

УДК 532.783

Шатагина А. А., Шатагина Е. А., Шатагин И. А., Бутенко А. Ф.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082, Украина
E-mail: shatagina@gmail.com, alexbest82@mail.ru*

Энергия активации вязкого течения прослоек предельных углеводородов с квазимакроскопической приграничной структурой

*Исследовано влияние температуры на коэффициент вязкости в сдвиговом течении микронных прослоек предельных углеводородов: *n*-гептадекана, *n*-гексадекана и *n*-тридекана. В таких гетерофазных, включающих эпитропные жидкокристаллические слои, прослойках энергии активации вязкого течения препаратов в $\sim 2 \div 3$ раза выше, чем у жидкостей в «объеме».*

Известно, что на твердой подложке анизометричные молекулы ряда немезогенных органических жидкостей, в тонких (\sim мкм) приповерхностных слоях могут быть как и в жидких кристаллах ориентационно упорядочены. Такие эпитропные жидкокристаллические (ЭЖК) слои [1, 2], сформированные в приповерхностных слоях минеральных масел, играют основную роль в препятствии контакту поверхностей триады трения, обеспечивая надежную работу трибоузлов в широком интервале температур при протекании в них процессов граничного и полусухого трения [3, 4]. Основным компонентом минеральных масел являются нормальные алканы - ациклические углеводороды линейного строения, образующие гомологический ряд C_nH_{2n+2} [5]. В объеме этих жидкостей возможно образование [5, 6] (и распад) ассоциатов с межмолекулярными водородными связями С-Н...С. Как следует из теоретических [7, 8, 9] и экспериментальных [10] работ, из таких ассоциатов в жидкой фазе алканов на металлической подложке формируется квазикристаллическая фаза, для которой характерна преимущественно гомеотропная ориентация их анизометричных молекул. Толщина же метастабильного ЭЖК слоя на стали (в области, близкой к температуре кристаллизации жидкости) составляет $1 \div 3$ мкм [11, 12, 13].

При сдвиговом течении смазки между твердыми подложками триады трения работа внешней силы затрачивается не только на преодоление истинной (ньютоновской) вязкости, но и на разрушение ЭЖК слоя. Поэтому вопрос об энергии активации вязкого течения в гетерофазных слоях, содержащих ЭЖК, актуален как в теоретическом, так и прикладном аспектах.

Целью работы было установить влияние ЭЖК слоев на энергию активации сдвигового течения прослоек *n*-алканов. Изучались три их гомолога: *n*-тридекан ($C_{13}H_{28}$), *n*-гексадекан ($C_{16}H_{34}$) и *n*-гептадекан ($C_{17}H_{36}$). Куэттовское течение [1] этих жидкостей в прослойках между стальными подложками триады – в ротационной паре вискозиметра исследовалось в интервале ($\Delta T = T - T_{кр} \sim 25$ К),

