

Viskositätsanomalien in Flüssigkeitsgrenzzonen

I. Zur hydrodynamischen Theorie zweier in Flüssigkeit gegeneinander bewegter, verschieden geformter Festkörperflächen

G. PESCHEL und K. H. ADLFINGER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 24 a, 1113—1116 [1969]; eingegangen am 5. April 1969)

Starting from a hydrodynamic basic equation given by Reynolds a relation is derived which describes the kinetics of the approach of a spherically formed and a plane solid plate in a liquid with a viscosity coefficient η under the action of a force K .

Liquids which show a molecular long range orientation up to a distance of about 10^{-5} cm in the immediate neighbourhood of a solid surface have an enhanced viscosity coefficient in this surface zone as some authors found by determining the flux emitted from very thin capillaries. The problem of the kinetics of two differently formed solid plates approaching to extremely small distances is solved for this case.

Für eine Anzahl von Flüssigkeiten (Wasser, Benzol, Essigsäure, Aceton u. a.) ist bereits mit verschiedenartigsten Meßmethoden (Spaltdruck¹⁻³, elastisches Verhalten⁴, Wärmeleitfähigkeit⁵ usw.) nachgewiesen worden, daß von zwei Festkörperoberflächen begrenzte mikroskopisch dünne Flüssigkeitsschichten der Dicke 10^{-5} cm und kleiner einen bestimmten Grad von molekularer Richtungsorientierung gegenüber der freien, ungestörten Flüssigkeit aufweisen. Um diese Flüssigkeitsgrenzzone auch daraufhin zu untersuchen, ob hier die Viskosität gegenüber derjenigen der freien Flüssigkeit verändert ist, wurden Versuche ausgeführt, die hier nur kurz skizziert, in einer weiteren Mitteilung aber ausführlich beschrieben sind⁶.

Die Viskosität η_G einer Flüssigkeitsgrenzzone läßt sich prinzipiell durch Anwendung der geeignet formulierten Beziehung nach STEFAN⁷ und REYNOLDS⁸

$$\eta_G = \frac{4 \Delta t K}{3 \pi r_0^4} \frac{1}{1/h^2 - 1/h_1^2} \quad (1)$$

ermitteln, indem man zwei in die Meßflüssigkeit getauchte runde, plane Festkörperflächen mit dem Radius r_0 unter der Wirkung einer Kraft K längs ihrer gemeinsamen zentralen Achse von einem Flächenabstand h_1 auf einen Flächenabstand h bringt und die

dazu benötigte Zeitspanne Δt mißt. Vorausgesetzt sei, daß h_1 und h kleiner sind als die Dicke der orientierten Grenzzone zwischen den Festkörperflächen und daß diese von der Meßflüssigkeit hinreichend gut benetzt werden.

Die Anwendbarkeit von Gl. (1) setzt zwei ideal glatte Festkörperoberflächen und deren exakte Planparallelität voraus, was sich experimentell nicht erfüllen läßt. Über die Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit wird an anderer Stelle berichtet⁶. Wählt man ein sphärisch/planes Flächensystem, so sind Verkantungen der beiden Flächen für das vorliegende Problem gegenstandslos. Die Flächenabstände h bzw. h_1 lassen sich nach der Meßanordnung von PESCHEL zur Bestimmung des Spaltdruckes extrem dünner Flüssigkeitsschichten zwischen zwei Festkörperflächen ermitteln². Hier wird die Verlagerung der sphärischen, an einem Waagebalken befestigten Festkörperfläche gegenüber der planen, starr fixierten Fläche längs der gemeinsamen zentralen Achse über einen induktiven Verlagerungsaufnehmer mit angeschlossener Dehnungsmeßbrücke gemessen. Die Kopplung mit einem Oszillographen gestattet die Bestimmung von Δt . Die Kraft K läßt sich über einen extern steuerbaren Spulenstrom vorgeben, der den Waagebalken magnetisch auslenkt.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. G. PESCHEL, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstr. 9—11.

¹ B. V. DERYAGIN u. E. OBUCHOV, Acta Physicochim. URSS 5, 1 [1936].

² G. PESCHEL, Z. Phys. Chem. Frankfurt 59, 27 [1968].

³ G. PESCHEL u. K. H. ADLFINGER, Z. Phys. Chem. Frankfurt 63, 150 [1969].

⁴ U. B. BAZARON, B. V. DERYAGIN u. A. V. BULGADAEV, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 51, 969 [1966].

⁵ M. S. METSIK u. O. S. AIDANOVA, "Research in Surface Forces", Vol. 2, S. 169, Consultants Bureau, New York 1966. Herausg. B. V. DERYAGIN.

⁶ G. PESCHEL u. K. H. ADLFINGER, in Vorbereitung.

