

З. М. ЗОРИН, В. Д. СОБОЛЕВ, Н. В. ЧУРАЕВ

## ИЗМЕРЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ И ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ В КВАРЦЕВЫХ МИКРОКАПИЛЛЯРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 I 1970)

В результате действия поверхностных сил состояние жидкостей в тонких капиллярах может отличаться от объемного. Нами изучалась вязкость воды и неполярных жидкостей в кварцевых (чтобы полностью исключить влияние растворов и выщелачивания) микрокапиллярах радиусом  $r = 1 \div 0,05 \mu$ .

При работе с тонкими капиллярами прежде всего возникает задача точного определения их диаметра. Для решения этой задачи использовано измерение наибольшего избыточного давления  $P_0$  воздуха, необходимого для образования пузырька на отверстии капилляра, погруженного в жидкость. Тогда:

$$r_0 = 2\sigma / P_0. \quad (1)$$

Большим преимуществом метода является то, что в расчетах могут быть использованы табличные значения поверхностного натяжения для объемной жидкости, так как формирование пузырька происходит вне сферы влияния поверхностных сил. Фиксируемое давление отрыва отвечает, как известно, минимальному радиусу кривизны мениска, поэтому в расчеты не входит трудно определяемое значение  $\cos \theta$ , где  $\theta$  — угол смачивания. Измеренный этим методом радиус капилляра отличается от действительного  $r$  лишь на толщину пленки  $h$ , покрывающей поверхность капилляра:  $r = r_0 + h$ .

Для проведения измерений использовалась та же экспериментальная установка, что и в работе (1). Давление газа в капилляре можно было быстро менять от 1 до 100 атм. Оно измерялось набором сменных образцовых манометров с точностью не хуже 1%. Наблюдения за перемещением мениска велись микроскопически (100 $\times$ ) методом темного поля. Для отсчета перемещений мениска использовался винтовой окуляр-микрометр. Капилляр и ампула с жидкостью термостатируются с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Температура измеряется дифференциальной термонарой, рабочий спай которой находится вблизи капилляра.

Когда свободный конец капилляра приводится в соприкосновение с жидкостью, находящейся в ампуле, то при давлении газа в капилляре  $P < P_k$  (где  $P_k$  — капиллярное давление), жидкость засасывается в капилляр, при  $P > P_k$  жидкость выдавливается из него, а при  $P = P_k$  мениск останавливается. Капиллярное давление  $P_k$  фиксировалось при подходе к состоянию равновесия с двух сторон (при  $P > P_k$  и  $P < P_k$ ), при этом наступающий мениск всегда двигался по смачивающей пленке, предварительно образованной перемещением отступающего мениска. Равенство измеренных значений  $P_k$  указывало на отсутствие в этих условиях гистерезиса смачивания. Влияние предельного напряжения сдвига объемной воды ( $\tau_0 \approx 10^{-2}$  дин/см<sup>2</sup> (2)) было значительно меньшим возможной ошибки измерения давления и поэтому, естественно, не обнаруживалось.

При давлении, немного превышающем капиллярное, жидкость медленно выдавливалась из капилляра, так что можно было наблюдать формирование и отрыв пузырька газа на торце капилляра и измерить необходимое для этого минимальное давление  $P_0$ . При этом, сохраняя  $P = \text{const}$ , наблюдали следующую картину: по мере увеличения размеров пузырька давле-

ние в нем падает, причем скорость роста пузырька определяется сопротивлением течению газа через капилляр. В момент отрыва пузырька это давление меньше  $P_k$ , поэтому сразу же после отрыва жидкость засасывается в капилляр. Однако в связи с тем, что в системе поддерживается давление  $P = \text{const}$ , столбик

Таблица 1

жидкости снова начинает выдавливаться из капилляра, и картина повторяется. При работе с капиллярами  $r < 0,1 \mu$  пузырьки видно плохо, но по-прежнему хорошо наблюдается периодический набор и выталкивание жидкости из капилляра, происходящие только при повышении давления до  $P = P_0$ . Стало быть, предел применимости метода связан только с возможностью наблюдения мениска в капилляре. Результаты измерений  $P_k$  и  $P_0$  для одних и тех же капилляров и разных жидкостей приведены в табл. 1.

