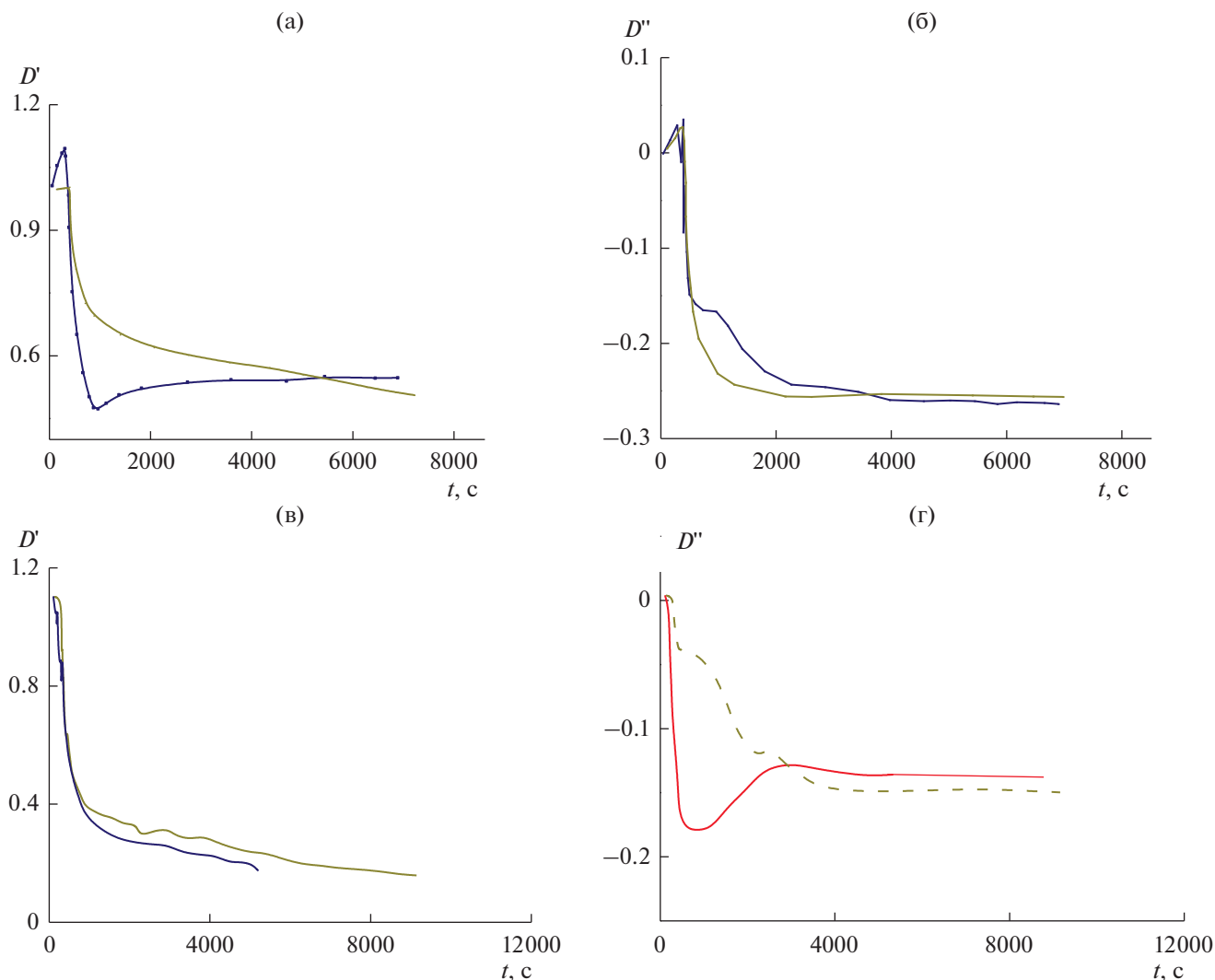


Рис. 4. Эволюция компонент D' (а, в) и D'' (б, г) относительного комплексного поверхностного модуля адсорбционных слоев, формирующихся при растекании 5%-ного водного раствора ПЭО с ММ = 40 кг/моль (а, б) и 0.05%-ного водного раствора ПЭО с ММ = 3000 кг/моль по поверхности воды (в, г). Измерения проведены при частоте 10 с^{-1} .

