

Кириян С.В., Алтоиз Б.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
svkiriyan@mail.ru, altba@mail.ru*

Эпитропные жидкокристаллические слои синтетических масел и их влияние на сдвиговое течение

Экспериментально в модельной триаде трения установлена повышенная вязкость микронных прослоек синтетического масла по сравнению с его вязкостью в «объеме». Наблюдаемое отличие связывается с организацией структурированных гомеотропно ориентированных приповерхностных слоев жидкости на подложках, ограничивающих прослойку. С ростом скорости сдвигового течения эффективная вязкость прослоек уменьшается, что объясняется «срезанием» структурированного слоя.

Как правило, физические показатели смазочных материалов (вязкость, плотность, температура вспышки и застывания) и эксплуатационные показатели (смазочные свойства, индекс вязкости, термодеструкция, стабильность к окислению и др.), устанавливаются для препаратов в «объеме». Это область препарата, настолько удаленная от подложки, что твердые поверхности (ограничивающие исследуемые образцы) измерительных ячеек приборов (например, капилляров вискозиметра Оствальда миллиметровых диаметров) не сказываются на свойствах жидкости. Однако, в триаде трения смазки «работают» обычно в тонких – микронных прослойках между твердыми подложками. Так как в малых объемах жидкости (в полимолекулярных слоях у фазовой границы с твердой подложкой) ее структура может быть значительно изменена, очевидно, что необходимо знание соответствующих показателей смазочных жидкостей именно в этих, измененных действием приповерхностных сил подложек, областях.

Ярким примером такого изменения являются мезогены, в мезофазе которых подложки навязывают тип ориентационной упорядоченности и определяют монодоменность образца в объеме ЖК ячейки. Однако и в немезогенных жидкостях с анизометричными молекулами - ароматиках и алифатиках (последние являются основами смазочных масел) в протяженной (до нескольких микрон на металлической лиофильной подложке) приповерхностной области могут образовываться ориентационно упорядоченные слои, в частности, эпитропно - жидкокристаллические (ЭЖК) [1].

Их наличие находит свое отражение при объяснении противоизносных свойств минеральных масел [2, 3]. Проблемы смазывания, связанные с эксплуатацией триботехнических систем в экстремальных условиях, решаются разработкой и внедрением смазочных материалов на синтетической основе. Они отличаются от минеральных масел более широким температурным диапазоном работы, увеличивая надежность холодного пуска, обладая повышенной устой-

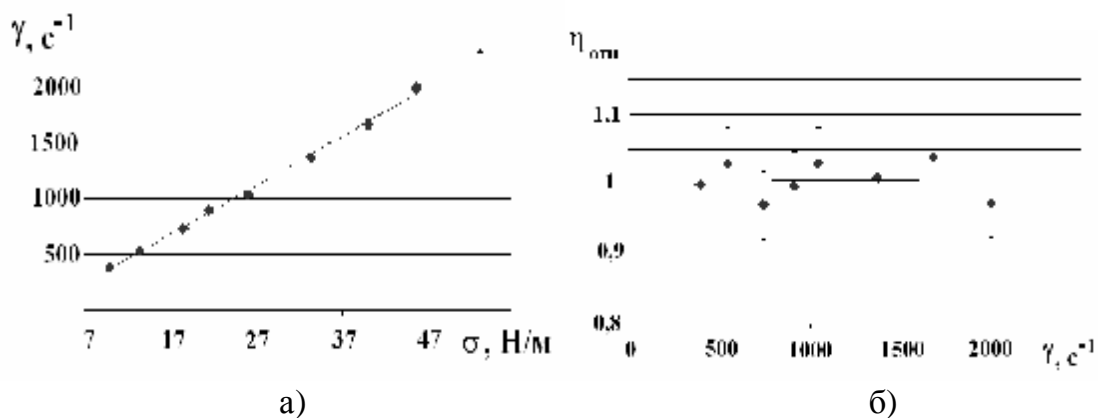


Рис.1 Экспериментальные реологические зависимости прослойки ($D = 5$ мкм) «чистого» вазелинового масла в модельной триаде трения. а) скорость деформации g (s^{-1}) от напряжения сдвига S (N/m^2); б) безразмерный относительный коэффициент эффективной вязкости прослойки $\eta_{\text{отн}}$ от g ; $T = 302$ К.