Жидкость	$P_k$ , атм	$P_0$ , атм	$t$ , °C	$\sigma$ , дин/см	$r_0$ , $\mu$	$\Delta r_0/r_0$ , %
Вода	2,82	2,82	19,5	72,7	0,525	0,77
CCl <sub>4</sub>	1,06	1,06	19,5	26,8	0,521	
Вода	6,05	—	21,8	72,6	0,247	0,81
CCl <sub>4</sub>	2,23	—	21,8	26,7	0,245	
Вода	8,21	8,21	18,9	72,9	0,181	0,55
CCl <sub>4</sub>	2,99	2,99	19,0	26,8	0,182	
Бензол	3,24	3,24	19,0	28,95	0,182	0,72
Ртуть	36,4	—	19,1	323*	0,181	
Вода	37,5	—	20,4	72,72	0,0394	1,7
CCl <sub>4</sub>	13,14	13,14	20,5	26,75	0,0416	
Бензол	14,06	14,06	20,8	28,85	0,0414	0,72
Вода	35,4	—	22	72,6	0,0418	
CCl <sub>4</sub>	13,14	—	22	26,7	0,0415	
Бензол	14,04	—	22	28,9	0,0418	

\* с cos  $\theta$ .

Так как измерения  $P_k$  велись по отступающему мениску, т. е. в условиях полного смачивания (3, 4), приведенные данные свидетельствуют о равенстве поверхностного натяжения жидкостей в капиллярах (указанных в табл. 1 радиусов) и в объеме, что согласуется с результатами работ (5, 6). По измеренным для различных жидкостей давлениям  $P_0$  и объемным значениям  $\sigma$  были рассчитаны по уравнению (1) радиусы капилляров. Опыты с различными жидкостями дают близкие значения  $r_0$ . Средние отклонения обычно не превышают 1%.

Для тонких капилляров ( $r < 0,1 \mu$ ) должна учитываться систематическая ошибка  $\delta = (h/r_0) 100\%$ , где  $h$  — толщина адсорбционной пленки. Если считать, учитывая недосыщение, обусловленное вогнутым мениском, толщину адсорбционной пленки  $h = 10-15 \text{ \AA}$  (7), то даже для наиболее тонких из исследованных капилляров возможная ошибка определения радиуса капилляров не превышает 3-4%.

Запишем закон Пуазейля для столбика жидкости длиной  $l$ , движущегося со скоростью  $v$  в цилиндрическом капилляре радиусом  $r$

$$v = \frac{r^2 (P_k - P_1)}{8\eta l}, \quad (2)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости;  $P_k$  — капиллярное давление и  $P_1$  — давление воздуха вблизи мениска. Давление  $P_1$  не равно давлению, которое регистрируется по манометру, так как происходит потеря напора вследствие движения столбика газа в капилляре. Для определения  $P_1$  воспользуемся уравнением движения газа в капилляре для чисел Кнудсена  $K = 0,001-0,1$  (8):

$$v = \frac{r^2 (P - P_1)}{8\eta_* l_*} \left( 1 + \frac{4\xi}{r} \right), \quad (3)$$

где  $P$  — давление газа в камере;  $\eta_*$  — вязкость газа;  $l_*$  — длина столбика газа и  $\xi = 1,38 \lambda$  — коэффициент скольжения (8), где  $\lambda$  — длина свободного пробега молекул газа. Уравнение (3) применимо для условий наших