⁷ J. STEFAN, Sitz.-Ber. kaiserl. Akad. Wiss. 69, 713 [1874].

⁸ O. REYNOLDS, Phil. Trans. Roy. Soc. London 177, 157 [1886].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Für die Kinetik der Annäherung eines sphärisch/planen Festkörperflächenpaares existiert unseres Wissens bisher noch keine Beziehung, die der auf das System plan/plan bezogenen Gl. (1) entspricht. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die theoretischen Grundlagen zur Bestimmung von Grenzzonenviskositäten sehr dünner Flüssigkeitsschichten zwischen einer sphärischen und einer planen Festkörperfläche herzuleiten.

I. Das kinetische Verhalten zweier sich nähernder Festkörperflächen (sphärisch und plan) in Flüssigkeit ohne Grenzzonenorientierung

Zunächst soll der einfache Fall, nämlich die Annäherung einer sphärisch geformten Festkörperfläche mit dem Krümmungsradius R (A_1) und einer planen Festkörperfläche (A_2) in Flüssigkeit der Viskosität η ohne Grenzzonenorientierung betrachtet werden. Die Festkörperoberflächen werden als ideal glatt angenommen.

REYNOLDS⁸ gibt für den allgemeinen Fall folgende Beziehung an:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\xi^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\xi^3 \frac{\partial p}{\partial y} \right) = 6 \eta \left[(u_1 - u_2) \frac{\partial \xi}{\partial x} + 2 u_{12} \right]; \quad (2)$$

x und y sind kartesische Koordinaten in der Ebene der planen Festkörperoberfläche. ξ ist der längs der dritten Raumkoordinate z gemessene Abstand der Festkörperflächen im Punkt (x, y) ; der kürzeste Flächenabstand sei h (Abb. 1). p ist der den gleichförmigen Außendruck übersteigende x, y -ortsabhängige Zusatzdruck, da auf die Flächen eine äußere Kraft K einwirkt. $u_1 - u_2$ ist der Unterschied der Tangential-

geschwindigkeiten von A_1 und A_2 bezüglich der x, y -Ebene; $u_{12} = dh/dt$ ist ihre relative Geschwindigkeit in Richtung der z -Achse.

Läßt man eine Bewegung der Festkörperflächen nur längs ihrer gemeinsamen Achse in z -Richtung zu, so vereinfacht sich Gl. (2) zu

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\xi^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\xi^3 \frac{\partial p}{\partial y} \right) = 12 \eta \frac{dh}{dt}. \quad (3)$$

Übergang zu Polarkoordinaten

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

ergibt schließlich, wenn man noch beachtet, daß das Problem zentralsymmetrisch, d. h. nicht winkelabhängig ist:

$$\frac{d}{dr} \left(\xi^3 \frac{dp}{dr} \right) = 12 \eta \frac{dh}{dt}. \quad (4)$$

Der Abstand ξ gegenüberliegender Flächenelemente hängt von der Koordinate r ab:

$$\xi = h + \zeta(r). \quad (5)$$

Für einen Kugelabschnitt von A_1 (Abb. 1) mit der Höhe ζ und der Basisfläche πr^2 gilt:

$$r^2 = 2 R \zeta - \zeta^2$$

bzw., wenn wir von vornherein nur den Fall $\zeta \ll R$ betrachten:

$$\zeta = r^2/2 R. \quad (5a)$$

Gl. (4) ergibt mit Gl. (5) und Gl. (5a):

$$\frac{d}{dr} \left[\left(h + \frac{r^2}{2 R} \right)^3 \frac{dp}{dr} \right] = 12 \eta \frac{dh}{dt} \quad (6)$$

bzw. nach Ausführung der Differentiation:

$$\left(h + \frac{r^2}{2 R} \right)^3 \frac{d^2 p}{dr^2} + 3 \left(h + \frac{r^2}{2 R} \right)^2 \frac{r}{R} \frac{dp}{dr} = 12 \eta \frac{dh}{dt}. \quad (7)$$

Die Substitutionen

$$\xi = h + r^2/2 R \quad \text{und} \quad w = dp/dr$$

ergeben schließlich eine inhomogene lineare Differentialgleichung 1. Ordnung:

$$\frac{dw}{dr} + \frac{3 r}{R \xi} w = \frac{12 \eta}{\xi^3} \frac{dh}{dt}. \quad (8)$$

Die allgemeine Lösung ist

$$w \equiv \frac{dp}{dr} = \exp \left\{ - \frac{3}{R} \int \frac{r}{\xi} dr \right\} \cdot \left[C_1 + 12 \eta \frac{dh}{dt} \int \frac{1}{\xi^3} \exp \left\{ \frac{3}{R} \int \frac{r}{\xi} dr \right\} dr \right] \quad (9)$$