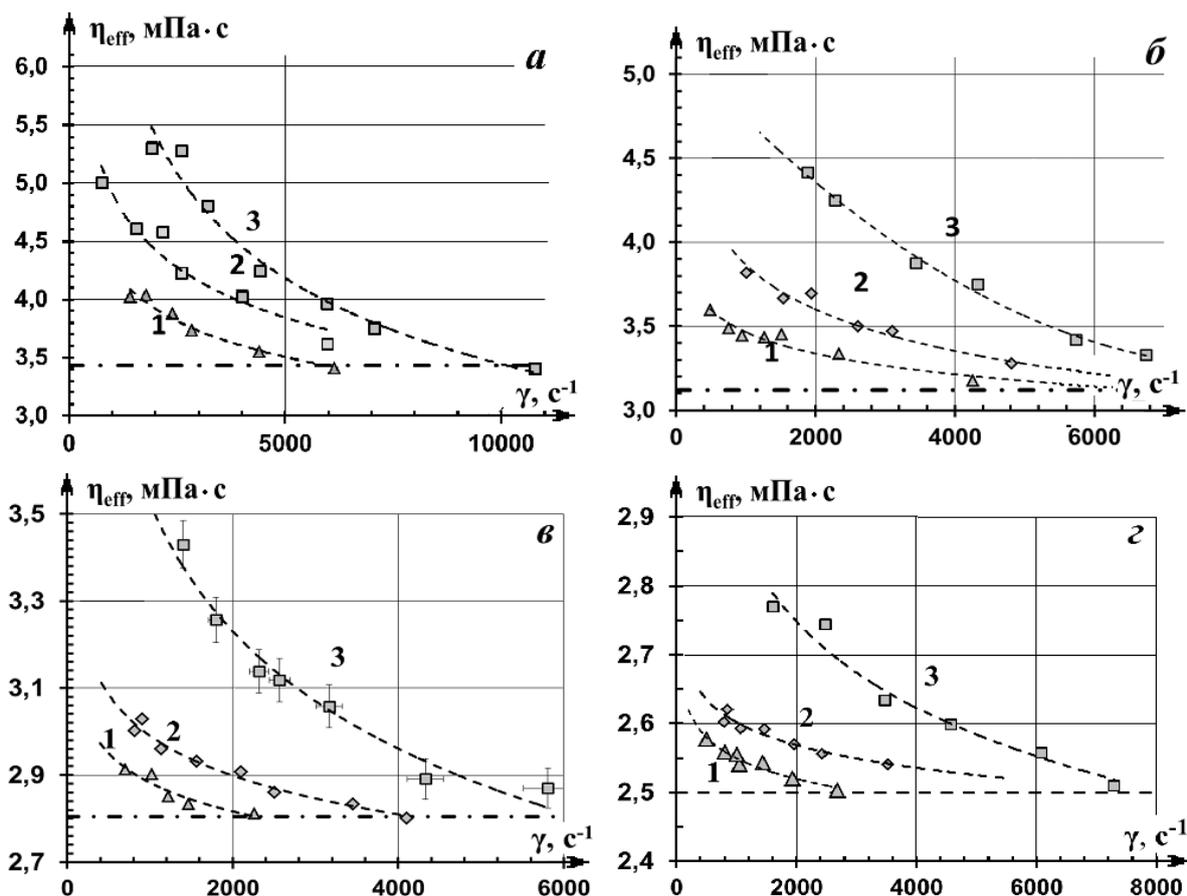


Рис. 1. Реокривые прослоек *n*-гексадекана между стальными подложками толщиной *D* (мкм): (1) ≈ 6 , (2) ≈ 4 , (3) – 1.5. ΔT и η_{0b} = а) 1.45 К, 3.43 мПа·с; б) 6.5 К, 3.12 мПа·с; в) 11.9 К, 2.8 мПа·с; г) 17.9 К, 2.5 мПа·с.

вблизи температур кристаллизации препаратов ($T_{кр}=267.95$ К, $T_{кр}=291.2$ К и $T_{кр}=295,1$ К, соответственно). В изотермических опытах в зазорах пары $D \approx 1.5; 4$ и 6 мкм определялось изменение эффективной вязкости η_{eff} (мПа·с) прослоек соответствующих толщин со скоростью сдвиговой деформации γ (s^{-1}) в них. Для иллюстрации такие экспериментальные реокривые $\eta_{eff}(\gamma)$ (при 4-х температурах) для *n*-гексадекана приведены на рис.1. Наблюдаемый неньютоновский характер течения препаратов в прослойках и отличие величины их вязкости в «объеме» (значений $\eta_{0b}(T)$ алканов из известных [14] температурных зависимостей этих коэффициентов и полученных нами в капиллярных ($\varnothing \sim 1, 1,5$ мм) вискозиметрах) свидетельствует об их структурированности – наличии в них ЭЖК слоев.