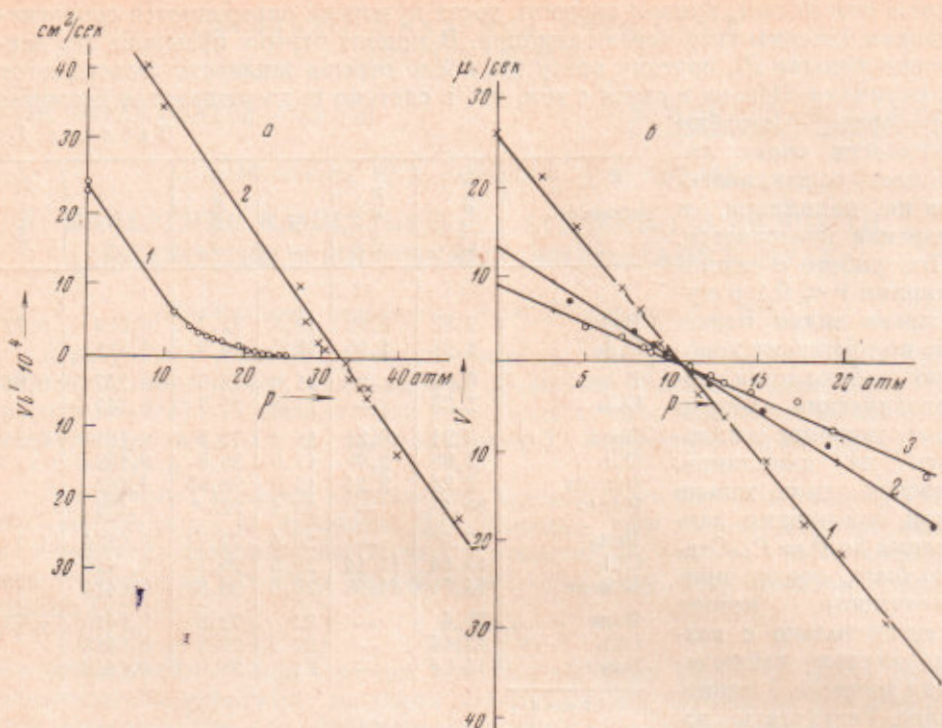


Рис. 1. Зависимости скорости движения жидкости в капилляре от давления газа в камере. *a* —  $r = 0,045 \mu$ ;  $t = 22,2^\circ \text{C}$ ;  $l = 11,3 \text{ мм}$ . Бидистиллят воды. Движение по сухой (1) и предварительно смоченной (2) поверхности. *b* —  $r = 0,051 \mu$ ;  $t = 19,5^\circ$ ;  $l = 11,6 \text{ мм}$  (1),  $25,1 \text{ мм}$  (2) и  $37,5 \text{ мм}$  (3). Четыреххлористый углерод

экспериментов, поскольку для капилляров радиусом от 10 до  $0,01 \mu$   $K = 0,003-0,03$ . Решая совместно уравнения (2) и (3), получим:

$$l_e v = \frac{r^2}{8\eta} (P_k - P), \quad (4)$$

где  $l_e$  — эффективная длина столбика жидкости, равная

$$\frac{l_e}{l} = 1 + \frac{\eta_* l_*}{\eta l} \left(1 + \frac{4\xi}{r}\right)^{-1}. \quad (5)$$

Следует отметить, что обычно  $l > 1/3 l_*$ . Тогда отличие  $l_e$  от  $l$  не превышает нескольких процентов. Так как второй член уравнения (5) мал по сравнению с 1 и вязкость воздуха слабо зависит от давления, зависимость  $v$  от  $P$  (при  $P_k = \text{const}$ ) должна быть практически линейной. Все полученные нами экспериментальные данные хорошо подтверждают это предположение\*. На рис. 1*a* показана одна из зависимостей  $vl_e(P)$  для воды (кривая 2), а на рис. 1*b* — для  $\text{CCl}_4$  (графики построены в координатах  $v(P)$  при  $l = \text{const}$ ). Точка пересечения графиков с осью абсцисс отвечает капиллярному давлению  $P_k$ , которое совпадает с  $P_0$ , поскольку измерения ведутся по отступающему мениску или по наступающему на покрытый смачивающей пленкой участок капилляра. Микроскоп устанавливался на определенном расстоянии  $l$  от конца капилляра. Наблюдения за перемещением мениска (вначале — отступающего, а затем наступающего на ранее пройденный участок) ведутся в поле зрения неподвижного микроскопа, при различных давлениях  $P$ . Длина участка наблюдений составляла  $0,4 \text{ мм}$  для больших  $v$  и  $0,02 \text{ мм}$  — для самых малых скоростей движения. По углу

\* За исключением случаев движения наступающего мениска полярных жидкостей по сухой поверхности (рис. 1*a*, 1).

вому коэффициенту графиков  $v(P)$ , на основании уравнения (4), можно определить коэффициент вязкости  $\eta$  жидкостей в капиллярах. Значения  $P_k$  находили по точке пересечения графиком оси абсцисс. Они использовались также и для определения радиуса исследуемого капилляра.