Для всех исследованных ММ и концентраций растворов имеет место формирование устойчивых равновесных адсорбционных слоев полимера на границе фаз. На аттракторах (рис. 5) видно, что повторение опытов, независимо от фазовой траектории, которая может быть связана со случайными причинами, всегда сопровождается выходом в область вполне определенных значений комплексного модуля упругости. На рис. 5а и 5б эти области закрашены серым цветом.

Кружком отмечено состояние границы фаз воздух–вода до начала растекания (координата [1, 0]) Область, выделенная квадратом, отвечает конечным (установившимся) значениям комплексного модуля упругости, что в данных координатах позволяет оценить изменения модулей упругости и потерь. Как и ожидалось, модуль накопления D' всегда значительно выше, чем мо-

дуль потерь D'' , но потери, а, следовательно, и вязкость, всегда присутствуют.

Сопоставление кинетики растекания (скорости увеличения диаметра пятна) и эволюции компонент комплексного модуля упругости показывает, что эти процессы имеют существенно разный масштаб времени. Если растекание происходит в диапазоне времен от единиц до нескольких десятков секунд, то образование равновесного по модулю упругости и вязкости слоя требует гораздо большего времени – порядка тысячи секунд. Таким образом, растекание и фиксация основной геометрии слоя (толщины и объема), по-видимому, ограничены достижением характерной упаковки макромолекул в межфазном слое, скорее всего, при концентрации кроссовера, которая отвечает ситуации возникновения контактов между макромолекулярными клубками. В то же время

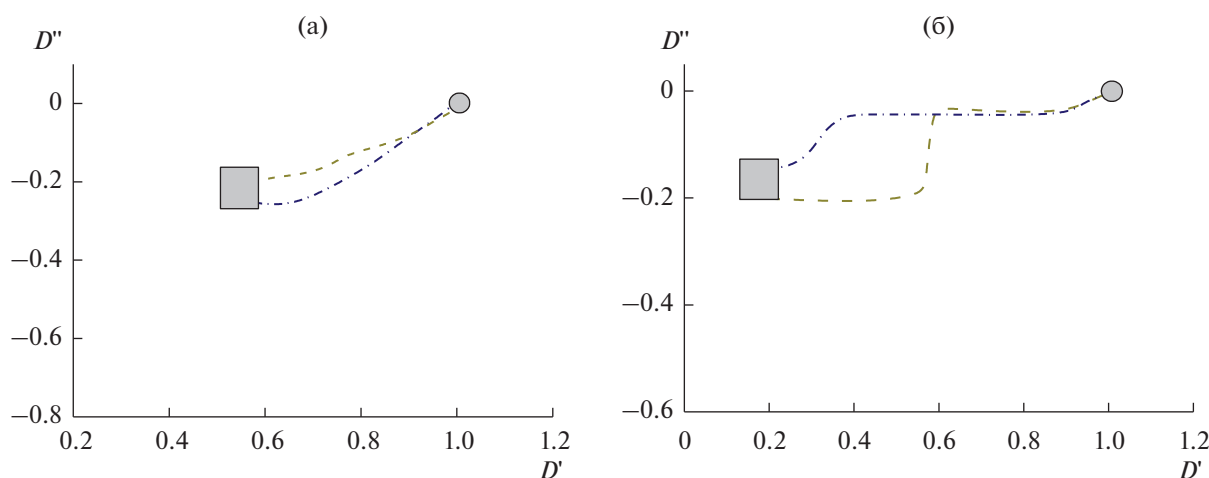


Рис. 5. Изменения относительных величин компонент комплексного поверхностного модуля в процессе растекания 5%-ного водного раствора ПЭО с $MM = 40$ кг/моль (а) и 0.05%-ного водного раствора ПЭО с $MM = 3000$ кг/моль (б) и формирования адсорбционных слоев.