чивостью к испарению и окислению, сниженным расходом, невысокой токсичностью по сравнению с маслами минеральными. История создания таких высококачественных смазочных материалов насчитывает уже более полувека. Однако ввиду того, что фирмы – производители постоянно совершенствуют свои технологии и ищут пути повышения качества своей продукции, к которым можно отнести поиск новых основ и эффективных многофункциональных присадок, актуальность изучения физико-химических свойств синтетических масел, тем более, в свете вышесказанного, в тонких микронных прослойках очевидна.

Для жидкостей (ароматических, алифатических [4 – 6], минеральных [3] и синтетических масел [7]) наличие и структурные характеристики ЭЖК слоев в таких прослойках были установлены в «статических» триадах: между диэлектрическими [4 – 6] и стальными подложками [3, 7]- при отсутствии относительного их перемещения, и, соответственно, течения жидкой прослойки в триаде. Для минерального масла эти характеристики были изучены и в модельных «динамических» триадах: жидкости при напорном течении микронных прослоек в плоском капиллярном вискозиметре [8] и при сдвиговом течении – в вискозиметре ротационном [9]. С использованием последнего в настоящей работе изучались реологические особенности при сдвиговом течении микронных прослоек синтетического масла Mobil 5W40.

Определение характеристик ориентационно - упорядоченных приповерхностных слоев (толщины и типа структуры) в таких прослойках и влияние на эти характеристики интенсивности их течения проводились по методике, подробно описанной в [9]. Как и в [9], моделью триады являлась система из исследуемой прослойки (толщиной D от ~ 2 до ~ 40 мкм) жидкости и ограничивающими ее подложками - стальными поверхностями коаксиальных цилиндров ротационной пары реометра. В куэтовском течении структурно неоднородной прослойки устанавливалась ее «эффективная» вязкость $\eta_{\text{эфф}}$, т.е. вязкость такой однородной прослойки жидкости, в которой таким же сдвиговым напряжениям σ отвечают те же скорости деформации $\dot{\gamma}$. Отличие измеряемой вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ от

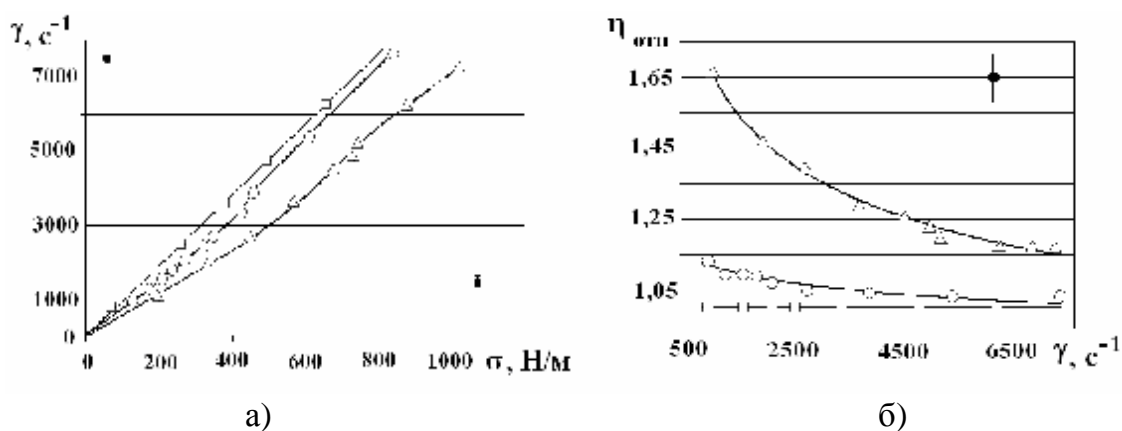


Рис.2. Экспериментальные реологические зависимости прослоек масла Mobil 5W40 в модельной триаде трения. а) скорость деформации g (c^{-1}) от напряжения сдвига S (H/M); б) относительный коэффициент эффективной вязкости прослойки $\eta_{отн}$ от g (c^{-1}). Толщина D прослоек Δ - 2 мкм, \circ - 5 мкм, \square - 40 мкм. $T = 300 K$.

