

УДК 539.2:541.18

Поповский А. Ю.¹, Алтоиз Б. А.², Бутенко А. Ф.²

¹Национальный Университет «Одесская Морская Академия», Украина, 65029,
г. Одесса, ул. Дидрихсона, 8; E-mail: alexejpopovskij57@gmail.com;

²Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова. Украина, 65082,
г. Одесса, ул. Дворянская, 2; E-mail: altoiz41@gmail.com

Эпитропные слои олеиновой кислоты. Ориентационная упорядоченность и реологические характеристики.

Наличие индуцированных твердой подложкой новых фаз в тонких прослойках немезогенных жидкостей пленках является интригующим явлением, поскольку физические и химические факторы, ответственные за их образование, еще не совсем понятны.

В этой статье рассматриваются результаты вискозиметрических измерений реологических характеристик микронных симметричных прослоек олеиновой кислоты. Измерены эффективная вязкость прослойки в зависимости от температуры, скорости сдвига и ее толщины. На базе ранее предложенной реологической модели рассчитана стационарная толщина эпитропно жидкокристаллического (ЭЖК) слоя частично срезанного куэттовским течением и равновесная толщина его в отсутствии течения, а также определена величина коэффициента вязкости в перекрытых и частично перекрытых пристенных слоях. Указывается на тесную корреляцию структурных параметров ЭЖК фазы, найденных методом оптических измерений, и ее реологических характеристик. Сравниваются структурные параметры ЭЖК слоя олеиновой кислоты и соответствующие значения для нормальных алканов с приблизительно одинаковой длиной молекул.

Предложена возможная модель строения ЭЖК фазы, состоящей из олигомеров, которые сцеплены с активными центрами на подложке. Основным фактором, который обуславливает аномально высокое значение равновесной толщины слоя ЭЖК является возможность формирования из полярных анизометрических молекул димеров типа «валет», которые и образуют нити олигомеров. Повышение корреляционных эффектов в ансамбле адсорбированных олигомеров связано также и с более высокой поверхностной плотностью активных центров на металле. Это приводит к возрастанию концентрации олигомеров, повышению «бокового» взаимодействия между ними и к организации сетеподобной структуры ЭЖК слоя олеиновой кислоты, в котором «нити» олигомеров дополнительно стабилизированы поперечными связями из молекулярных ассоциатов.

Такие отличительные особенности ЭЖК фазы олеиновой кислоты объясняют влияние легирования олеиновой кислотой смазывающих материалов с целью повышения их противоизносности в эффектах граничного трения.

Ключевые слова: эпитропный жидкий кристалл, олеиновая кислота, структурные и реологические параметры, димеризация, сетеподобная структура.

Введение.

К настоящему времени для целого ряда немезогенных органических жидкостей исследовано появление ориентационной упорядоченности в пристенных слоях вблизи твердой подложки [1]. При этом сохраняется интерес к исследованию этого необычного явления в различных системах [2-6]. Такие ориентационно упорядоченные слои, существующие в симметричных прослойках и

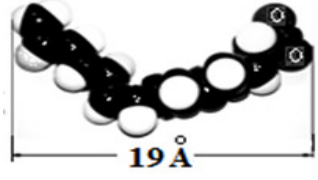
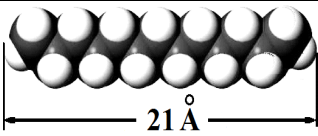
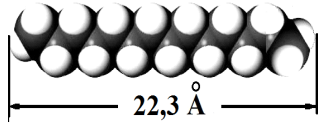
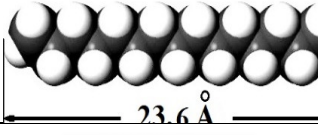
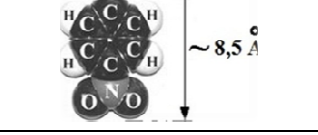
смачивающих пленках, представляют собой отдельную эпитропно-жидкокристаллическую фазу (ЭЖКФ) [4]. Наличие на поверхностях трибосопряжения¹ в смазывающих жидкостях слоев ЭЖКФ (органических или минеральных масел) [7-10] способствует более надежной работе трибоузла, предотвращая контакт его рабочих поверхностей в статике и (при отсутствии деформации сдвига) снижая эффект ускоренного износа при запуске или остановке механизма. С уменьшением толщины слоя ЭЖКФ повышается износ сопряжения (в частности, вкладышей подшипников скольжения) и на режимах граничного (смешанного) трения. Установлено [11], что добавление в концентрации 3-5% олеиновой кислоты (ОК) в качестве присадки ПАВ в состав непредельных алифатических углеводородов (алканов) и в их смеси (моторные масла) приводит к увеличению толщины слоев ЭЖКФ. Вследствие этого, изучение этой фазы ОК представляет интерес, как в теоретическом аспекте, так и в прикладном. Здесь заметим, что это соединение является основой современных материалов – биомасел и биотоплив, которые относятся к группе соединений из возобновляемых биоресурсов (выращиваемая или собираемая флора).

