

Таиполотов Ы., Перханова Ы.А.

ОСОБЕННОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ НА ТОНКОМ ВОЛОКНЕ

Микро- и наносистемы, являясь научной и технической основой современной цивилизации, напрямую определяют уровень, масштабы и темпы экономического развития стран современного мира [1]. После изобретения туннельно-зондовых и атомно-силовых микроскопов открылась возможность манипулировать отдельными атомами и наноразмерными частицами и на их основе разработать технологии получения наноструктурных материалов с заданными функциональными, конструкционными, эксплуатационными и другими свойствами. Поэтому для того, чтобы понять природу физико-химических, технологических и других свойств микро- и наноструктурированных систем, необходимо проведение фундаментальных и прикладных исследований физико-технических основ нанотехнологии.

В настоящее время существует большое количество методов, способов и приемов получения наноструктурированных пленок: эпитаксия; химическое парофазное осаждение веществ; молекулярное наслаивание; осаждение и выпаривание коллоидных растворов; формирование пленок с помощью ПАВ на поверхности жидкости (технология Лангмюра – Блоджетта) и другие [2].

Известно, что тонкие наноструктурированные пленки представляют собой самоорганизованные наносистемы [3], в которых свойства наноразмера проявляются в одном направлении, и имеют иные физико-химические свойства в отличие от макросистем, а по двум другим направлениям нанопленки могут обладать макроскопическими размерами с соответствующими свойствами. Отличительные свойства нанопленок связаны с дисперсионным взаимодействием жидкой и твердой нанопленки [4] и играют важную роль в адсорбции, гетерогенном катализе, ферментативных реакциях, электрохимии, реологии и т.д. [5]. В связи с этим изучение межфазных взаимодействующих жидких и твердотельных наносистем, представляют собой один из важнейших факторов, обуславливающих формирование наноструктурированных пленок и их свойств. Изменения характера взаимодействия на межфазной границе меняют многие физико-химические свойства наноразмерных систем. Поэтому одной из задач нанотехнологии является контролируемое управление размерами и свойствами взаимодействующих систем, так как в интервале наноразмеров на молекулярном уровне создаются основные характеристики веществ. Управляя размерами и формой и взаимодействиями наноструктур таким наносистемам можно придавать новые функциональные характеристики, резко отличающиеся от характеристик объемных макросистем.

В настоящей работе рассмотрим процесс течения (миграции) жидкости по тонким нанослоям на волокне из маленьких капель в более крупные под действием капиллярных сил на основе гидродинамической теории движения вязкой и несжимаемой жидкости.

Согласно [6], при улавливании тумана с помощью волокнистых фильтров на поверхности отдельных волокон образуется жидкая пленка. По мере поступления тумана на фильтр толщина жидкого слоя на волокне увеличивается до критической, становится неустойчивой и распадается на отдельные капли, а жидкие пленки между каплями симметричны относительно поверхности волокна. При этом, по причине малости рассматриваемой наносистемы, можно не учитывать массовые силы и течение нужно рассматривать в каждом сечении пленки установившееся. Для таких течений из уравнений Навье-Стокса, уравнения непрерывности и из условий несжимаемости жидкости получим линейное дифференциальное уравнение второго порядка [7-9] и это уравнение в полярной системе координат, имеет следующий вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right) = - \frac{\Delta P}{\mu l}, \quad (1)$$

где ΔP - разность внутренних давлений в каплях, под действием которого течет жидкость по тонким нанослоям; l - расстояние, на которое перетекает жидкость; μ - динамический коэффициент вязкости жидкой нанопленки; u - компонента скорости, направленная вдоль волокна; r - текущая координата.

Интеграл уравнения (1) при граничных условиях

$$u=0, \text{ при } r=R_2 \text{ и } \frac{du}{dr} = 0, \text{ при } r=R_2+h, \text{ будет}$$

$$u = \frac{\Delta P}{4\mu l} \left[R_2^2 - r^2 + 2(R_2 + h)^2 \ln \left(\frac{r}{R_2} \right) \right], \quad (2)$$

где h – толщина жидкого нанослоя; R_2 – радиус волокна.