Результаты измерений вязкости воды (точки 1) и  $CCl_4$  (точки 2) представлены на рис. 2. На графике по оси ординат отложена относительная вязкость  $\eta/\eta_0$  ( $\eta_0$  — объемное значение вязкости жидкости), а по оси абсцисс — радиус капилляра. Как видно из полученных данных, для неполярного  $CCl_4$  изменений вязкости не обнаруживается при уменьшении  $r$  до 0,05  $\mu$ . Для полярной воды, надмолекулярная структура которой меняется под действием поверхностных сил, вязкость растет при уменьшении радиуса капилляров.

Следует отметить, что полученные данные можно интерпретировать не только как рост вязкости воды в тонких капиллярах. Если принять, что свойства жидкости меняются лишь в граничных слоях толщиной  $h_0$ , не участвующих в течении из-за высокого предельного напряжения сдвига\*, то кажущиеся изменения относительной вязкости составят:

$$\eta/\eta_0 = [r/(r-h_0)]^2. \quad (6)$$

Штриховая линия на рис. 2, построенная по этому уравнению, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, если принять  $h_0 = 80 \text{ \AA}$ . Эта величина близка к значениям толщины граничных фаз воды, полученных другим методом (9).

Результаты проведенных экспериментов показывают, что надежные измерения вязкости жидкостей в капиллярах могут быть сделаны лишь при условии  $\cos \theta = \text{const}$ . Как видно из рис. 1а, это может быть осуществлено как при перемещении мениска по смоченной поверхности (кривая 2,  $\cos \theta = 1$ ), так и по сухой, но лишь при больших скоростях движения (кривая 1,  $vl_c \geq 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ ). При малых скоростях движения мениска наблюдается уменьшение краевого угла  $\theta$  при снижении скорости. Обнаруженная зависимость не может быть объяснена чисто гидродинамическими причинами (4, 10) и требует дополнительного исследования. Наклон линейной части графиков в обоих случаях (кривые 1 и 2, рис. 1а) одинаков, что дает одни и те же значения вязкости жидкости. Однако первый метод предпочтительнее, так как капиллярное давление  $P_k$  определяется более надежно — по точке пересечения графиком оси абсцисс. Одинаковый линейный ход графиков  $vl_c(P)$  или  $v(P)$  до и после пересечения оси абсцисс служит убедительным доказательством правильности расчетных основ метода.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 XII 1969

Агрофизический научно-исследовательский институт  
Ленинград

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, З. М. Зорин и др., ДАН, 187, 605 (1969). <sup>2</sup> Н. Ф. Бондаренко, ДАН, 177, 383 (1967); Докторская диссертация, Ленинград. инст. инж. водного транспорта, 1968. <sup>3</sup> W. Rose, R. W. Heins, J. Coll. Sci., 17, 39 (1962). <sup>4</sup> G. Friz, Zs. angew. Phys., 19, 374 (1965). <sup>5</sup> М. М. Дубинин, ЖФХ, 5, № 2—3 (1934). <sup>6</sup> Н. Н. Федякин, Сборн. Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых телах, 1957, стр. 37. <sup>7</sup> Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, ЖФХ, 29, № 10, 1755 (1955). <sup>8</sup> М. Девиен, Течение и теплообмен разреженных газов, М., 1962. <sup>9</sup> Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, В. Х. Выборнова, Колл. журн., 22, 398 (1960). <sup>10</sup> V. Ludviksson, E. N. Lightfoot, Am. Inst. Chem. Eng. J., 14, 674 (1968).

\* Для граничных слоев воды  $\tau_0 \approx 100 \text{ дин/см}^2$  (2). Расчеты показывают, что примененные в наших опытах градиенты давления были недостаточны для приведения их в движение.

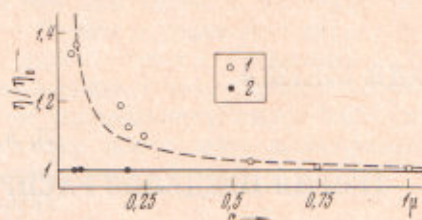


Рис. 2. Зависимости относительной вязкости воды (1) и  $CCl_4$  (2) от радиуса кварцевых капилляров