Слабо полярные молекулы ОК в значительной степени изоморфны молекулам алканов. Поэтому мономолекулярные адсорбционные слои ОК на ограничивающих стенках прослоек алканов, легированных ею, играют роль затравочных для организации слоев ЭЖКФ алканов повышенной толщины. Установлено [12], что и сама ОК способна к организации ЭЖКФ, протяженность и степень структурирования слоев которой оказались выше, чем в случае ЭЖКФ гекса- и гептадекана. Дело в том, что наличие постоянного дипольного момента у молекул ОК (полярность) и особая - изогнутая их форма (см. таблицу) могут способствовать образованию устойчивых (со скомпенсированными дипольными моментами) димеров. Такие неполярные димеры могут служить элементарными звеньями цепи олигомеров ОК, т.н. «нитевидных» молекулярных ассоциатов, существование которых, совместно с наличием на подложке адсорбционных активных центров (АЦ), приводит к образованию квазимакроскопического «ворса» [4,13], который и представляет собой полимолекулярный слой ЭЖКФ на поверхности подложки. Можно ожидать, что при значительной поверхностной концентрации «задействованных» АЦ [13] подложки и большей, в сравнении с алканами, объемной плотности ОК, повышаются и плотность «нитей ворса» и их взаимодействие, что приводит, соответственно, и к повышенной величине толщины слоя ЭЖКФ.

Объекты исследования. В продолжение предыдущей работы [7] нами продолжено подробное изучение слоев ЭЖКФ олеиновой кислоты. Ее плотность, температуры плавления, кипения и стеклования конденсированной фазы (используемые в теоретических расчетах толщины слоя ее эпитропной фазы) приведены в таблице. Как видно из нее, молекула ОК имеет вид изогнутого «стержня» (в проекции $\sim 19 \text{ \AA}$, а общей длиной $\approx 23,5 \text{ \AA}$), и в ней, как и в молекуле н-октодекана, то же число атомов С. Подробно о практическом примене-

¹ Трибосопряжение – две функционально связанные детали (вал – втулка, два зубчатых колеса и др.)

Таблица. Формулы молекул ОК, *n*-алканов, нитробензола, их вид и свойства этих жидкостей.

Название препарата и структурная формула	Вид молекулы	Число С	ρ , кг/м ³	T _{пл} , К	T _{кип} , К	T _г , К
олеиновая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		18	895	289,5	633	116
<i>n</i> -гексадекан $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$		16	773	291,4	560	116,5
<i>n</i> -гептадекан $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$		17	777	295,2	575	119,4
<i>n</i> -октодекан $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$		18	776	301,4	589,2	22,4
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$		6	1199	278,7	450	161

нии ненасыщенных алканов можно найти в [7]. Использование мононенасыщенной жирной ОК кислоты рассмотрено в [14].

Те же данные в таблице приведены и для 3-х *n*-алканов и одного из ароматиков – нитробензола. Неполарные молекулы гомологов алифатического ряда близки по размерам к молекуле ОК, а полярные молекулы нитробензола значительно (в 3 раза!) меньше по длине. Ранее свойства эпиторпных фаз этих жидкостей (в частности, нитробензола [1,4,5,13]) были уже исследованы и приведенные данные по ним используются для установления влияния на свойства ЭЖКФ строения молекул, полярности и др.

Известно [4], что в организации ЭЖК фазы играют принципиальную роль образование в жидкости флуктуационных ассоциатов и поверхностные силы подложки. Подложками для эпиторпной фазы ОК (как и для других жидкостей) служили в оптических экспериментах – оптически полированные пластины кварца (брюстера газовых лазеров), те же пластины с напыленным на них полупрозрачным слоем нихрома (Н20Х80), плитки (хромистая сталь 1Х12Н2ВМФ) Иогансона (12 класс шероховатости поверхности, среднее отклонение профиля $R_a \sim 20 \div 40$ нм); а в реологических опытах - поверхности (того же класса обра-

ботки, шероховатость $R_a=25$ нм) стальных цилиндров ротационной пары вискозиметра.

Задачи исследования. Главной задачей исследования, которая продолжает наши работы [12] в этом направлении, являлось определение тех же свойств ЭЖКФ ОК в реологических экспериментах. При этом важно было установить влияние на свойства этой фазы интенсивности сдвигового течения и температуры, а также корреляцию найденных ранее равновесных параметров ЭЖКФ с ее реологическими свойствами. Заметим, что знание такого влияния немало важно и в прикладном аспекте.

Задачей также было провести сравнение отличий в структурных параметрах ЭЖКФ слоев ОК сравнительно с другими ранее исследованными соединениями неполярных алифатиков, которые наиболее близки к ОК по молекулярному строению. Это может позволить выяснить особенности взаимодействия молекул жидкости различной природы с АЦ подложек и друг с другом, что в соответствии с принятой теоретической моделью [4, 13], обуславливает возникновение ориентационно-упорядоченного состояния в пристенных слоях.

