

Кириян С.В., Алтоиз Б.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физики твердого тела*

Вязкостно-температурные характеристики структурно-неоднородных прослоек немезогенных предельных углеводов

*Исследовано влияние температуры на свойства структурно-неоднородных прослоек алифатических немезогенных предельных углеводов, таких как *n*-гексадекан и минеральное моторное масло. Установлено отличие вязкостно-температурных характеристик препаратов в «объеме» и тонкой прослойке. Это объясняется значительной ролью в последней пристенных структурированных слоев с повышенной вязкостью. В рамках реологической модели таких слоев «постоянной вязкости» показано, что с температурой слои плавятся, а ориентационная упорядоченность в них уменьшается.*

Образование вблизи твердой подложки структурированных эпитропно-жидкокристаллических (ЭЖК) слоев в ряде немезогенов с анизометричной формой молекул приводит к заметному отличию физических свойств тонких прослоек жидкости от их свойств в «объемной» фазе [1]. Так, наличие этих слоев в углеводородных смазочных жидкостях [2] и их базовых компонент (в частности, предельных углеводов [3]) в достаточно тонкой прослойке за счет ее частичного структурирования проявляется в оптической анизотропии последней [4]. Кроме того, и измеряемая – «эффективная» вязкость такой прослойки отличается от вязкости «объемной» жидкости¹. Заметная структурная неоднородность микронных прослоек предельных углеводов, входящих в основу смазочных масел, определяя неньютоновский характер вязкого течения [6–8], значительным образом влияет на диссипативные свойства смазки [1, 9], особенно в трибоузлах, работающих в режиме смешанного трения. Одним из основных факторов, определяющим безотказную работу трибосопряжения, является диапазон его эксплуатационных температур, верхний предел которых для ДВС составляет $T < 400$ К. Известно, что высокие температуры приводят к значительным изменениям свойств смазочных жидкостей, в частности срабатыванию их присадок [10] (противоизносных, вязкостных). В тонких прослойках свойства жидкости связаны с температурой из-за зависимости от нее структуры ЭЖК. Влияние предварительного прогрева масла на свойства приповерхностного структурированного слоя исследовалось [4] методом измерения двулучепреломления (ДЛП) в его тонких ($D \sim 10$ мкм) прослойках между стальными подложками щелевого световода. Изучалась взаимосвязь величины оптической

¹ Это обстоятельство, по-видимому, следует учитывать при использовании известной [5] вискозиметрической методики для расчета молярной массы полимеров по результатам измерения вязкости их растворов в микронных прослойках ротационных вискозиметров.

анизотропии (Δn), появление которой обусловлено наличием ЭЖК на ограничивающих прослойку подложках, с предварительным прогревом ($T \sim 360$ К) жидкости. Было установлено, что предварительный прогрев масляных прослоек отрицательно сказывается на структурных свойствах их ЭЖК. Так, уменьшение величины оптической анизотропии свидетельствовало о разрушении структурной упорядоченности пристеночных слоев углеводородного моторного масла на смешанной основе. Однако больший интерес представляет исследование свойств таких прослоек (включающих ЭЖК) непосредственно при их течении и в температурном диапазоне прогрева масла, который соответствует пусковому режиму работы двигателя. Как правило, такой режим обычно характеризуется повышенным износом рабочих поверхностей трения. Это связано с тем, что при этом толщина ($D \sim 0.1-1$ мкм) масляной прослойки обычно недостаточна для реализации бесконтактного взаимодействия поверхностей трения. В этом случае противоизносные характеристики прослоек смазки в триадах трения в значительной мере определяются наличием и свойствами их ЭЖК слоев.

Поэтому целью работы явилось исследование влияния температуры на свойства структурированных ЭЖК слоев, существующих в тонкой прослойке триады трения. Эта задача решалась на основании анализа результатов исследования структурно-реологических свойств таких прослоек немезогенных алифатических жидкостей в диапазоне пусковых температур двигателя. В качестве объектов исследования были выбраны представитель гомологов нормальных алканов – н-гексадекан ($C_{16}H_{34}$) и минеральное моторное масло SAE 15W40. Изучалось влияние температуры и скорости сдвигового течения на вязкость этих жидкостей в их тонких (толщиной $D = 1.5$ мкм) прослойках между стальными подложками. Для этого по методике, описанной в [11], ротационным вискозиметром измерялись коэффициенты их «эффективной вязкости» $\eta_{эфф}$ при фиксированных температурах и различных скоростях сдвиговой деформации. Значения полученных при этом коэффициентов сравнивались с коэффициентами $\eta_{об}$ вязкости тех же жидкостей в «объеме».