Вычислим объемную скорость истечения (расхода) жидкости через сечение тонкого слоя по формуле

$$Q = \int_{R_2}^{R_2+h} 2\pi r u dr, \quad \text{тогда имеем}$$

$$Q = \frac{\pi \Delta P}{8\mu l} \left[(R_2 + h)^4 \ln \left(1 + \frac{h}{R_2} \right) - 3(R_2 + h)^4 + 4R_2^2 (R_2 + h)^2 - R_2^4 \right] \quad (3)$$

или
$$Q = \frac{\pi \Delta P}{8\mu l} h^4 f(s), \quad (4)$$

где $f(s) = (1+S)^4 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{S} \right) - 3 \right] \cdot S^2 \left[4(1+S)^2 - S^2 \right], \quad S = \frac{R_2}{h}.$

Теперь рассмотрим случай, когда толщина нанопленки на волокне мала по сравнению с диаметром волокна. В этом случае течение жидкости можно считать плоскопараллельным. Тогда уравнение движения жидкости примет вид[7-9]:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{\Delta P}{\eta l}. \quad (5)$$

Интегрируя уравнение (5) при граничных условиях

$$u=0, \text{ при } x=R_2, \quad \frac{du}{dx} = 0 \text{ при } x=R_2 + h,$$

$$u = \frac{\Delta P}{2\mu l} \left[R_2^2 - x^2 - 2(R_2 + h)x + 2R_2 h \right].$$

Тогда расход жидкости через сечение жидкого нанослоя будет определяться по формуле

$$Q = \frac{2\pi \Delta P}{3\mu l} (R_2 + h) h^3. \quad (6)$$

С другой стороны можно предположить[6], что изменение объема капли во времени (скорость миграции жидкости), находящейся на волокне, прямопропорционально ΔP и обратнопропорционально расстоянию l , на которое перетекает жидкость, т.е.

$$Q = \frac{dV}{dt} \approx \frac{\Delta P}{l} \quad \text{или} \quad \frac{dV}{dt} = \gamma \frac{\Delta P}{l}, \quad (7)$$

где γ – коэффициент пропорциональности (константа миграции жидкости).

Сравнивая (7) с выражением (4) для «толстых» микроскопических пленок, имеем:

$$\gamma = \frac{\pi}{8\mu} h^4 f(S).$$

Умножив обе части на величину σ (поверхностное натяжение нанопленки на границе воздуха) и обозначив, как и в работе[6], через $K = \gamma\sigma$, получим

$$\frac{\sigma}{\mu} = \frac{8K}{\pi h^4 f(S)}. \quad (8)$$

Для жидких нанопленок выражение $\frac{\sigma}{\mu}$ можно получить, сравнивая (6) и (7). В этом случае

$$\gamma = \frac{2\pi}{3\mu}(R_2 + h)h^3. \quad (9)$$

Отсюда, как и выше, умножив на величину σ , и решив относительно $\frac{\sigma}{\mu}$, получим

$$\frac{\sigma}{\mu} = \frac{3K}{\pi(d + h)h^3}, \quad (10)$$

где $d = 2R_2$ - диаметр волокна.

Из полученных выражений (8) и (10) видно, что отношение $\frac{\sigma}{\mu}$ для “толстой” микропленки обратнопропорционально четвертой степени ее толщины, а для тонких нанопленок $\frac{\sigma}{\mu}$ прямопропорционально h^3 .

Таким образом, чтобы вычислить отношение $\frac{\sigma}{\mu}$ нам необходимо знать величины K , d и h .