Это важно для понимания природы особого межфазного состояния жидкости у поверхности твердого тела. Оно, возможно, позволит связать экспериментальные результаты исследования с представлениями о механизме организации ЭЖК фазы (конфигурации димеров ОК и нитевидных олигомеров, образующих ее ЭЖК фазу) в рамках разработанной ее теоретической модели.

Методы исследования. Ранее [12] свойства равновесной эпитропной фазы ОК были установлены методами оптического зондирования, которые были разработаны нами для исследования структуры тонких прослоек и которые заметно отличаются от классических, используемых в исследованиях термотропных ЖК, методик [15]. Используемый в работе метод, основанный на измерении вязкости прослоек, также позволил установить структурные свойства этой фазы ОК.

Сравнивалась вязкость тонких прослоек ОК жидкости (в которых проявляется наличие ориентационно упорядоченных слоев ее ЭЖКФ) с вязкостью в «объеме» ее жидкости. При этом устанавливалась как стационарная толщина слоя ЭЖК на подложках триады трения механизма $d_s(\gamma)$, зависящая от интенсивности сдвигового течения γ , так и равновесная (при отсутствии течения $\gamma \rightarrow 0$) толщина d_{0s} . Дополнительно при этом были определены температурные зависимости этих характеристик ЭЖКФ – $d_{0s}(T)$ и $d_s(\gamma, T)$. Знание таких зависимостей открывают возможность научно обоснованного метода повышения качества смазочных материалов путем их легирования различными (в том числе и ОК) присадками ПАВ, и позволяют установить такой важный в гидродинамическом отношении параметр, как гидродинамическая прочность γ^* слоя ЭЖКФ [16] и др.

Измерения вязкости гетерофазных прослоек ОК (и ее прослоек, содержащих лишь ее ЭЖКФ) производились в специфической модельной триаде трения

– ротационной паре специально сконструированного микровязкозиметра. Зависимость «эффективной» вязкости тонких прослоек $\eta_{эфф}(\gamma)$ от толщины d (в диапазоне $1 \div 15$ мкм зазора пары), скорости сдвиговой деформации γ (в диапазоне $\gamma = 100 \div 15000 \text{ с}^{-1}$) и температуры ΔT экспериментально определялась измерениями момента силы трения, возникающего в коаксиальной прослойке (зазоре пары) препарата в режиме куэттовского течения. Толщина прослойки d в процессе изотермического (датчиком служил высокочувствительный термометр сопротивления) эксперимента задавалась набором калиброванных цилиндров пары и контролировалась емкостным методом. Методика реологических измерений подробно изложена ранее в [10, 16].

Здесь, как и ранее [12], при анализе экспериментальных температурных зависимостей вязкости и последующих расчетов температурных характеристик ЭЖКФ, их значения привязывались к величине $\Delta T = T - T_m$, где T_m – температура плавления препарата в кристаллическом состоянии. Связано это с тем, что именно эта величина перегрева выше температуры плавления, согласно последним теоретическим представлениям [4,13] о механизме организации ЭЖКФ, определяет ее свойства.

По экспериментальным зависимостям $\eta_{эфф}(\gamma, d, \Delta T)$, используя разработанные в [17] структурно-реологическую модель гетерофазной (содержащей слои ЭЖКФ) прослойки и методику расчета безразмерной «предельной» вязкости слоя ЭЖКФ препарата $\eta_{эфф}^0 = \eta_{эфф}(\gamma \rightarrow 0, d, \Delta T)$ было установлено влияние на толщину $d_s(\gamma, T)$ d_{0s} эпиторпного слоя сдвигового течения. Найдены такие параметры как равновесная толщина $d_{0s}(T)$ ЭЖКФ препарата, его вязкость η_{0s} (в двум значениям толщины прослойки $d - d > 2d_s$ и $d < 2d_s$, где d_s – толщина структурированного слоя ЭЖКФ вязкостью η).

В первом случае слои «не перекрыты» и между ними находится прослойка «объемной» жидкости вязкостью η_{vol} , а во втором случае слои ЭЖКФ (вязкостью η) «перекрываются» и их вязкость η^* . Рис.1 иллюстрирует также и очевидный факт, что сдвиговое течение изменяет характерную для равновесных слоев ЭЖКФ гометропную ориентацию молекул («нитевидных» их ассоциатов) на наклонную.