Последние определялись вискозиметрами Оствальда, в которых за счет значительных диаметров ($\varnothing \sim$ мм) капилляров относительное содержание структурированных слоев и влияние их на эффективную вязкость жидкости ничтожно.

Наблюдаемое отличие коэффициента $\eta_{эфф}$ в тонких прослойках от его значения $\eta_{об}$ в «объеме» ($\eta_{эфф}/\eta_{об} \neq 1$) свидетельствовало о наличии в этих прослойках пристеночных структурированных слоев. Экспериментальные зависимости величины безразмерной (относительной) вязкости ($\eta_{отн} = \eta_{эфф}/\eta_{об}$) исследовавшихся жидкостей от скорости сдвиговой деформации γ (c^{-1}) использовались для установления их реологических особенностей в прослойке и влияния на последние температуры. Соответствующие реологические кривые – $\eta_{отн} = f(\gamma)$ для прослоек н-гексадекана и масла SAE 15W40 толщиной 1.5 мкм в температурном диапазоне $T \sim 295 - 322$ К представлены на рис.1 и рис.2.

Как видно из рисунков, вплоть до значительной ($\gamma \sim 5000$ c^{-1}) скорости деформации эффективная вязкость $\eta_{эфф}$ обеих жидкостей в прослойке выше ($\eta_{отн} > 1$) их вязкости в «объеме» $\eta_{об}$.

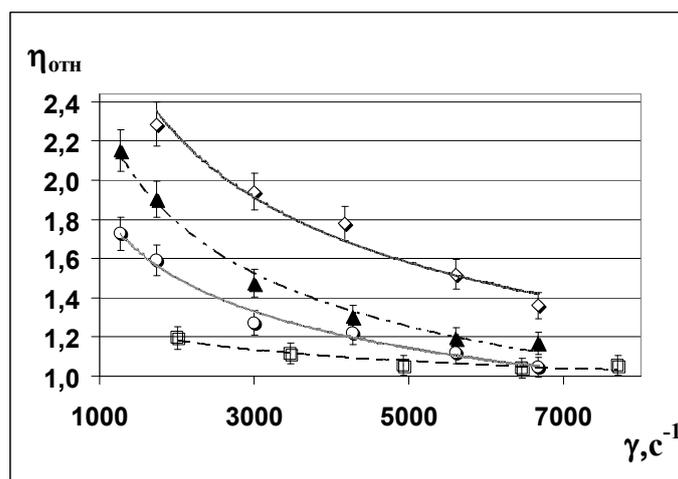


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости $\eta_{отн}$ *n*-гексадекана в прослойке толщиной $D \sim 1.5$ мкм от приложенных скоростей деформаций γ .
T, K: \diamond – 295; \blacktriangle – 308; \circ – 318; \square – 322.

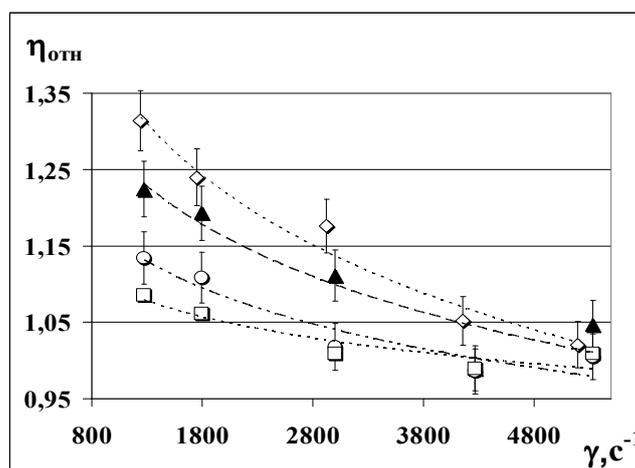


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости $\eta_{отн}$ минерального масла SAE 15W40 в прослойке толщиной $D \sim 1.5$ мкм от приложенных скоростей деформаций γ .
T, K: \diamond – 296; \blacktriangle – 310; \circ – 321; \square – 328.

Это, как и ранее [11], указывает на то, что прилегающие к подложкам триады слои более вязкие и ориентация молекул в них – гомеотропная.

