

**Кириян С.В., Алтоиз Б.А.**

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

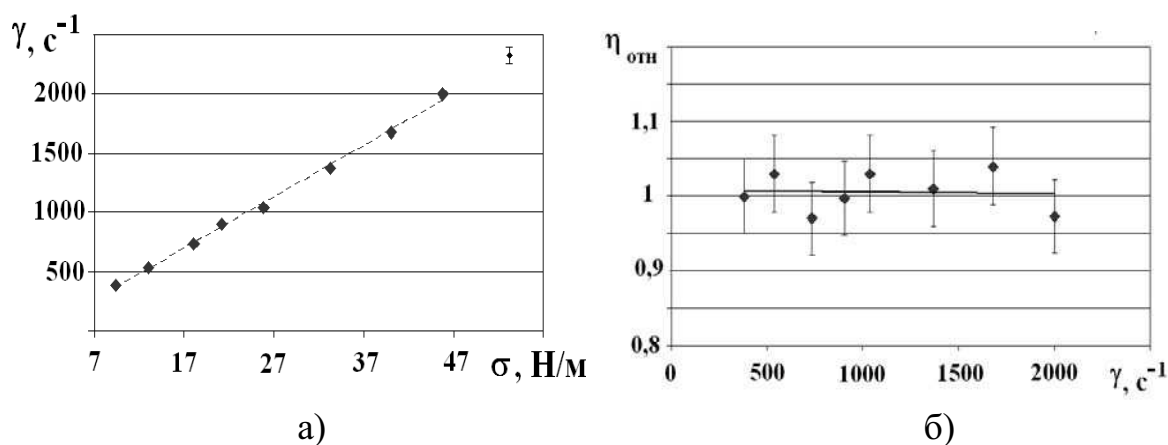
### **Эпитропные жидкокристаллические слои синтетических масел и их влияние на сдвиговое течение**

*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-

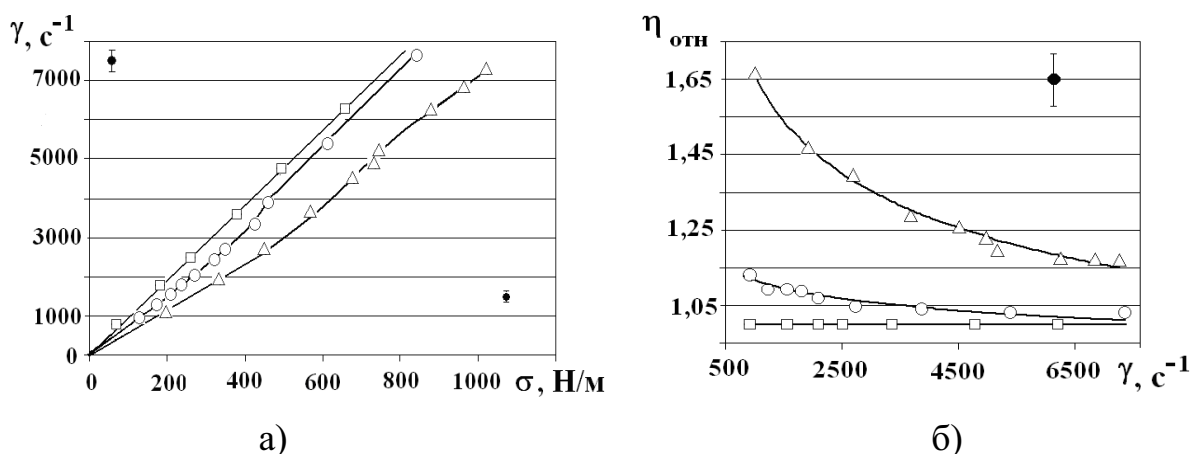


**Рис.1** Экспериментальные реологические зависимости прослойки ( $D = 5$  мкм) «чистого» вазелинового масла в модельной триаде трения. а) скорость деформации  $\gamma$  ( $\text{с}^{-1}$ ) от напряжения сдвига  $\sigma$  ( $\text{Н/м}^2$ ); б) безразмерный относительный коэффициент эффективной вязкости прослойки  $\eta_{\text{отн}}$  от  $\gamma$ ;  $T = 302$  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  $\sim 2$  до  $\sim 40$  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  $\sigma$  отвечают те же скорости деформации  $\dot{\gamma}$ . Отличие измеряемой вязкости  $\eta_{\text{эфф}}$  от