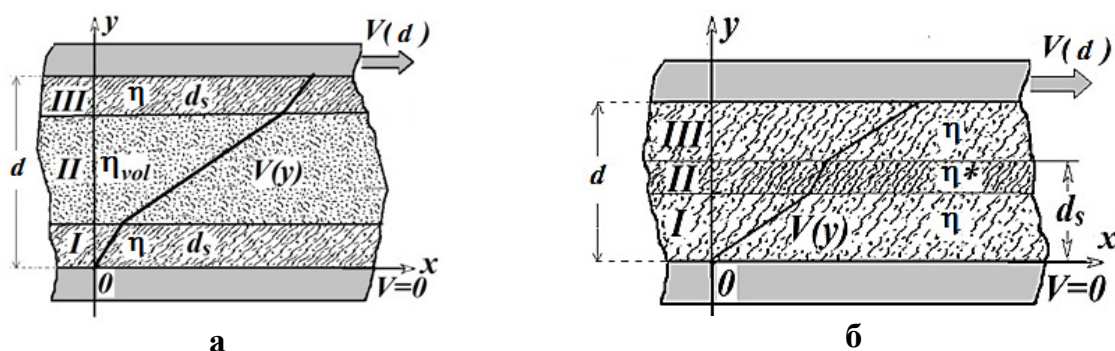


Рис.1. Профиль скорости при куэттовском течении жидкости в симметричной прослойке. I, III –пристенные слои, II – центральная часть прослойки. а) – слои ЭЖКФ неперекрываются, между ними изотропная жидкость, б) – слои ЭЖКФ перекрываются.

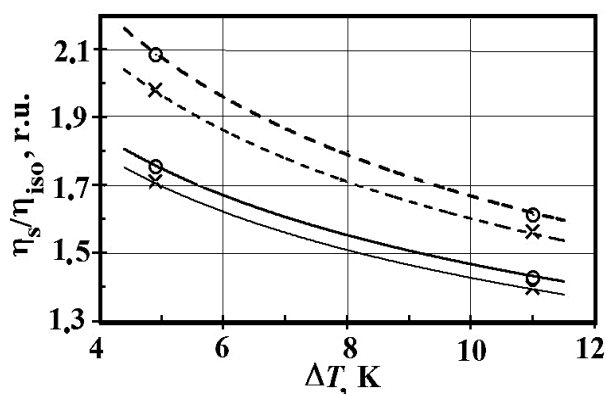


Рис.2. Температурные зависимости относительной вязкости ЭЖК слоев ОК (о) и *n*-гептадекана (х) на стали. Сплошные линии построены по значениям η_s/η_{iso} и соответствуют случаю «неперекрываемых», а пунктирные – по значениям η_s^*/η_{iso} и соответствуют случаю «перекрываемых» слоев ЭЖК препаратов.

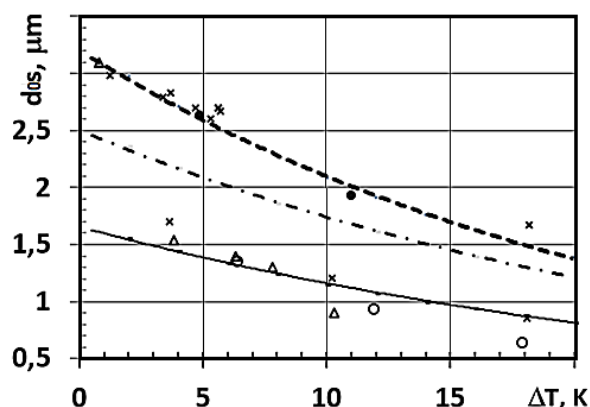


Рис. 3. Температурная зависимость равновесной толщины d_{0s} (мкм) ЭЖК слоев ОК (жирная пунктирная линия), *n*-гептадекана (сплошная линия) и *n*-октодекана (штрих-пунктирная линия) на металлической подложке. Маркеры на графиках соответствуют различным методам измерений – дихроизма (х), вискозиметрии (о) и двулучепреломления (Δ) [10], а в случае *n*-октодекана приведены результаты только теоретического расчета

Для анализа полученных результатов использовалась теоретическая модель ЭЖКФ [13], которая представляла собой развитие идей предложенных в [4].

Полученные результаты и их анализ. В [12] было установлено скачкообразное изменение локальных² оптических параметров с толщиной d тонкой симметричной жидкой прослойки, а наличие и характер скачка толщиной зависимости однозначно свидетельствовало о существовании ЭЖК фазы ОК (с гомеотропной ориентацией ее молекул) на диэлектрических и металлических подложках.

Обработка полученных зависимостей позволила определить основные равновесные характеристики ЭЖК фазы ОК (толщину d_{0s} и параметр ориентационного порядка S), которые, для сравнимых значений температуры перегрева ΔT , оказались аномально высокими – существенно выше, чем для алифатических углеводородов со сравнимой с ОК длиной молекулы. Поэтому интересным представляется выяснить проявится ли этот эффект повышения значений структурных параметров ЭЖКФ ОК в реологических исследованиях динамических характеристик слоя.

Результаты определения равновесной толщины d_{0s} ЭЖК слоя ОК, существующего на металлической подложке, методами вискозиметрии оказался близким к результатам, которые были получены оптическим методами [12].

² В смысле отнесения величины свойства к слою жидкости, находящемуся на заданном расстоянии от подложки.