«объемной» вязкости жидкости η_0 (получаемой в капиллярных $\varnothing = 2.62; 1.31$ и 0.99 мм вискозиметрах), и зависимость $\eta_{эфф}$ от γ позволяло судить о появлении в ней структуры.

Ранее было установлено [8, 10] отсутствие структурированных приповерхностных слоев в прослойках тщательно очищенного (не легированного ПАВ) вазелинового масла - неспособного к образованию ЭЖК слоев на твердой подложке. Это подтвердилось и в наших контрольных вискозиметрических опытах с таким маслом. На рис.1а представлена экспериментальная, традиционная для реологии зависимость $\gamma = f(\sigma)$: скорость деформации – $\gamma(c^{-1})$ в прослойке «чистого» вазелинового масла ($D = 5$ мкм) от напряжения сдвига – σ (H/M^2) в ней.

Отсутствие каких - либо эффектов, связанных со структурированием в прослойке подтверждает линейность графика этой зависимости. Более наглядно иллюстрирует этот вывод поведение относительной вязкости $\eta_{отн}$ микронных прослоек жидкости (по отношению к ее вязкости в «объеме», $\eta_{отн} = \eta_{эфф}/\eta_0$) при различных скоростях сдвиговой деформации γ в ней. Приведенный на рис.1 б соответствующий график зависимости безразмерного коэффициента $\eta_{отн}$ от γ , свидетельствует о независимости коэффициента вязкости масляной прослойки от скорости течения жидкости, т.е. о ее ньютоновском характере. В свою очередь, результат $\eta_{отн} = 1$ указывает на то, что если в такой 5-ти микронной прослойке структурированные пристенные слои на подложках, ограничивающих прослойку, и существуют, то их толщина d_s настолько мала ($d_s < 2,5$ мкм), что они не сказываются на реологии прослойки вазелинового масла.

Результаты для синтетического масла Mobil 5W40 - исследования вязкости его микронных прослоек существенно иные. Реологические зависимости в модельной триаде трения для этих прослоек ($D = 2; 5$ мкм и, для сравнения, в «толстой» прослойке – $D = 40$ мкм) представлены на рис.2.

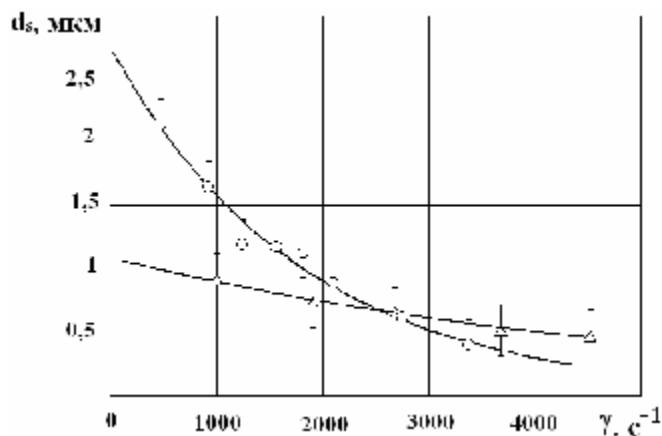


Рис.3 Расчетная зависимость толщины d_s (мкм) ЭЖК слоя (в его модели «срезаемого и постоянной вязкости») масла Mobil 5W40 от скорости деформации g (c^{-1}). Прослойки D (мкм): \circ - 5 мкм и Δ - 2 мкм.

Реологические кривые течения (рис.2 а) для прослоек препарата Mobil 5W40 толщиной $D = 2$ и 5 мкм имеют S – образный вид (для последней - менее выраженный), что свидетельствует уже о не-newтоновском характере течения жидкости, обусловленном, очевидно, структурными особенностями ее микронных прослоек. С уменьшением толщины прослойки реологическая кривая при тех же скоростях деформации γ смещается в сторону более высоких сдвиговых напряжений σ , что связано с возрастанием коэффициента эффективной вязкости в более тонких прослойках (как это видно из рис.2 б). С ростом скорости деформации γ эффективная вязкость прослойки уменьшается, но остается (для прослойки $D = 2$ мкм) и при значительных скоростях выше «объемной» ($\eta_{эфф} > 1$). Вязкость прослойки $D = 5$ мкм также с ростом γ уменьшается, но при $\gamma \geq 3000 c^{-1}$ становится равной вязкости жидкости в «объеме». Для прослойки толщиной $D = 40$ мкм эффективная вязкость не зависит от скорости деформации и численно равна вязкости «объемной» жидкости.