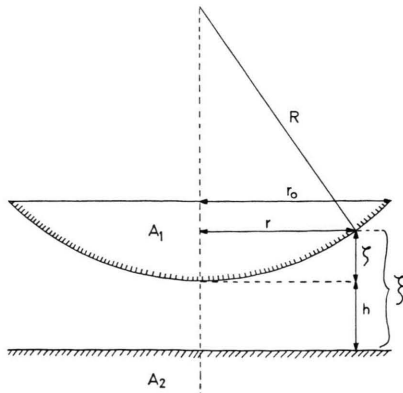


Abb. 1. Schema des plan/sphärischen Flächensystems mit zwischenliegender Flüssigkeitsschicht der Mindestdicke h .

oder ausintegriert:

$$\frac{dp}{dr} = \frac{1}{\xi^3} \left(C_1 + 12 \eta r \frac{dh}{dt} \right). \quad (10)$$

Da der Zusatzdruck für $r=0$ einen Extremwert annimmt, d. h. $dp/dr=0$, ergibt sich für die Integrationskonstante $C_1=0$. Aus der einfachen Beziehung

$$\frac{dp}{dr} = 12 \eta \frac{dh}{dt} \frac{r}{\xi^3} \quad (10a)$$

erhält man durch Integration

$$p = C_2 - 6 R \eta \frac{dh}{dt} \frac{1}{\xi^2}. \quad (11)$$

Die Integrationskonstante C_2 läßt sich ebenfalls leicht bestimmen, da am Flächenrande $r=r_0$ (Abb. 1) der Zusatzdruck verschwinden muß.

Die Lösung von Gl. (4) lautet also:

$$p = -6 R \eta \frac{dh}{dt} \left[\frac{1}{(h+r^2/2R)^2} - \frac{1}{(h+r_0^2/2R)^2} \right]. \quad (11a)$$

Die am Flächensystem wirksame Kraft ist gegeben zu:

$$K = \int_0^{r_0} p \cdot 2 \pi r dr$$

$$= -12 \pi R^2 \eta \frac{dh}{dt} \left[\frac{1}{h} - \frac{h+r_0^2/2R}{(h+r_0^2/2R)^2} \right]. \quad (12)$$

Für die hier nur interessierenden sehr kleinen Flächenabstände $h \ll r_0^2/2R$ läßt sich Gl. (12) noch einfacher darstellen:

$$K = -12 \pi R^2 \eta \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (13)$$

bzw. in anderer Schreibweise:

$$\frac{d \ln h}{dt} = - \frac{K}{12 \pi R^2 \eta}. \quad (13a)$$

wird deshalb Gl. (11a) unter Benutzung von Gl. (15) modifiziert:

$$p = -6 R \eta \frac{dh}{dt} \left[\frac{1}{(h+r^2/2R)^2} - \frac{1}{(h+r_0^2/2R)^2} + \frac{B}{(h+r^2/2R)^{m+2}} - \frac{B}{(h+r_0^2/2R)^{m+2}} \right]. \quad (16)$$

Behandlung von Gl. (16) analog zu Gl. (12) führt wieder auf einen Ausdruck für die gesamte wirksame Kraft:

$$K = -12 \pi R^2 \eta \frac{dh}{dt} \left[\frac{1}{h} - \frac{h+r_0^2/2R}{(h+r_0^2/2R)^2} + \frac{B}{m+1} \left(\frac{1}{h^{m+1}} - \frac{h+(m+2) \cdot r_0^2/2R}{(h+r_0^2/2R)^{m+2}} \right) \right]. \quad (17)$$

Die Ungleichung $h \ll r_0^2/2R$ bedingt die weitere Ungleichung

$$\frac{1}{h} \gg \frac{(m+2)1/(m+1)}{r_0^2/2R}, \quad (18)$$

Nähern sich die Festkörperflächen in der Zeit Δt von einem Abstand $h_1 \ll r_0^2/2R$ auf einen Abstand $h < h_1$, so gilt dafür die integrierte Gl. (13a):

$$\log h = \log h_1 - \frac{K}{27,6 \pi R^2 \eta} \Delta t. \quad (14)$$

Über eine experimentelle Prüfung von Gl. (14), nämlich ob der Auftrag $\log h$ gegen Δt eine Gerade liefert, wird später berichtet⁶.

II. Das kinetische Verhalten zweier sich nähernden Festkörperflächen (sphärisch und plan) in Flüssigkeit mit Grenzzonenorientierung

Eine wesentliche Komplikation für den Fall kleiner Flächenabstände $h \ll r_0^2/2R$ ist zu erwarten, wenn die Viskosität der Flüssigkeit in Nähe der Festkörperoberflächen verändert ist. Zwar finden sich in der Literatur keine brauchbaren quantitativen Angaben, doch dürfte zumindest für einige Flüssigkeiten (vor allem Wasser) der Nachweis erbracht sein⁹⁻¹², daß in der Flüssigkeitsgrenzzone die Viskosität bis zu Flächenabständen (bzw. Grenzzonendicken) in der Größenordnung von 10^{-5} cm deutlich erhöht ist.