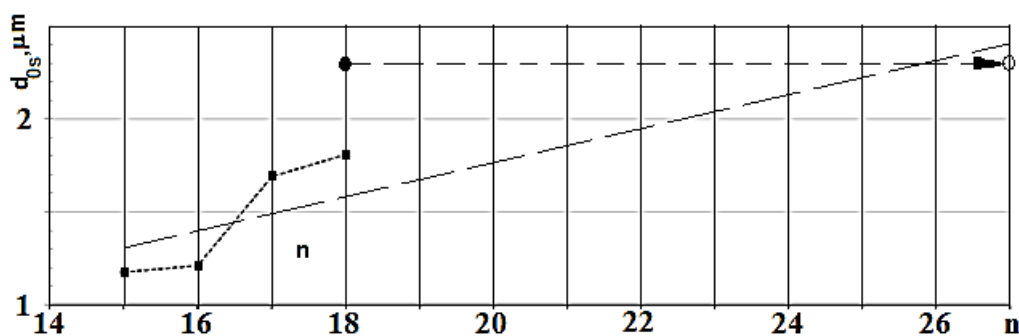


Рис. 4. Зависимость равновесной толщины ЭЖК слоя на металле от числа атомов углерода n в углеводородной цепочке. ■ – молекулы гомологического ряда непредельных алифатиков, ● – молекула ОК, ○ – димер ОК.

На рис. 2 представлены экспериментальные температурные зависимости отношений коэффициента вязкости (η_s) слоя ЭЖКФ к коэффициенту вязкости изотропной жидкости (η_{iso}) как ОК, так и, для сравнения, *n*-гептадекана в стальной ротационной паре вискозиметра.

Как видно из рисунка, вязкость ЭЖК слоя ОК, в сравнении с вязкостью «объемной» жидкости (η_s/η_{iso}), выше (на $\sim 4\%$), чем такое же отношение для ЭЖК *n*-гептадекана. Это свидетельствует о более высокой, в сравнении с алканами, степени упорядоченности гомеотропного ЭЖК слоя ОК и коррелирует с результатами измерения дихроизма³ примесного поглощения.

На рис. 3 представлены экспериментальные температурные зависимости равновесной толщины d_{0s} ЭЖК слоя ОК на стали и, для сравнения, аналогичные, ранее установленные [10, 16] зависимости $d_{0s}(\Delta T)$ для трех алканов *n*-гептадекана и *n*-гексадекана (с молекулами меньшего размера) и *n*-октодекана (с молекулами сравнимого размера). Как видно из рисунка равновесная толщина ЭЖК фазы для ОК оказывается выше, хотя длины молекул ОК и *n*-октодекана практически совпадают.

На рис. 4 представлена зависимость равновесной толщины слоев ЭЖКФ ряда непредельных алканов и ОК от числа атомов углерода в углеводородной цепочке для случая слоев, существующих на металлической подложке и при одинаковой степени перегрева выше их температуры плавления $\varepsilon_T = \Delta T / T_m = 0.03$.

Из приведенного рисунка видно, что ЭЖК слой для ОК существенно толще, чем аналогичные слои для непредельных алифатиков. Толщина слоя ОК составляет при $\Delta T = 8.69$ К величину $d_{0s} = 2.2$ мкм, что на 23% больше, чем у того же октодекана ($\Delta T = 9.04$ К, $d_{0s} = 1.73$ мкм). Вместе с тем, если предположить, что в процессе димеризации эффективная толщина слоя увеличивается в 1,5 раза, то соответствующее значение для равновесной толщины вполне коррелирует со значениями, которые были получены для алифатиков. Новая точка на

³ Дихроизм – зависимость экстинкции от взаимного расположения светового вектора и дипольного момента перехода молекул, обуславливающая чувствительность величины бугеровского коэффициента поглощения к наличию ориентационной упорядоченности (и степени ее, характеризуемой параметром порядка) в таких надструктурах.

графике удовлетворительно ложится на линию аппроксимирующего линейного тренда.

Подведем основные итоги сравнения свойств слоев ЭЖКФ олеиновой кислоты и других соединений, установленных различными методами.

- Как и в случае с алканами, равновесная толщина ее слоя ЭЖКФ на металлической поверхности значительно выше, чем на кварце. Такое же различие по толщине слоев наблюдалось и для слоев ЭЖКФ ароматиков (монозамещенных бензола на примере нитробензола), хотя для него толщина слоя была существенно (в $5 \div 7$ раз) ниже при тех же значениях малых ΔT .
- С повышением температуры равновесная толщина $d_{0s}(\Delta T)$ эпитропного слоя ОК как и для алканов уменьшается, однако, несмотря на меньший (в сравнении с изученными алканами) размер молекул ОК, толщина ее слоя ЭЖКФ при тех же условиях (тип подложек, величина температуры перегрева выше точки плавления ΔT) существенно выше.
- Отношение вязкости ЭЖК слоя ОК к вязкости ее жидкости, выше, чем соответствующие соотношения вязкостей для алканов. Это коррелирует с тем, что степень ориентационной упорядоченности (установленной в измерениях «дихроизма») в ЭЖК слое ОК также заметно выше ($S=0.35$ для ОК и $S=0.25$ для *n*-гептадекана при той же степени перегрева ΔT).