Из таких опытов с другими алканами следовало, что с увеличением длины алкильной цепи (в ряде *n*-тетра-, гекса-, гептадекан) вязкость их гетерофазных прослоек возрастает, что характерно и для *n*-алканов в «объеме» [14, 15]. Из рисунков 1 видно, что значения коэффициента вязкости η_{eff} при $\gamma \rightarrow 0$ в прослойках *n*-гексадекана уменьшаются при повышении температуры, а с ростом скорости деформации γ их эффективная вязкость уменьшается до величины коэф-

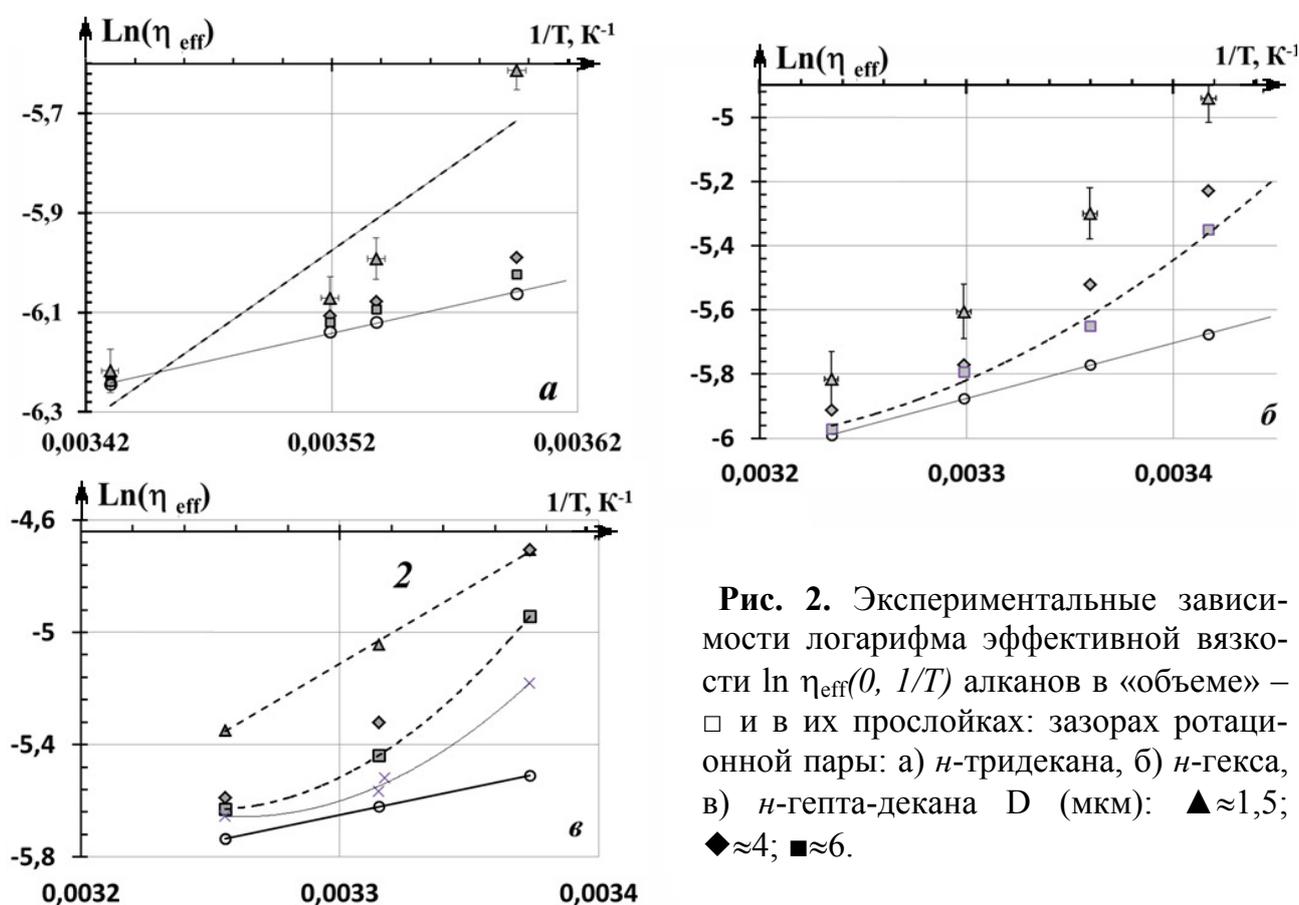


Рис. 2. Экспериментальные зависимости логарифма эффективной вязкости $\ln \eta_{\text{eff}}(0, 1/T)$ алканов в «объеме» – \square и в их прослойках: зазорах ротационной пары: а) *n*-тридекана, б) *n*-гекса, в) *n*-гепта-декана *D* (мкм): $\blacktriangle \approx 1,5$; $\blacklozenge \approx 4$; $\blacksquare \approx 6$.