достижение равновесного модуля упругости не ограничивается этим фактором. Возможно, что при этом реализуется вариант более сильного межмолекулярного взаимодействия, когда цепи образуют зацепления на межфазной поверхности, формируя двумерный аналог умеренно концентрированного раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения вязкоупругих свойств межфазных слоев ПЭО на поверхности жидкого субстрата. Для этого разработана конструкция и изготовлен макетный экземпляр нового дилатационного поверхностного фурье-реометра. Оригинальным элементом прибора является измеритель усилия, действующего при сжатии–растяжении адсорбционного слоя, связанный с плавающим по поверхности жидкости плотиком. Такая конструкция силоизмерителя позволяет надежно измерять силу именно в плоскости деформируемого слоя. Зная толщину слоя (или высоту мениска), рассчитывается напряжение сдвига. Деформация создается подвижным барьером, скользящим по торцам тefлоновой ванны, заполненной полярной жидкостью и, следовательно, образующей выпуклый мениск. Движение барьера задается шаговым двигателем с контроллером, позволяющим возбуждать движение барьера набором частот и в результате фурье-преобразования получать частотные зависимости комплексного модуля упругости. Для исключения частоты из расчетной схемы экспериментальные данные представляются в виде аттрактора, т.е. зависимостей модуля накопления от модуля потерь. Программное обеспечение позволяет трансформировать первичные дан-

ные по знакопеременной деформации и профилю силы в значения модулей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проводили в соответствии с задачей гранта Российского фонда фундаментальных исследований 18-29-17002. Конструкция прибора разработана в рамках Государственного задания ИХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деркач С.Р., Krägel J., Miller R. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 5.
2. Gibbs J.W. The Collected Works. New York: Longmans, Green & Co, 1928.
3. Langevin D. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2014. V. 46. P. 47.
4. Fuller G.G., Vermant J. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 7583.
5. Fuller G.G., Vermant J. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2012. V. 3. P. 519.
6. Sagis L.M.C., Fischer P. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2014. V. 19. P. 520.
7. Vandebril S., Franck A., Fuller G.G., Moldenaers P., Vermant J. // Rheol. Acta. 2010. V. 49. P. 131.
8. Lopez J.M., Hirsra A.H. // Phys. Fluids 2015. V. 27. P. 042102.
9. Raghunandan A., Lopez J.M., Hirsra A.H. // J. Fluid. Mech. 2015. V. 785. P. 283.
10. Brooks C.F., Fuller G.G., Frank C.W., Robertson Ch.R. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 2450.
11. Reynaert S., Brooks C.F., Moldenaers P., Vermant J., Fuller G.G. // J. Rheol. 2008, V. 52. P. 261.

12. *Verwijlen T., Moldenaers P., Stone H.A., Vermant J.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 9345.
13. *Tajuelo J., Pastor J.M., Martínez-Pedrero F., Vázquez M., Ortega F., Rubio R.G., Rubio M.A.* // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 1410.
14. <http://www.ksvnima.com/products/ksv-nima-isr>.
15. *Klein C.O., Theodoratou A., Rühls P.A., Jonas U., Lop-pinet B., Wilhelm M., Fischer P., Vermant J., Vlassopoulos D.* // *Rheol. Acta*. 2019. V. 58. P. 29.
16. *Латникова А.В., Лин С.-У., Носков Б.А.* // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. С. 217.
17. *Erni P., Fischer P., Windhab E.J., Kusnezov V., Stettin H., Lauger J.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2003. V. 74. P. 4916.
18. *Jaensson N., Vermant J.* // *Curr. Opin. Colloid Inter-face Sci.* 2018. V. 37. P. 136.
19. <http://electroprivod.ru/smsd-15.htm>.
20. *Малкин А.Я., Бегушев В.П., Мансуров В.А.* // *Высо-комолек. соед. А.* 1984. Т. 26. С. 869.
21. *Wilhelm M.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2002. V. 287. P. 83.
22. *Malkin A.Ya.* // *Rheol. Acta*. 2004. V. 43. P. 1.
23. *Hilles H., Monroy F., Bonales L.J., Ortega F., Rubio R.G.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 122. P. 67.
24. *Reinheimer K., Grosso M., Wilhelm M.* // *J. Colloid In-terface Sci.* 2011. V. 360. P. 818.
25. <http://russia.ni.com/labview>.
26. *Семаков А.В., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* // *Кол-лоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 227.