Уменьшение эффективной вязкости $\eta_{эфф}$ структурно неоднородной прослойки с ростом сдвиговой деформации γ можно объяснить разрушением – «срезанием» ЭЖК слоев течением и переходом их при $\gamma > 5000 \text{ c}^{-1}$ из структурированного состояния в изотропное, для которого $\eta_{эфф} \approx \eta_{об}$. Увеличение температуры приводит к смещению представленных на рис. 1,2 реологических кривых $\eta_{отн} = f(\gamma)$ в сторону уменьшения вязкостей $\eta_{отн}$, что свидетельствует о разрушении ориентационной упорядоченности в ЭЖК слоях (их «последном плавлении» [1]) и с ростом температуры.

Отмеченное влияние последней приводит к различию и вязкостно-температурных свойств исследовавшихся жидкостей в состоянии тонкой про-

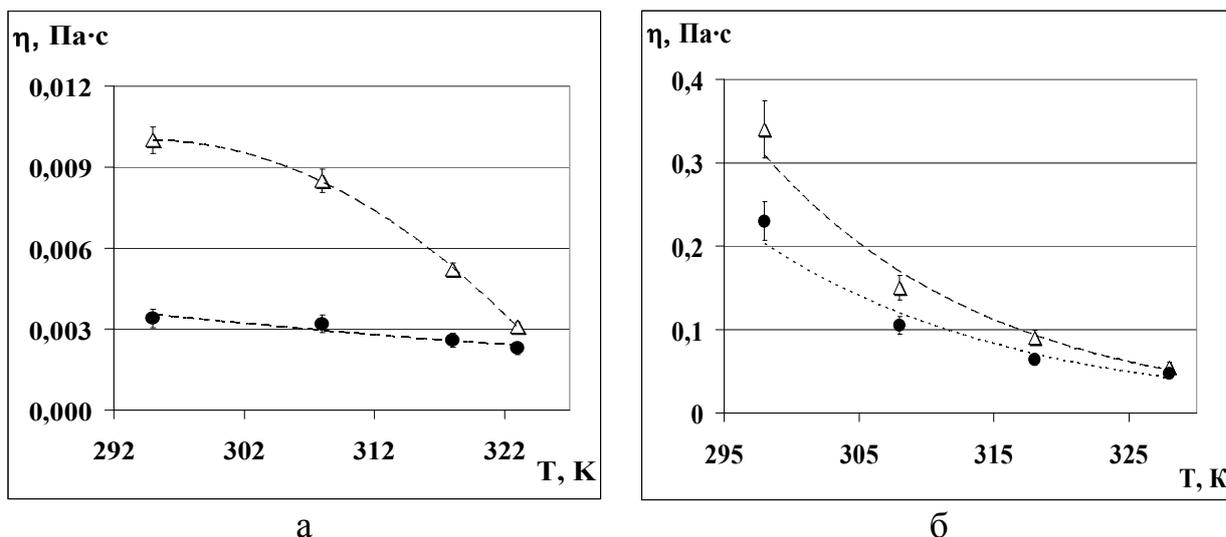


Рис.3. Вязкостно-температурные зависимости *n*-гексадекана (а) и масла SAE 15W40 (б):
 ● – вязкость жидкостей в «объеме» $\eta_{об}$, измеренная капиллярным ($\varnothing=2.62$ мм) вискозиметром, Δ – эффективная вязкость $\eta_{эфф}$ жидкостей в зазоре ($D\sim 1.5$ мкм) ротационной пары вискозиметра.

слойки (в которой содержание и роль структурированных пристенных слоев значительна) и в объеме. Вязкостно-температурные зависимости $\eta = f(T)$ жидкостей в прослойках 1.5 мкм можно установить из приведенных (на рис.1 и рис.2) экспериментальных реологических кривых для этих прослоек при различных температурах. Такие искомые зависимости представлены на рис.3 для значений «предельных» коэффициентов вязкости жидкостей (их величине, экстраполированной к скорости деформации $\gamma \rightarrow 0$, т.е. при отсутствии течения) при соответствующих температурах.

Установленное отличие свидетельствует о том, что в режиме эксплуатационных температур заявленные в паспортных данных вязкостно-температурные свойства смазочного материала могут не соответствовать реальным – в условиях его «работы» в трибосопряжении. Следовательно, и его индекс вязкости, не учитывающий поправку, обусловленную возможной структурной неоднородностью тонких прослоек, не вполне отражает соответствующие свойства смазки, в частности в режимах смешанного трения, в которых роль ЭЖК значительна.

