

毛细管表面疏水改性对粘度测量的影响

杨海洋 张胡铭 徐小云 朱平平 何平笙*

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 Octadecyltrichlorosilane(OTS)在玻璃表面自组装成单分子膜可以显著改变粘度计毛细管表面性质。实验结果表明,当毛细管管壁从亲水表面变成憎水表面时,纯水在粘度计中的流过时间由 120.69s 减小到 118.78s。通过测定改性之前和之后纯水在玻璃表面接触角,结合乌式粘度计的几何尺寸参数,可以定量研究流体在流动过程中因液面弯曲产生的附加压强对流过时间的影响,计算结果表明界面性质的变化可能不会使流体在毛细管中的流动模式发生改变,剪切无滑移条件仍然是成立的。

关键词 粘度计 表面改性 剪切无滑移条件 接触角 表面张力

Effect of the Hydrophobic Modification of the Capillary Wall Surface upon the Viscosity Measurement

Yang Haiyang, Zhang Huming, Xu Xiaoyun,
Zhu Pingping, He Pingsheng*

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The surface property of the viscometer could be changed dramatically by the monolayer of octadecyltrichlorosilane (OTS) via the hydrogen bonding on the wall surface. As a result, the original hydrophilic surface of the viscometer became hydrophobic. The flow time of the pure solvent, therefore, reduced from 120.69s to 118.78s. By measuring the contact angle of the pure water on the glass surface, together with the geometric parameter of the viscometer, the additional pressure originated from the curved surface of the liquid could be calculated. It was noted that the decrease of the flow time of the pure water did not originate from the change of the flow model of the fluid. In fact, the no-slip condition of the fluid was still satisfied on such an occasion.

Key words Viscometer, Surface modification, No-slip condition, Contact angle, Surface tension

为了准确测定高分子溶液的粘度,对实验结果进行各项校正是必要的^[1]。高分子稀溶液粘度测量过程中最主要的校正是动能校正,通过选择合适的粘度计(纯溶剂流过时间大于 100s),动能校正实际上也是可以忽略的。对于极稀高分子溶液,情况会更加复杂。高分子溶液粘度测量最主要的意义在于利用高分子溶液比浓粘度的值及其浓度依赖性确定高分子的分子量、高分子在溶液中的尺寸以及高分子之间相互作用等。当溶液浓度非常低的时候,各种干扰因素对高

杨海洋 男, 38 岁, 博士, 副教授, 从事高分子和胶体溶液性质的研究。E-mail: yhy@ustc.edu.cn

安徽省自然科学基金(00046310)和中国科学技术大学青年基金(KB3009)资助项目

2002-10-18 收稿, 2002-12-26 修回

分子溶液相对粘度 $h_r(=h/h_0)$ 和增比粘度 $h_{sp}(=h_r-1)$ 的影响可能比较小,但是对高分子溶液比浓粘度 h_{sp}/C 的影响则会变得非常显著。除聚电解质以外,绝大多数高分子,在稀溶液中,高分子溶液的比浓粘度与浓度之间满足线性关系^[1];极稀高分子溶液,其比浓粘度会出现正偏离^[2~6],或负偏离^[3,7,8]。通过慎重合理地选择纯溶剂的流过时间来计算相对粘度,几乎能够完全校正低浓度区高分子溶液比浓粘度出现的异常行为^[4~6],但是低浓度区高分子溶液反常粘度行为的起源尚有待进一步研究和探索。程镭时等^[3]系统测定了聚乙烯醇(PVA)和聚乙二醇(PEG)水溶液的粘度,发现在低浓度区 PVA 和 PEG 溶液比浓粘度出现正偏离;如果将毛细管表面涂覆上一层石蜡,则在低浓度区 PVA 和 PEG 溶液比浓粘度会出现负偏离。笔者^[5]在测定聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)水溶液粘度时,发现测定高分子溶液粘度后的纯溶剂流过时间 t_0' 要比测定前的流过时间 t_0 短。如果假定界面性质的变化可以使流体在毛细管中流动模式发生改变,由粘性流动(viscous flow)变成滑流(slip flow),则以上两个看上去互不相关的实验结果都可以得到圆满的解释^[3,5]。滑流等价于毛细管管径变粗,因此纯溶剂流过时间会变短。需要强调的是,界面性质变化也会使流体在玻璃界面处接触角产生改变,进而导致流体在流动过程中因弯曲液面而产生的附加压强发生改变,最终影响到流体在粘度计中的流过时间。钱人元将对此所做的修正称之为表面张力改正^[1]。显然,讨论流动模式改变的时候需要首先考虑并且消除附加压强变化对流过时间的影响。实际上剪切无滑动条件是连续介质力学研究流体流动时经常需要假设的边界条件之一^[9],剪切无滑动条件假定在固体和流体界面处流体的速度为零,即便对不能浸润玻璃的水银流来说,该边界条件也被证明是完全成立的^[9]。本文通过对粘度计毛细管表面进行疏水改性,同时结合改性之前和之后水在玻璃表面接触角以及水在粘度计中流过时间测量结果,再次讨论粘度测量过程中剪切无滑动条件,计算了附加压强的改变对流体在粘度计中流过时间的影响。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