Für die Abhängigkeit dieser Grenzzonenviskosität η_G vom kleinsten Flächenabstand h bzw. vom Abstand ξ gegenüberliegender Flächenelemente sei folgender Ansatz gemacht:

$$\eta_G = \eta (1 + B/\xi^m), \quad B \text{ und } m \geq 0. \quad (15)$$

Ersetzt man in Gl. (8) η durch η_G , so läßt sich die Lösung dieser Differentialgleichung nicht mehr in geschlossener Form darstellen. Zur Herleitung eines Bestimmungsverfahrens für die Parameter B und m

da der Zähler der rechten Seite höchstens den Wert 2 (für $m=0$) erreichen kann.

Ist h^+ der maximale Flächenabstand, bei dem noch eine molekulare Grenzzonenorientierung maß-

⁹ A. KLEMM, Phys. Z. **39**, 783 [1938].

¹⁰ J. C. HENNIKER, Rev. Mod. Phys. **21**, 322 [1949].

¹¹ B. V. DERYAGIN, N. N. FEDYAKIN u. M. V. TALAIEV, J. Colloid Interface Sci. **24**, 132 [1967].

¹² B. A. KHOLODNITSKII, Vestn. Leningrad Univ., Ser. Fiz. Khim. **23**, 153 [1968].

bar erfaßt werden kann², so gilt für $h < h^+$ schließlich:

$$K = -12 \pi R^2 \eta \frac{dh}{dt} \left[\frac{1}{h} + \frac{B}{m+1} \frac{1}{h^{m+1}} \right]. \quad (19)$$

Diese Beziehung muß aber für den Fall molekularer Grenzzonenorientierung noch dahingehend korrigiert werden, daß man an Stelle von K die Differenz $\Delta K = K - {}^kK(h)$ schreibt, wobei ${}^kK(h)$ eine von der Grenzzonendicke h abhängige Spaltkraft ist, die in dem hier betrachteten Abstandsbereich von 10^{-5} cm und weniger der Kraft K entgegenwirkt. Sie hat ihre Ursache in dem kleineren chemischen Potential der Grenzzone gegenüber dem der freien Flüssigkeit. Allerdings sollten für die aus dem Raum zwischen den Festkörperflächen ausströmende Flüssigkeit wegen der teilweisen Zerstörung der molekularen Fernorientierung die effektiven Werte ${}^kK(h)_{\text{eff}}$ kleiner sein als die statischen Werte, die sich durch unabhängige Messungen an der ruhenden Flüssigkeitsgrenzzone bestimmen lassen^{2, 13}. Aus Gl. (19) wird dann:

$$-\frac{\Delta K \cdot h}{dh/dt} - 12 \pi R^2 \eta = 12 \pi R^2 \eta \frac{B}{m+1} \frac{1}{h^m}, \quad (20)$$

wobei dh/dt an der Stelle h zu nehmen ist.

dh/dt ist hier stets negativ, d. h. $dh/dt = -|dh/dt|$. Logarithmieren von Gl. (20) ergibt:

$$\log \left[\frac{\Delta K \cdot h}{|dh/dt|} - 12 \pi R^2 \eta \right] - \log \left[12 \pi R^2 \eta \frac{B}{m+1} - m \log h \right] \quad (21)$$

Trägt man die linke Seite der Gl. (21) gegen $\log h$ auf, so sollte sich, falls alle angegebenen Ungleichungen hinreichend scharf sind und der hyperbolische Ansatz der Gl. (15) die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse genügend approximiert, eine Gerade mit dem Anstieg $-m$ und dem Ordinatenabschnitt $\log[12 \pi R^2 \eta \cdot B/(m+1)]$ ergeben, aus dem sich dann leicht B berechnen läßt. Da in Gl. (21) die Differenz $K - {}^kK(h)$, wie bereits oben gesagt, zu klein angesetzt sein dürfte, wird auch die ganze rechte Seite zu klein werden. Man erhält folglich ein zu niedriges Verhältnis $B/(m+1)$ bzw. zu hohe Werte für m .

Die so bestimmbaren Parameter m und B ergeben eingesetzt in Gl. (15) eine vollständige Lösung für die gesuchte Grenzzonenviskosität η_G . Die Anwendbarkeit von Gl. (21) wird in einer nachfolgenden Mitteilung⁶ behandelt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹³ G. PESCHEL u. K. H. ADLFINGER, Naturwiss. **54**, 614 [1967].