Установленные закономерности объясняет наличие на каждой из поверхностей подложек, ограничивающих прослойку, структурированного слоя с иной вязкостью, большей, чем вязкость препарата в «объеме»¹. Относительный вклад этих слоев в «эффективную» вязкость прослойки в более тонких прослойках выше, что указывает на пространственную ограниченность слоя - его конечную толщину.

Изменение вязкости тонких прослоек с ростом интенсивности течения $\eta_{эфф}=f(\gamma)$ связано со снижением роли этого вклада, обусловленным изменением

¹ Повышенное значение вязкости, очевидно, обусловлено преимущественно гомеотропной ориентацией молекул в пристенных слоях. В ЖК (и ЭЖК) этот вид ориентации, которой способствует также дополнительное введение ПАВ, обычно реализуется на гладких поверхностях. Таковыми являются поверхности ротационной пары реометра (параметр шероховатости $R_a = 25$ нм, 12-й класс обработки). Однако как было показано в [2, 7], модифицирование поверхности нанесением гребнеобразного микрорельефа приводит к переориентации молекул ЭЖК фазы в преимущественно планарную текстуру, снижая коэффициент трения, но уменьшая, однако, прочность таких слоев в нормальном направлении.

течением структуры слоев и (или) уменьшением их толщины. Независимость $\eta_{\text{эфф}}$ от скорости деформации γ в «толстой» - толщиной 40 мкм прослойке, начиная уже с малых скоростей ($\gamma \geq 100 \text{ с}^{-1}$), и совпадение $\eta_{\text{эфф}}$ с коэффициентом «объемной» вязкости η_0 , свидетельствует, как и в случае с вазелиновым маслом (но в более тонких его прослойках) о незначительности влияния структурированных слоев в такой прослойке на ее вязкость.

Такие структурно неоднородные прослойки в первом приближении можно рассматривать как двухфазные, состоящие из «объемной» (изотропной) жидкости в их центральной части и ЭЖК слоев на периферии. Поэтому данные об эффективной вязкости прослоек различной толщины и изменения этой вязкости с течением использовать для оценки реологических свойств собственно ЭЖК слоя можно лишь в рамках определенной его реологической модели. Пренебрегая, как и в [7] пространственной структурной неоднородностью этого слоя, в [9] для описания его свойства использовалась простая модель «срезаемого» течением слоя однородного и постоянной (не зависящей ни от координат, ни от скорости течения) вязкости. В такой его модели из экспериментальных зависимостей $\eta_{\text{эфф}} = f(\gamma)$ можно определить толщину d_{0s} структурированного слоя в отсутствии течения и установить характер «срезания» слоя течением – зависимость его толщины d_s от скорости деформации $d_s = f(\gamma)$.

Рассчитанные по простым соотношениям [9] результаты приведены на рис.3. На нем представлены расчетные зависимости толщины «срезаемого» течением ЭЖК слоя d_s (мкм) в прослойках 2 и 5 мкм от скорости деформации γ .

Как следует из рис.3, в отсутствии течения в прослойках таких толщин находится только структурированная жидкость ($2d_{0s} \approx D$). Как и в [9], производилась оценка «гидродинамической прочности» такого модельного слоя - скорости деформации γ^* (с^{-1}), при которой его «начальная» толщина d_{0s} уменьшается в e раз. Эта величина γ^* для прослоек 2 и 5 мкм составляет $\sim 5200 \text{ с}^{-1}$ и $\sim 1800 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Заметим, что «прочность» приповерхностного структурированного слоя (толщиной $d_{0s} \sim 4$ мкм, по оценке [9]) минерального масла (в его прослойках 12 – 30 мкм) значительно меньше: $\gamma^* \sim 500 \text{ с}^{-1}$. То, что с увеличением толщины прослойки величина γ^* становится меньше, может свидетельствовать о структурной неоднородности слоя. По-видимому, связанная с «прочностью» структурная упорядоченность, средняя по области слоя на расстоянии от подложки в 1 мкм, выше, чем по его области в 2,5 мкм.

