

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ Н-АЛКАНОВ В «ОБЪЕМЕ» И ТОНКИХ ПРОСЛОЙКАХ

Е. А. Шатагина, С. В. Кириян

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина

yunta87@mail.ru

Известно, что ряд органических жидкостей с анизометричной формой молекул, в том числе - и некоторые гомологи *n*-алканов, на лиофильной подложке образуют приповерхностные ориентационно-упорядоченные слои - эпитропные жидкие кристаллы (ЭЖК) [1,2].

Их организация может быть связана с тем, что объеме этих жидкостей - мономерах возможно [3] образование (и распад) ассоциатов подобных олигомерам (с различной степенью вероятности: димеров, тримеров и т.д.). Ассоциированное состояние алканов обусловлено межмолекулярными водородными связями С-Н...С [4]. Можно предположить, что активные центры поверхности подложки «вытягивают» эти ассоциаты, которые «сцепляются» с лиофильной подложкой благодаря поверхностным силам. Лиюфильность обеспечивается либо сродством молекул жидкости с «чистым» (не обработанным) материалом подложки, либо соответствующей ее подготовкой (лиофилизацией) – насаждением активным центром. Из адсорбированных на подложке ассоциатов и формируются ориентированные полимолекулярные ЭЖК слои. Их наличие в тонких, соизмеримых с толщиной слоев d_s , микронных прослойках жидкости сказывается на вязкости последних.

В работе вискозиметром оригинальной конструкции [2] измерялись температурные зависимости коэффициента вязкости прослоек *n*-тетрадекана $C_{14}H_{30}$, *n*-гексадекана $C_{16}H_{34}$ и *n*-гептадекана $C_{17}H_{36}$ между стальными подложками в зазорах $D = 1,5$ и 4 (мкм) ротационной пары. Из сравнения вязкости таких прослоек алканов с их вязкостью в «объеме» устанавливалось наличие в прослойке ЭЖК слоев и, в представлении определенной структурной модели, их параметры. Экспериментально зависимости «эффективной» вязкости $\eta_{eff}(\dot{\gamma})$ неоднородных, содержащих ЭЖК слои, прослоек от скорости сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$ экстраполировались в область малых $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. По установленным таким образом значениям $\eta_{eff}(0)$ при разных температурах строились зависимости $\eta_{eff}(0, T)$, которые, в соответствии с активационной теорией течения жидкостей, аппроксимировались функцией $\eta_{eff}(0, T) = A \cdot \exp(E_s/kT)$, где E_s - энергия активации вязкого течения в прослойках препаратов.

Для сравнения из известных [5] температурных зависимостей коэффициентов вязкости алканов и, для контроля, из зависимостей $\eta_{об}(T)$, полученных нами в капиллярных ($\varnothing \sim 1$ мм) вискозиметрах, определялись энергии активации и в «объеме» жидкости $E_{об}$. Соответствующие оценки энергий активации ($\delta E_s \sim 10\%$) приведены в таблице.

Таблица

Энергия активации $E_{об}$ и E_s (К) вязкого течения *n*-алканов в «объеме» и микронных прослойках.

| Состояние гомолога | ГОМОЛОГИ | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | C ₁₄ H ₃₀ | C ₁₆ H ₃₄ | C ₁₇ H ₃₆ |
| $E_{об}$ - в «объеме» жидкости | 1700 | 1770 | 1830 |
| E_s - в прослойке $D = 4$ мкм | 2510 | 4390 | 5570 |
| E_s - в прослойке $D = 1,5$ мкм | 4230 | 4500 | 4490 |

Отметим, что энергии активации E_s алканов в их микронных прослойках значительно выше их значений $E_{об}$ в «объеме». Видно также, что заметно повышается E_s с номером гомолога в прослойке $D = 4$ мкм. В прослойке же $D = 1,5$ мкм E_s практически (в пределах δE_s) у гомологов одинакова. В тонкой прослойке тетрадекана $D = 1,5$ мкм в сравнении с $D = 4$ мкм E_s существенно (в $\sim 1,7$) выше. Это можно связать с перекрытием (в зазоре $D = 1,5$ мкм) ЭЖК слоев ($d_s \sim 2$ мкм) тетрадекана, более тонких в сравнении с их толщиной [2] для гепта- и тетрадекана на той же стальной подложке.

Работа выполнена под руководством профессора Б.А. Алтоиза.

Литература

1. Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Nikitenko I.I. Epitropic Liquid Crystal layers of Nonmesogens on Quartz Substrate/B.V.Derjaguin, B.A.Altoiz, I.I.Nikitenko//J. Coll.& Int. Science. - 1991. - Vol.145. - N2. - P.441-446.
2. Алтоиз Б.А. Структурированные приповерхностные слои нормальных алканов/Б.А. Алтоиз, С.В. Кириян //ИФЖ. - 2010. –Т. 83, № 3. – С. 608–613.
3. Межиковский С.М. Олигомерное состояние вещества/ С. М. Межиковский, А.Э. Аринштейн, Р.Я. Дебердеев М.: Наука. –2005. – 252 с.
4. Шахпаронов М.И. Кинетика диэлектрически наблюдаемых процессов теплового движения в жидких алканах /М.И. Шахпаронов, А.А. Ашеко, Т.М. Усачева//ЖФХ. – 1984. – №11. – С. 2746-2749.
5. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского. М.:1960. – 412 с.