Выскажем некоторые предположения по объяснению установленных фактов об ЭЖКФ олеиновой кислоты. Для интерпретации наблюдаемых экспериментальных результатов использовалась разработанная одним из авторов статистическая «адсорбционная» модель [4], которая получила дальнейшее развитие [13]. Основные положения этой модели следующие:

- существующие на подложке АЦ способны адсорбировать анизометрические молекулы прилежащей жидкости, в том числе олигомеры – объединения из нескольких молекул; при этом наличие постоянного дипольного момента у молекул является необязательным фактором, хотя полярность соединения увеличивает значения структурных характеристик ЭЖКФ;
- подобные олигомеры имеют флуктуационное (термическое) происхождение и присутствуют уже в объеме жидкости;
- При контакте с подложкой олигомеры «вытягиваются» из объема жидкости и сцепляются с АЦ, образуя на подложке слой ЭЖКФ. Взаимодействие с соседними олигомерами повышает их стабильность;
- характеристики ЭЖКФ определяются условиями термодинамического равновесия слоя относительно образования «дефектов» заполнения АЦ подложки олигомерами.
- Учёт коллективной составляющей в статистике адсорбированных олигомеров играет принципиальную роль в расчете толщины слоя ЭФ.

Разработанная вначале для описания ЭЖК фазы нитробензола на поверхности кварца ее теоретическая модель, представляющая ЭЖКФ как ансамбль «элементарных ячеек» квазиодномерного «кристалла», была использована и при описании полученных экспериментальных данных о свойствах ЭЖКФ и других жидкостей, в частности – алканов, и их ЭЖКФ на подложках различной

природы. В объеме этих жидкостей также существуют флуктуационные ассоциаты, которые на поверхности подложки образуют нитевидные структуры.

В модели среднее значение длины олигомера $L(T)$, соответствующее равновесной толщине $d_{os}(T)$ слоя ЭЖКФ, определяется соотношением [13]:

$$d_{os}(T) = l_0 \cdot \exp(W_\infty + (W_0 - W_\infty) \cdot [1 - x(T)] \cdot (n_a / n_0)) / (T - T_g).$$

l_0 – длина молекулы (характерный размер структурного элемента олигомера), $W_\infty > 0$ – энергия, необходимая для создания одного разрыва на «нити» без учёта корреляционных эффектов между «нитеями», W_0 – энергия разрыва олигомера в ЭЖКФ с максимально плотным заполнением АЦ адсорбированными олигомерами, $x(T)$ – равновесная доля вакантных АЦ (растет согласно формуле Больцмана – $x(T) = \exp(-W_a / T)$), W_a – энергия закрепления нитевидной структуры, адсорбции ассоциата на АЦ подложки, n_a – поверхностная плотность АЦ как объектов атомной природы, на которых могут адсорбироваться молекулы, n_0 – полная поверхностная плотность атомов подложки ($n_a < n_0$), $T_g < T_m$ – температура стеклования жидкости, введена для учета тепловых флуктуаций в жидкости как неупорядоченной среде [19].

За величину энергии W_∞ разрыва связей в олигомере, в модели эпитропного слоя ОК, как и в [13], принята ее температура кипения. Значение W_0 (1540 К) для ОК, как и для гептадекана, рассчитано из дробно-линейной функции $W_0 = F(l_0)$, в основу которой положена корреляция результатов экспериментов с четырьмя алканами и расчета их W_0 квантовохимическим методом (в рамках программы HyperChem).

Отчасти повышенное значение толщины слоя ЭЖКФ олеиновой кислоты можно пояснить высоким значением температуры кипения, которая для ОК (633 К) на 7.2% выше, чем у октодекана (с тем же числом атомов углерода в его молекуле, см. таблицу), $T_{кип} = 590.6$ К. Вместе с тем основным, по-видимому, фактором является возможность формирования димеров типа «валет», за счет изогнутости формы молекул и их полярности, подобно тому, как формируются димеры в пристенных ЭЖКФ слоях полярных молекул нитробензола [13].

Такой конфигурации димера ОК соответствует оптимальная плотная конфигурация взаимодействующих диполей. а из них и – нитевидных олигомеров, образующих ЭЖК фазу. Эти олигомеры и «ворс» из них могут дополнительно стабилизироваться димерами и небольшими их ассоциатами между «нитеями» ворса, поперечными им. Эффект димеризации косвенно подтверждается анализом результатов, приведенных на рис. 4. Весьма вероятно, что структура таких димеров и строение этой фазы (с «нитеями» из тримеров, димеров и отдельных молекул между ними) имеет вид, представленный на рис. 5.