Ubbelohde 式粘度计(毛细管直径为 0.55mm)、恒温水槽、秒表(1/50s)。Octadecyltrichlorosilane(OTS)为 ACROS 公司商业产品,用于改性玻璃表面的 OTS 氯仿溶液的浓度为 4×10^{-3} mol/L。所用试剂皆为分析纯。

1.2 乌式粘度计毛细管表面的改性

如图 1 所示,让粘度计倒扣着并且将粘度计的 L 和 M 管放入 OTS 氯仿溶液中,用支管 N 抽气使得 L 和 M 管的液面缓慢上升。毛细作用使得 M 管液面要比 L 管液面高。将 L 管同时插入溶液中是为了使 M 管液面的高度的上升变得容易控制。当 M 管液面上升毛细管底部(G 线),立即停止抽气(图 1 中 G 线以上部分不能被改性,否则测定水的流过时间时水会因表面性质的改变一滴一滴地流下来而不是沿着管壁滑下来,从而破坏了稳定流动的条件)。30min 以后,开启支管 N,让液体自然流下来。这样一来 OTS 将通过氢键相互作用在毛细管表面自组

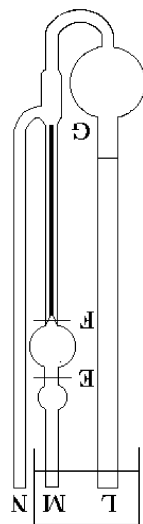


图 1 OTS 改性玻璃表面示意图
Fig.1 Schematic illustrations of the technique by which the monolayer of OTS was formed on the glass surface of the viscometer

装成一层单分子膜,如图 2 所示。利用这种实验手段既改变了毛细管表面的性质,又不影响流体在粘度计中稳定的流动。

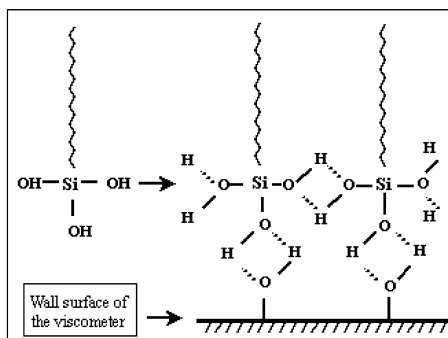


图 2 OTS 分子因为氢键相互作用在玻璃表面自组装成单分子膜

Fig.2 Schematic illustrations of the OTS monolayer formed through hydrogen bonding on the glass surface

1.3 玻璃表面改性和接触角的测定

将与粘度计同质地玻璃(盖玻片)用铬酸洗液浸泡,洗净烘干后,一部分放入 OTS 氯仿溶液中浸泡,使得玻璃表面自组装上一层单分子膜;另一部分直接用来测量水在玻璃表面的接触角。本论文所用接触角测定仪为 TY-82 型,由承德实验机厂生产,测量时用 5 号针头将液体滴加在玻璃表面,1min 后测量水在玻璃表面的接触角。玻璃改性之前和之后水在表面的接触角分别为 22° 和 100° 。由于 OTS 改性以后水在表面的接触角由锐角变成钝角,因此水在 M 支管中的液面由改性之前的凹液面变成凸液面,在流过时间测量过程中可以明显看出这一点。显然,凹液面和凸液面产生附加压强对水流过时间的影响是完全不一样的,如图 3 所示。

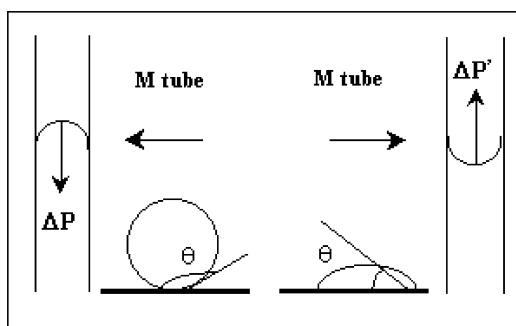


图 3 液体在玻璃表面的接触角对附加压强的影响

Fig.3 Schematic illustrations of the influence of the contact angle upon the additional pressure of the liquid in tube M of the viscometer