Для оценки влияния температуры на структурные параметры собственно приповерхностных структурированных слоев в работе использовалась структурно-реологическая модель течения прослойки с ЭЖК слоями «постоянной вязкости» [11]. В этом их представлении модель позволяет получить зависимость толщины d_s «вязкого» ЭЖК слоя от скорости деформации γ . В свою очередь, из этой зависимости можно рассчитать начальную (в отсутствие течения при $\gamma \rightarrow 0$) толщину d_{0s} модельного слоя и степень структурной упорядоченности молекул в нем, определяемую введенным параметром «гидродинамической прочности» слоя γ^* [11].

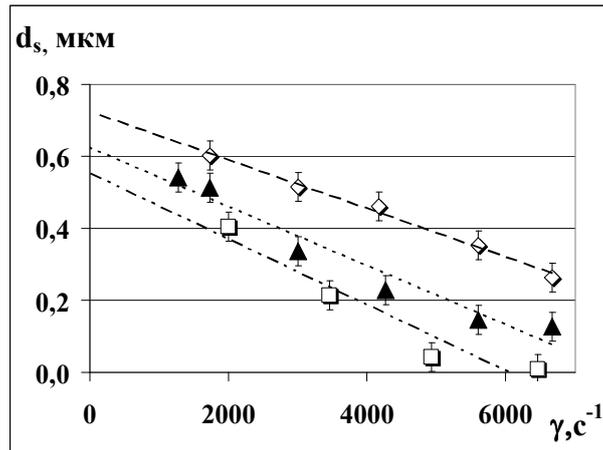


Рис. 4. Расчетные зависимости толщины ЭЖК слоя (в его модели «постоянной вязкости») от скорости деформации в прослойке *n*-гексадекана толщиной $D \sim 1.5$ мкм.
 T, K : \diamond – 295; \blacktriangle – 308; \square – 322.

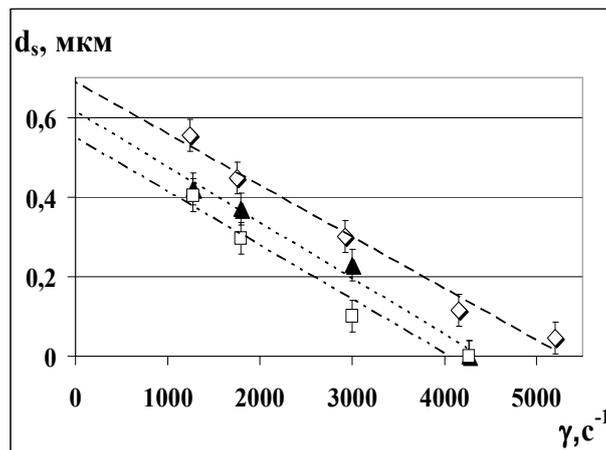


Рис. 5. Расчетные зависимости толщины ЭЖК слоя (в его модели «постоянной вязкости») от скорости деформации в прослойке минерального масла SAE 15W40 толщиной $D \sim 1.5$ мкм.
 T, K : \diamond – 296; \blacktriangle – 310; \square – 328.

Используя экспериментальные реологические кривые (рис. 1,2), в рамках принятой модели были рассчитаны искомые зависимости $d_s = f(\gamma)$ для ЭЖК слоя в тех же тонких ($D \sim 1.5$ мкм) прослойках *n*-гексадекана и масла SAE 15W40 (рис. 4, 5).

Как следует из представленных графиков, удвоенная начальная толщина модельного ЭЖК слоя $2d_{0s}$ соизмерима с толщиной прослойки D , что свидетельствует о структурированности прослойки по всему ее объему. С увеличением температуры (от 295 до 328 К) начальная толщина слоя d_{0s} несколько уменьшается (от ~ 0.7 до ~ 0.55 мкм). В рамках представленной модели это объясняется появлением в центральной области прослойки изотропной жидкости в результате разрушения ориентационной упорядоченности молекул пристеночных структурированных слоев. Этим же объясняется и уменьшение

«гидродинамической прочности» слоя: $\gamma^*(295 \text{ K}) \sim 7000 \text{ с}^{-1}$, $\gamma^*(308 \text{ K}) \sim 5000 \text{ с}^{-1}$, $\gamma^*(322 \text{ K}) \sim 3500 \text{ с}^{-1}$ для н-гексадекана и $\gamma^*(296 \text{ K}) \sim 3500 \text{ с}^{-1}$, $\gamma^*(310 \text{ K}) \sim 3000 \text{ с}^{-1}$, $\gamma^*(328 \text{ K}) \sim 2500 \text{ с}^{-1}$ для масла SAE 15W40, соответственно.