Повышение корреляционных эффектов [13] в ансамбле адсорбированных олигомеров может обеспечиваться и за счет более высокой поверхностной плотности АЦ (n_0 и n_a) на металле. Это приводит к возрастанию концентрации олигомеров и, в свою очередь, к повышению «бокового» взаимодействия между ними и, возможно к организации сетеподобной структуры, в которой «нити» олигомеров «армированы» поперечными связями. С этим может быть связаны

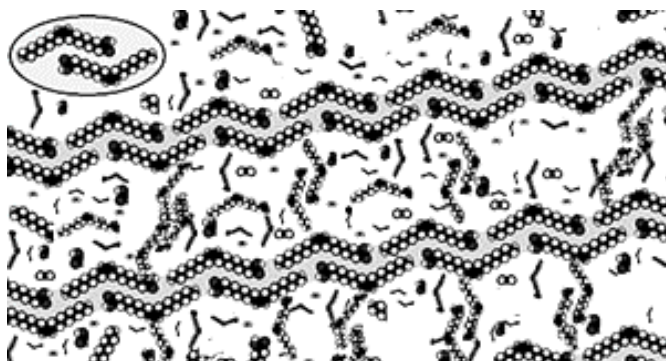


Рис.5. Возможная молекулярная структура ЭЖК слоя ОК. В верхнем левом углу изображен неполярный димер типа «валет» из молекул ОК

высокие значения и степени упорядоченности S в эпитропном слое ОК и его толщины d_{0s} .

Выводы.

С указанным строением молекул ОК (склонных к димеризации) и формированием вблизи подложки слоя ЭЖКФ (с установленными и описанными его особенностями), по-видимому, связано и известное влияние легирования ОК алканов и моторных масел на повышение их «маслянистости» - противоизносности в граничном трении. Адсорбируясь на подложках пар трения механизмов, молекулы ПАВ присадки ОК образуют на твердых поверхностях триад трения мономолекулярный - «затравочный» эпитропный жидкокристаллический слой ОК. На нем формируется ЭЖКФ слой основной жидкости, но уже с повышенной поверхностной плотностью ее ассоциатов и более значительной равновесной толщиной.

Большое значение энергии адсорбции ОК на металле (высокая степень «сродства») обеспечивает и существенно более высокое значение равновесной толщины ЭЖК фазы ОК на металле. Величина этой энергии (играющей существенную роль в механизме образования ЭЖК фазы [4,13]) связана со смачиваемостью подложки жидкостью, а высокая степень лиофильности ОК к кварцу и металлу экспериментально определялась в [12] и коррелирует с литературными данными [20].

Литература:

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
2. Durell Martin et al. The role of surface induced ordering in the crystallization of PET films //Europhysical letters. – 2002. – Vol. 58. – P. 844-850.
3. Peter Lang. Surface induced ordering effects in soft condensed matter systems // Journal of physics: Condensed Matter. – Vol. 16, № 23. – P. 231-239.
4. Алтоуз Б. А., Бондарев В. Н., Шатагина Е. А., Кириян С. В. Модель организации эпитропной жидкокристаллической фазы // Журнал технической физики. – 2014. – №7. – С. 58-61.

5. *Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.* Properties of wall-adjacent epitropic liquid-crystalline layers. // Ukr. Journ. Phys. – 2012, – Vol. 57, №2. – P. 224-229.
6. *Веттегрень В. И., Тупицына А. И.* Исследование структуры тонких слоев гексадекана на металлической подложке методом ИК-спектроскопии // Письма в Журн. тех. физ. – 1998. – Т. 24. – №. 10. – С.24-27.
7. *Н.И.Черножуков, С.Э.Крейн, Б.В.Лосиков.* Химия минеральных масел. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 416 с.
8. *Baig C., Edwards B. J., Keffer D. J., and Cochran H. D.* Rheological and structural studies of liquid decane, hexadecane, and tetracosane under planar elongational flow using nonequilibrium molecular-dynamics simulations // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – P. 184-189.
9. *Altoiz B.A., Popovskii A. Yu., Butenko A.F.* Equilibrium parameters of a structured n-hexadecane layer // Physics of aerodisp. syst. – 2017. – № 54. – P. 35-44.
10. *Алтоиз Б.А., Кириян С.В.* Структурированные приповерхностные слои нормальных алканов // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83, № 3. – С. 608-613.
11. *Ермаков С. Ф.* Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 380 с.
12. *Altoiz B.A., Popovskii A. Yu., Butenko A.F.* Structural characteristics of the epitropic layer of oleic acid// Physics of aerodisp. syst. – 2018. – № 55. – P. 37-44.
13. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н.* Квазимакроскопические приграничные структуры в «непростых» жидкостях: эксперимент и модель// ЖТФ. – 2020. – № 5.
14. Химический энциклопедический словарь / *под ред. Кнунянц И.Л.* – Москва: Советская энциклопедия, 1983. – 407 с.
15. *Блинов Л.М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. – М.: Наука Глав. ред. физико-математической литературы, 1978. – 384 с.
16. *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.
17. *Алтоиз Б.А., Бутенко А.Ф., Кириян С.В.* Эпитропно-жидкокристаллический слой гексадекана в реологической модели гетерофазной прослойки // Журнал технической физики. – 2018.– Т. 88, №.1. – С. 5-9.
18. *Поповский А. Ю., Алтоиз Б.А., Бутенко А.Ф.* Структурные свойства и реопараметры ЭЖК слоя гексадекана // Инж. Физич. Журн. – 2019. – Т. 92, №3, С. 727 – 733.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. – М., Наука, 1976. – 584 с.
20. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкостей и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.