коэффициента вязкости $\eta_{\text{об}}(T)$ в «объеме» жидкости. Это свидетельствует об изменении содержания в прослойках доли структурированного ЭЖК слоя, «срезании» его толщины от «начальной» d_{0s} , соответствующей не «деформированному» – при отсутствии сдвигового течения ($\gamma=0$). Из реологических опытов с привлечением различных структурных моделей течения гетерофазных прослоек *n*-алканов [11-13] были проведены оценки изменения $d_{0s}(T)$ их ЭЖК слоев с температурой. Основная погрешность таких оценок связана со сложностью измерений при малых $\gamma < 300 \text{ с}^{-1}$ и надежности значений $\eta_{\text{eff}}(0, T)$ при экстраполяции $\eta_{\text{eff}}(\gamma, T)$.

Энергии активации вязкого течения микронных прослоек *n*-алканов рассчитывали в предположении, что зависимость их вязкости от температуры может быть описана экспоненциальным законом Аррениуса [15]. В соответствии с активационной теорией течения жидкостей, $\eta_{\text{eff}}(0, T)$ аппроксимировались функцией $\eta_{\text{eff}}(0, T) = A \cdot \exp(E_s/kT)$, где E_s – энергия активации вязкого течения в прослойках препаратов (рис. 2).

Приведенные на рис.2 зависимости $\ln(\eta_{\text{об}}) = F(1/T)$ и, соответственно, значения $E_{\text{акт}}(T)$ жидкостей в «объеме», полученные в наших опытах, совпадают с литературными данными [15]. Существенная нелинейность (заметная даже в малом интервале ΔT) этих зависимостей связана с тем, что прослойки – гетерофазны, и изменение температуры при неизменной их толщине приводит к изменению соотношения содержания в них фазы изотропной («объемной») жидкости и структурированного ЭЖК слоя. В большей степени это проявляется в прослойках, соизмеримых с толщиной ЭЖК слоев в них. Поэтому рассчитан-

Таблица. Энергия активации $E_{об}$ и E_s (К) вязкого течения n -алканов в «объеме» и микронных прослойках ($\delta E_s \sim 10\%$).

Состояние гомолога	ГОМОЛОГИ		
	$C_{13}H_{28}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{17}H_{36}$
$E_{об}$ - в «объеме» жидкости	1110	1730	1830
E_s - в прослойке $D = 6$ мкм	1310	3280	5830
E_s - в прослойке $D = 4$ мкм	1530	3770	7500
E_s - в прослойке $D = 1,5$ мкм	3460	4800	5440
l_0 , длина алкильной цепи, Å	17.9	21.9	23.2

ные величины E_s (см. табл.) являются лишь аналогом энергии активации течения. Со структурированностью прослоек связано то, что E_s алканов в них значительно выше их значений $E_{об}$ для жидкостей в «объеме». С ростом длины алкильной цепи гомолога возрастает и энергия $E_{акт}$ течения его прослойки. С уменьшением толщины D прослоек энергия активации заметно возрастает, что может быть связано с перекрытием ЭЖК слоев в них.

Приведенные в таблице длины молекул l_0 n -алканов (как и для молекул любого гомолога в ряду n -парафинов) рассчитаны по формуле:

$$l_0 = [(n-1)l_{C-C} + 2l_{C-H}] \sin(\alpha/2),$$

где n – номер гомолога в ряду, l_{C-C} и l_{C-H} – длины соответствующих связей, α – валентный угол между связями C-C-C и H-C-H [16].

Таким образом, из экспериментальных измерений вязкости трех гомологов n -алканов между стальными подложками следует, что значения аналогов энергии активации E_s их сдвигового течения в микронных прослойках значительно выше (в 2÷3 раза) их величины $E_{об}$ в «объеме». Объясняется это наличием в прослойках квазимакроскопической эпитропно жидкокристаллической структуры.

Работа выполнена под руководством д. ф.-м. н., профессора Б.А. Алтоиза.