2 结果与讨论

在毛细管中因液面弯曲而产生的附加压强可以按以下公式进行计算^[10]:

$$\Delta p = \frac{2s \cos q}{r} \quad (1)$$

其中 s 为液体的表面张力, q 为液体在固体表面的接触角, r 为毛细管的半径。对乌式粘度

计来说, 在测量过程中要确定在 M 支管因液面弯曲而产生的附加压强是非常困难的, 这主要是由于从 E 到 F 之间管壁的直径以及管壁与垂直线所成的角度在流动过程中时时在改变^[1]。如果待测对象为高分子的水溶液, 情况将更加复杂, 因为随着浓度的不同, 高分子溶液的表面张力也是不相同的。一般认为, 高分子溶液和溶剂表面张力相差不大, 在相对粘度的测量中, 一般是可以忽略的^[1]。如果水溶性高分子的表面活性非常强, 或者高分子在毛细管管壁的吸附会显著改变粘度计表面的性质, 则附加压强对粘度测定结果影响实际上是不能忽略的, PVP 和 PEO 水溶液粘度测定结果完全证实了这一点^[5]。本文主要讨论粘度计由亲水表面变为憎水表面时, 剪切无滑动条件是否依旧会得到满足。考虑到改性之前和之后所测量的流体都是去离子水, 表面张力 s 是一样的, 因此在计算附加压强对流过时间影响时, 只需考虑在测量过程中角度和半径变化。粘度计的几何尺寸决定了所要测量的流体主要集中在 G 球。如果把 G 球理想化地看成是一个规则的球体, 则可以定量计算在流动过程中因液面弯曲而产生的附加压强。假定凸液面与球面相交于 A 点(如图 4 所示), 过 A 点的铅垂线为 L, 球面的切面为 M, 弯曲液面在 A 点处

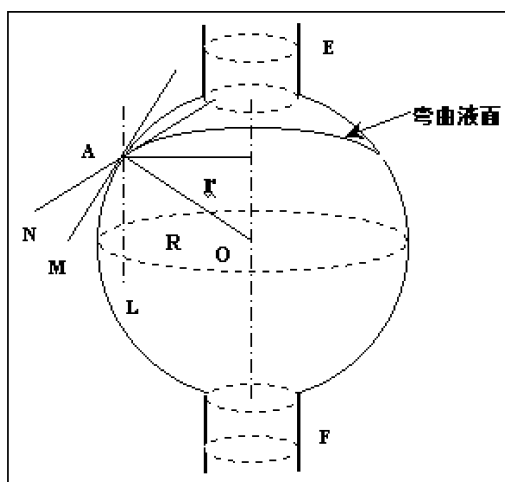


图 4 G 球几何尺寸对因液面弯曲产生附加压强影响

Fig.4 Influence of the geometric dimension of G ball upon the additional pressure originated from the curved surface of the liquid

对应的切面是 N, 则平面 M 和 N 的夹角(图中的钝角)即为水在玻璃表面的接触角 q 。需要注意的是该 q 角不能直接代入公式(1)进行计算, 因为公式(1)中的 q 角指的是弯曲液面与垂直管壁之间的夹角。如果把直线 L 虚拟地看成是管壁, 则公式(1)中的 q 角应该用图 2 中 L 与弯曲液面切平面 N 之间的夹角代入。考虑到 M 与铅垂线之间的夹角 α 与 A 点处球的半径 R 和圆柱体半径 r_i 之间夹角是相等的, 因此, 在 G 球液面弯曲而产生的附加压强可以按以下公式进行计算:

$$\Delta p = \frac{2s \left[\sum_i \cos(q - \arccos \frac{r_i}{R}) / r_i \right] \left[\pi r_i^2 \Delta h \right]}{\sum_i \pi r_i^2 \Delta h} \quad (2)$$