Скорости миграции жидкости K для отдельных волокон и ряда жидкостей экспериментально определено в [6]. Используя данные работы [6] для гидрооксихлорида титана и перхлорвиниловых волокон с учетом экспериментально полученной функциональной зависимости $h=h(d)$ [10], построили зависимость $K=K(h)$, которая показана на рис. 1. Более наглядное представление о способности поверхности волокна менять структурно-чувствительные свойства тонких устойчивых нанопленок жидкости можно получить, из рис.2. Как видно из рис.1 и 2 с уменьшением толщины жидкой нанопленки от 26 до 20 нм отношение поверхностного натяжения жидкой фазы к ее вязкости уменьшается примерно на 2 порядка. Такое сильное изменение свойств граничных слоев, в первую очередь, по-видимому, определяется влиянием мощного силового поля материала волокна, т.е этот факт можно объяснить на основе отрицательных расклинивающих давлений, которые возникают в жидких пленках. Возникновение отрицательных расклинивающих давлений в тонкой жидкой пленке приводит к изменению структурно-чувствительных свойств нанопленки жидкости на поверхности волокна [10].

Из сравнений (10) с формулой Дерягина [11], усматривается очень важное заключение. Действительно, если в формуле Б.Дерягина [11] $d \rightarrow \infty$, тогда получим

$$F = 4\pi\sigma R_1, \quad (11)$$

где R_1 – радиус сферической частицы.

Теперь, определив из (10) величины σ и подставив в (11), имеем

$$F = \frac{12K\mu R_1}{(d + 2h)h^3}. \quad (12)$$

Если введем обозначение

$$\frac{12K\mu}{d + 2h} = B \quad (13)$$

тогда выражение (12) примет вид:

$$F = \frac{BR_1}{h^3}, \quad (14)$$

где B – константа молекулярного взаимодействия. Формула (14) полностью согласуется с результатом макроскопической теории молекулярного притяжения Лифшица.

$$\text{Из (13)} \quad K = \frac{B(d + 2h)}{12\mu} \quad (15)$$

Отсюда видно, что константа скорости миграции жидкости прямопропорциональна радиусу волокна и обратнопропорциональна вязкости жидкой нанопленки.

Анализируя экспериментальные и теоретические результаты можно сделать следующие выводы:

1. При известном значении константы Лифшица, вязкости жидкой пленки можно определить скорость миграции жидкости по тонкой пленке и наоборот.
2. Отношение поверхностного натяжения жидкой пленки к ее вязкости уменьшается примерно на 2 порядка с уменьшением толщины нанопленки от 26 до 20 нм. Это является следствием того, что для микро- и нанопленок возникает расклинивающее давление и происходит своеобразный «фазовый» переход.

Литература:

1. Третьяков М.Д. Проблема развития нанотехнологий в России и за рубежом // Вестник РАН, 2007, т.77, №1, с.3-10.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006. – 592с.
3. Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии, 2004, т.73, №2, с.123-156.
4. Бойнович Л.Б. Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии, 2007, т.76, №5, с.510-528.
5. Абрамян А.А., Балабанов В.И., Беклемышев В.И., Варганов Р.В., Махонин И.И., Солодовников В.А. Основы прикладной нанотехнологии. М.: МАГИСТР –ПРЕСС, 2007. – 208с.
6. Садовский Б.Ф., Баберкина Г.И., Розенблюм Н.Д., Петрянов И.В. О миграции жидкости по волокнам при фильтрации туманов. ДАН СССР, 1972, т.202, №4, с. 886-888.
7. Седов Л.И. Механика сплошной среды, т.2. М.:Наука, 1976. – 576с.
8. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ФМЛ, 1959. – 700с.
9. Хаппель Дж., Бренер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. – 631с.
10. Ташполотов И., Садовский Б.Ф. Особенности формирования тонких жидких слоев на стеклянных волокнах // Журнал физической химии, 1996, т.70, №8, с.1487 – 1489.
11. Ташполотов И., Садовский Б.Ф., Черняева Г.А., Арзиев Ж. Сила взаимодействия сферических частиц с цилиндрическим телом с учетом капиллярных менисков // ДАН СССР, 1980, т.255, №3, с.663 - 666.