Литература:

1. Алтоиз Б.А., Кириян С.В. Структурированные приповерхностные слои нормальных алканов // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83, № 3. – С. 608-613.
2. Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Nikitenko I.I. Epitropic Liquid Crystal layers of Nonmesogens on Quartz Substrate // Journal of Colloid and Interface Science. – 1991. – Vol.145. – №2. – P. 441-446.
3. Алтоиз Б. А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев жидкости. – Одесса: Астропринт. –1996. – 153 с.
4. Березина Е. В., Корсаков М. Н., Павлов А. С. Фазовое состояние смазочных композиций // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – №3(33). – С. 32-38.
5. Шахпаронов М.И., Ашеко А.А., Усачева Т.М. Кинетика диэлектрически наблюдаемых процессов теплового движения в жидких алканах // Журнал физической химии. – 1984. – №11. – С. 2746-2749.

6. *Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я.* Олигомерное состояние вещества. – М.: Наука. – 2005. – 252 с.
7. *Xia T.K., Uzi Landman.* Structure and dynamics of surface crystallization of liquid n-alkanes // *Physical Review B.* – 1993. – Vol. 48. - №15. – P 313-315.
8. *Morikawa Y., Ishii H., Seki K.* Theoretical study of n-alkane adsorption on metal surfaces / *Y. Morikawa,* // *Physical Review B.* – 2004. – Vol. 69. – №.4. – P. 403-407.
9. *Алтоиз Б. А., Бондарев В. Н., Шатагина Е. А., Кириян С. В.* Модель организации эпитропной жидкокристаллической фазы // *Журнал технической физики.* –2014. – №7. – С. 58-61.
10. *Веттегрень В.И., Тупицына А.И.* Исследование структуры тонких слоев гексадекана на металлической подложке методом ИК-спектроскопии // *Письма в Журнал технической физики.* – Т. 24. –1998. – № 10. –С. 24-28.
11. *Алтоиз Б.А., Асланов С.К., Бутенко А.Ф.* Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек // *Фізика аеродисперсних систем,* – 2005, – №. 42. – С. 53 – 65.
12. *Алтоиз Б. А., Кириян С. В., Шатагина Е. А.* Исследование эффективной вязкости тонких прослоек алифатических жидкостей в поле флуктуационных сил, порождаемых твердыми подложками // *Журнал технической физики.* – 2010. – Т.80, № 10. – С. 37-40.
13. *Кириян С.В., Алтоиз Б.А., Шатагина Е.А., Шатагина А.А.* Влияние длины цепи молекулы тридекана и гептадекана на структурные характеристики их эпитропно-жидкокристаллических слоев // *Инженерно-физический журнал* – 2012. – Т.85, № 2. – С. 1-5.
14. *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов.* Под ред. *В. М. Татевского.* – М.:1960. – 412 с.
15. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. – М.: Химия. – 1977. – 439 с.
16. *Мельников Г. А., Полянский А.В.* Акустические, оптические и структурные характеристики в ряду линейных углеводородов // *Ультразвук и термодинамические свойства вещества.* – №32. – 2005. – С. 66-75.

Шатагіна Г. О., Шатагіна О. О., Шатагін І. О., Бутенко А. Ф.

Енергія активації в'язкої течії квазімакроскопічних прошарків насичених вуглеводнів з квазімакроскопічною приграничною структурою

АНОТАЦІЯ

Досліджено вплив температури на коефіцієнт в'язкості в зсувній течії мікронних прошарків насичених вуглеводнів: n-гептадекану, n-гексадекану, n-тридекану. В таких гетерофазних, що містять епітропні рідкокристалічні шари, прошарках енергії активації в'язкої течії препаратів у 2÷3 рази вищі, ніж у рідин в «об'ємі» .

Shatahina H. O., Shatahina O. O., Shatahin I. O., Butenko A.F.

The activation energy of the viscous flow of layers of saturated hydrocarbons with quasi macroscopic cross-borderstructure

SUMMARY

Influence of temperature on the viscosity coefficient in shear flow micron layers of saturated hydrocarbons n-heptadecane, n-hexadecane and n-tridecane. Such heterophasic interlayers (which are including epitropnye liquid crystal layers) activation energy of viscous flow 2÷3 times higher than that of liquids in the "volume".