Таким образом, экспериментально установлено, что между стальными подложками модельной триады трения вязкостно-температурные свойства тонких прослоек немезогенных алифатических жидкостей не соответствуют характеристикам, устанавливаемым стандартными методиками при измерении вязкости препаратов в «объеме». Объясняется это с тем, что в тонкой прослойке заметнее проявляется наличие на ограничивающих ее подложках пристеночных слоев с вязкостью, отличной от вязкости изотропной фазы жидкости. Характер изменения структурных параметров этих слоев, рассчитанных в их модели «постоянной вязкости», свидетельствует о том, что с ростом скорости течения и повышением температуры уменьшается толщина слоя и степень ориентационной упорядоченности молекул в нем.

Литература:

1. Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев жидкости. – Одесса: Астропринт, 1996. – 153 с.
2. Кириян С.В. Прослойки масел на синтетической основе в модельных статической и динамической триадах трения // Межд. Научн.-технич. Конф. Полкомтриб – 2009. – Гомель. – 2009. – С. 103–104.
3. Kiriyan S.V., Shatagina E.A., Shatagina H.A., Bytenko A.F. Normal alkanes' adjacent-to-wall molecular order // Сборн. Тез. Междн. Конф. Эврика. – Львов. – 2009. – С 44.
4. Алтоиз Б.А., Кириян С.В., Поповский А.Ю. Структурированные приповерхностные слои синтетических и полусинтетических масел на подложке с профилированным микрорельефом // Физика аэродисперсных систем. – Одесса. – 2007. – В. 44. – С. 58–66.
5. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М., 1963. – 335 с.
6. Алтоиз Б.А., Кириян С.В. Структурированность масляных прослоек и повышение эффективности эксплуатации узлов трения // Тез. Докл. III Межд. Конф. «Современные проблемы триботехники», Николаев. – 2009. – С. 59–60.
7. Кириян С.В., Алтоиз Б.А. Гетерофазные микронные прослойки немезогенных смазочных жидкостей в сдвиговом течении // 2 Конф. Молод. Ученых «Реолог. гетерофазных систем». – Звенигород. – 2009. – С. 113–114.
8. Кириян С.В., Бутенко А.Ф., Шатагина А.А., Шатагина Е.А. Вязкость синтетических масел и возможность их идентификации // Тр. науч.-практ. конф. «Аналит. контр. качест. и безопасн. веществ и материалов». – Одесса. – 2007. – С. 147–151.
9. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М. : Наука, 1964. – 541 с.

10. Шевеля В.В., Олександренко В.П. Трибохимия и реология износостойкости. – Хмельницкий, 2006. – 278 с.
11. Алтоиз Б.А., Асланов С.К., Бутенко А.Ф. Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек // Физика аэродисперсных систем. – 2005. – №. 42. – С. 53–65.

Кіріяч С.В., Алтоїз Б.А.

В'язкісно-температурні характеристики структурно-неоднорідних прошарків немезогенних граничних вуглеводнів

АНОТАЦІЯ

Досліджено вплив температури на властивості структурно-неоднорідних прошарків аліфатичних немезогенних граничних вуглеводнів, таких як n-гексадекан і мінеральне моторне мастило. Встановлено відміну в'язкісно-температурних характеристик препаратів в «об'ємі» і тонкому прошарку. Це пояснюється значною роллю в останній приповерхневих структурованих шарів з підвищеною в'язкістю. У рамках реологічної моделі таких шарів «постійної в'язкості» показано, що з температурою шари плавляться, а орієнтаційна впорядкованість у них зменшується.

Sergiy V. Kiriyan, Boris A. Altoiz

Viscosity-temperature dependences of non-mesogenic saturated hydrocarbon structurally inhomogeneous interlayers

SUMMARY

Temperature influence upon properties of structurally inhomogeneous interlayers of aliphatic non-mesogenic saturated hydrocarbons such as n-hexadecane and mineral motor oil is researched. Thin interlayer and «volume» viscosity-temperature dependence differences are determined. It's connected with interlayer's higher viscosity wall-adjacent layers significant influence. It's shown in scope of rheological model of such «constant viscosity» layer that temperature rise leads to layer melting and its orientation ordering fracture.