在公式(2)中引入求和号是因为用解析的方法直接积分该公式有一定的困难, 因此选用一组

平面将 G 球等厚度地划分成若干个区域,然后将每个区域的计算结果进行加权平均。考虑到被等厚度地划分出的若干个区域的体积数是不相等的。假定流速保持恒定,则被划分出的每个小区域因体积数的不同对平均压强的贡献也是不同的。公式(2)中的 $[\pi r_i^2 \Delta h]$ 为权系数, $\sum_i \pi r_i^2 \Delta h$ 为归一化因子。本文将 G 球等厚度地划分成 9 个区域, G 球的半径为 1.5cm, 水的表面张力为 0.072N/m, 计算结果见表 1。

表 1 公式(2)中各几何参量的计算结果

Tab.1 The calculated results of the corresponding parameter in equation (2)

$r_i(\text{cm})$	$\cos[\mathbf{q} - \arccos(r_i/R)]/r_i$ $\mathbf{q} = 100^\circ$	$\cos[\mathbf{q} - \arccos(r_i/R)]/r_i$ $\mathbf{q} = 22^\circ$	$\pi r_i^2(\text{cm})^2$
0.40919	97.410	109.306	0.526
0.58334	64.524	127.546	1.069
0.68098	34.000	133.178	1.457
0.73336	4.870	131.346	1.689
0.75000	-23.154	123.624	1.767
0.73336	-50.150	110.416	1.689
0.68098	-76.044	91.318	1.457
0.58334	-100.540	64.758	1.069
0.40919	-122.676	25.590	0.526

将表 1 的数据代入公式(2)可以计算出 OTS 改性之前和之后附加压强的平均值, 结果分别为 15.75Pa 和-2.99Pa。根据粘度计的几何尺寸, 促使液体流动的液柱平均高度为 0.13m, 因此总的压强为 1274 Pa。考虑到 OTS 改性之前和之后附加压强的方向是相反的, 因此 OTS 改性之前和之后附加压强的差($\Delta p_1 - \Delta p_2$)与总压强 p 的比值为 1.47%, 说明当粘度计表面性质产生显著改变时, 附加压强对流过时间的影响实际上是不能忽略的。非常有趣的是 OTS 改性之前和之后纯水流过时间的差 Δt 与流过时间 t_0 的比值为 1.58%。换句话说, 附加压强的差($\Delta p_1 - \Delta p_2$)与总压强 P 的比值与纯水流过时间的差 Δt 与流过时间 t_0 的比值非常接近, 说明 OTS 改性玻璃粘度计虽然显著改变了玻璃表面的性质, 但是剪切无滑动条件依旧成立。笔者^[5]在测定 PVP 水溶液粘度时, 发现 PVP 水溶液流过时间测定之后纯溶剂的流过时间 t_0' 要比 PVP 水溶液流过时间测定之前纯溶剂的流过时间 t_0 短, 这一实验现象本来是难以理解的, 考虑到高分子在毛细管管壁的吸附会导致毛细管有效管径减小, 因此纯溶剂的流过时间应该因此变长才是。如果假定 PVP 的亲水基团优先吸附在毛细管管壁上, 导致界面性质发生显著改变, 根据本论文的研究结果, 纯溶剂流过时间变短这一实验现象可以得到很好的解释。

3 结语

剪切无滑动条件是连续介质力学研究流体流动时所做的基本假定之一。本文的实验和计算结果表明, 即便利用 OTS 将玻璃粘度计由亲水表面改性为憎水表面, 水在粘度计中的流动依旧满足剪切无滑动条件。玻璃表面性质改变导致水在 M 支管液面的弯曲程度发生变化, 由此改变了因液面弯曲而产生的附加压强。附加压强与促使液体流动的总压强的比值与流过时间的差 Δt

与流过时间 t_0 的比值基本是一致的。

参考文献

- [1] 钱人元. 高聚物的分子量测定. 北京:科学出版社, 1958: 25~47.
- [2] R S Cheng, Y Shao, M Liu et al. Eur. Polym. J., 1998, 34:1613.
- [3] R S Cheng, Y Yang, X Yan. Polymer, 1999, 40:3773.
- [4] H Y Yang, P P Zhu, C L Peng et al. Eur. Polym. J., 2001, 37: 1939.
- [5] 杨海洋, 李 浩, 朱平平 等. 化学通报, 2002, (9): 631.
- [6] 杨海洋, 朱平平, 任 峰 等. 化学通报, 1999, (5): 47.
- [7] A Dondos, C Tsisilianis. Polym. International, 1992, 28,151.
- [8] A Dondos, C Tsisilianis, G Staikos. Polymer, 1989, 30:1690.
- [9] 冯元桢. 连续介质力学. 北京:科学出版社, 1985: 297~300.
- [10] 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学. 北京:高等教育出版社, 7~42.