Таким образом, экспериментально установлено отличие вязкости микронных прослоек синтетического масла (Mobil 5W40) от его вязкости в «объеме». Структурированные приповерхностные слои этой жидкости, существующие на металлических подложках, ограничивающих прослойку, вследствие гомеотропной ориентации молекул повышают ее эффективную вязкость. Эти слои структурно неоднородны – по мере удаления от поверхности подложки локальная упорядоченность в слое уменьшается. С ростом скорости сдвигового течения уменьшается и эффективная вязкость прослоек, что в простой реологической модели структурированного вязкого слоя объясняется его «срезанием».

Литература:

1. *Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А.* Открытие СССР “Явление образования гомогенной граничной жидкокристаллической фазы немезогенной жидкости”. Диплом N388. // Открытия и изобретения. – 1991. – №12. – С.1.
2. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М.* Физика приповерхностных слоев жидкости. – Одесса: Астропринт, 1996. – 153 с.
3. *Поповский Ю.М., Сагин С.В., Гребенюк М.Н.,* Влияние ориентационной упорядоченности в граничных смазочных слоях на триботехнические характеристики узлов трения. // Судовые энергетические установки: науч. - техн. сб. – 1998. – № 1. – С.102 - 104.
4. *Дерягин Б.В., Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М.* Ориентационно упорядоченные пристенные слои предельных углеводородов и их производных на поверхности кварца. // Доклады АН СССР. – 1991. – Т.317, №1. – С.130 – 134.
5. *Derjaguin B. V., Altoiz B. A., Popovski B.A.* Orientationally Ordered Layers of Saturated Hydrocarbons and Thin Derivates on Quartz Surface. // J. Coll. Interface Sc. – 1992. – V. 146., №1. – P. 56 - 62.
6. *Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А.* Исследование структурной упорядоченности полимолекулярных граничных слоев нитробензола, образованных на лиофилизированной твердой подложке. // Коллоидный журнал. – 1981. – Т.43., № 6. – С. 1177 - 1779.
7. *Алтоиз Б.А., Кириян С.В., Поповский А.Ю.* Структурированные приповерхностные слои жидких смазочных масел на подложке с профилированным микрорельефом. // Физика аэродисперсных систем. – 2007. – №. 44. – С. 58-66.
8. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М.* Капиллярный вискозиметр для исследования тонких неоднородных жидких прослоек // Вісник Одеського національного університету. Фіз. - мат. науки. – 2001. – Т.6., № 3. – С.191 - 198.
9. *Алтоиз Б.А., Асланов С. К., Бутенко А.Ф.* Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек. // Физика аэродисперсных систем. – 2005. – №. 42. – С. 53 - 65.
10. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.

Кириян С.В., Алтоіз Б.А.

Епітропні рідкокристалічні шари синтетичних мастил та їх вплив на зсувну течію

АНОТАЦІЯ

Експериментально встановлена підвищена в'язкість мікронних прошарків у модельній тріаді тертя синтетичного мастила в порівнянні з його в'язкістю в "об'ємі". Спостережувана відмінність зв'язується з організацією структурованих гомеотропно орієнтованих приповерхневих шарів рідини на підкладах, обмежуючих прошарок. З ростом швидкості зсувної течії ефективна в'язкість прошарків зменшується, що пояснюється "зрізанням" структурованого шару.

Kiriyana S.V., Altoiz B.A.

Epitropic liquid-crystal synthetic oil interlayers and their shear flow influence

SUMMARY

Synthetic oil micron interlayer higher viscosity in model friction triad in comparison with its "volume" viscosity is experimentally set. The observed difference is related with structural homeotropic oriented wall-adjacent liquid layer organization on bounding substrate. Increase in flow velocity leads to effective viscosity reducing, which is explained with structural layer "shearing".