Поповський О.Ю., Алтоїз Б. А., Бутенко О. Ф.

Епітропні шари олеїнової кислоти. Орієнтаційна впорядкованість та реологічні характеристики

АНОТАЦІЯ

Наявність індукованих твердої підкладкою нових фаз в тонких прошарках немезогенних рідин плівках є інтригуючою явищем, оскільки фізичні і хімічні чинники, відповідальні за їх формування ще не до кінця з'ясовані.

У цій статті розглядаються результати віскозіметричних вимірювань реологічних характеристик мікронних симетричних прошарків олеїнової кислоти. Виміряно значення ефективної в'язкості прошарку в залежності від температури, швидкості зсуву і її товщини. На базі раніше запропонованої реологічної моделі розрахована стаціонарна товщина епітропно рідкокристалічного (ЕРК) шару частково зрізаного куеттовською течією і рівноважна товщина його у відсутності течії, а також визначена величина коефіцієнта в'язкості в не перекритих і частково перекритих пристінних шарах. Вказується на тісну кореляцію структурних параметрів ЕЖК фази, знайдених методом оптичних вимірювань, і її реологічних характеристик. Порівнюються структурні параметри ЕРК шару олеїнової кислоти і відповідні значення для нормальних алканів з приблизно однаковою довжиною молекул.

Запропонована можлива модель побудови ЕРК фази, що складається з олігомерів, які зчеплені з активними центрами на підкладці. Основним фактором, який обумовлює аномально високе значення рівноважної товщини шару ЕРК є можливість формування з полярних анізотропних молекул димерів типу «валет», які і утворюють нитки олігомерів. Підвищення кореляційних ефектів в ансамблі адсорбованих олігомерів пов'язано також і з більш високою поверхневою щільністю активних центрів на металі. Це призводить до зростання концентрації олігомерів, підвищенню латеральної взаємодії між ними і, в свою чергу, до організації сіткоподібної структури ЕРК шару олеїнової кислоти, в якій «нитки» олігомерів додатково стабілізовані поперечними зв'язками, які складаються з молекулярних асоціатів.

Такі відмінні риси ЕРК фази олеїнової кислоти пояснюють вплив легування олеїнової кислотою змащувальних матеріалів з метою підвищення їх проти зношування в елементах граничного тертя.

Ключові слова: епітропний рідкий кристал, олеїнова кислота, структурні та реологічні параметри, димеризація, сіткоподібна структура.

Popovskii A.Yu., Altoiz B.A., Butenko A.F.

Epitropic layers of oleic acid. Orientational ordering and rheological characteristics

SUMMARY

The presence of substrate-induced new phases in thin interlayers and films is an intriguing phenomenon with the physical and chemical factors responsible for their formation are not yet clearly understood.

In this work we discuss the results of viscometric measurements of the rheological characteristics of micron symmetric interlayers of oleic acid. The effective viscosity of the interlayer was measured as a function of temperature, shear rate, and its thickness. Based on the previously proposed rheological model the stationary thickness of the epitropic liquid crystalline (ELC) layer which was partially cut off by the Couette flow was calculated as well as its equilibrium thickness in the absence of flow. Also the viscosity coefficient of unoverlapped and partially overlapped wall-adjacent layers was determined. The close correlation of the ELC phase structural parameters values, which were found by the method of optical measurements and its rheological characteristics is indicated. The structural parameters of the oleic acid ELC layer are compared with the corresponding values for normal alkanes with approximately the same length of molecules.

A possible model of the ELC phase structure, which consists of oligomers that are linked to active centers on the substrate surface is proposed. The main factor that determines the anomalously high value of the equilibrium thickness of the ELC layer is the possibility of the formation of “jack-type” dimers from polar anisometric molecules, which form the oligomer filaments. An increase of the correlation effects in the ensemble of adsorbed oligomers is also associated with a higher surface density of active centers on the metal surface. This leads to the increasing of the oligomer concentration, and, in turn, to a higher level of the “lateral” interaction between them. So a network-like structure of the ELC layer of oleic acid forms near metal substrate. In this wall-adjacent layer the filaments of oligomers are additionally stabilized by cross-links that consist of molecular associates.

Such distinctive features of the oleic acid ELC phase may explain the influence of oleic acid alloyage of lubricants in order to increase their anti-wear in the effects of boundary friction.

Key words: *epitropic liquid crystal, structural and rheological parameters, dimerization, net-like structure.*