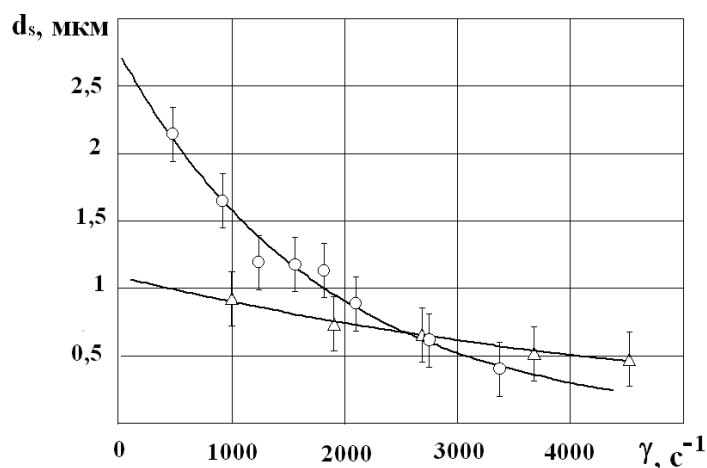
**Рис.2.** Экспериментальные реологические зависимости прослоек масла Mobil 5W40 в модельной триаде трения. а) скорость деформации  $\gamma$  ( $\text{с}^{-1}$ ) от напряжения сдвига  $\sigma$  ( $\text{Н/м}^2$ ); б) относительный коэффициент эффективной вязкости прослойки  $\eta_{\text{отн}}$  от  $\gamma$  ( $\text{с}^{-1}$ ). Толщина  $D$  прослоек  $\Delta$  - 2 мкм,  $\circ$  - 5 мкм,  $\square$  - 40 мкм.  $T = 300 \text{ К}$ .

«объемной» вязкости жидкости  $\eta_0$  (получаемой в капиллярных  $\varnothing = 2.62; 1.31$  и  $0.99$  мм вискозиметрах), и зависимость  $\eta_{\text{эфф}}$  от  $\gamma$  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 –  $\gamma(\text{с}^{-1})$  в прослойке «чистого» вазелинового масла ( $D = 5$  мкм) от напряжения сдвига –  $\sigma$  ( $\text{Н/м}^2$ ) в ней.

Отсутствие каких - либо эффектов, связанных со структурированием в прослойке подтверждает линейность графика этой зависимости. Более наглядно иллюстрирует этот вывод поведение относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  микронных прослоек жидкости (по отношению к ее вязкости в «объеме»,  $\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{эфф}}/\eta_0$ ) при различных скоростях сдвиговой деформации  $\gamma$  в ней. Приведенный на рис.1 б соответствующий график зависимости безразмерного коэффициента  $\eta_{\text{отн}}$  от  $\gamma$ , свидетельствует о независимости коэффициента вязкости масляной прослойки от скорости течения жидкости, т.е. о ее ньютоновском характере. В свою очередь, результат  $\eta_{\text{отн}} = 1$  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  $\gamma$  ( $\text{с}^{-1}$ ). Прослойки  $D$  (мкм):  $\circ$  - 5 мкм и  $\Delta$  - 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 неньютоновском характере течения жидкости, обусловленном, очевидно, структурными особенностями ее микронных прослоек. С уменьшением толщины прослойки реологическая кривая при тех же скоростях деформации  $\gamma$  смещается в сторону более высоких сдвиговых напряжений  $\sigma$ , что связано с возрастанием коэффициента эффективной вязкости в более тонких прослойках (как это видно из рис.2 б). С ростом скорости деформации  $\gamma$  эффективная вязкость прослойки уменьшается, но остается (для прослойки  $D = 2$  мкм) и при значительных скоростях выше «объемной» ( $\eta_{\text{эфф}} > 1$ ). Вязкость прослойки  $D = 5$  мкм также с ростом  $\gamma$  уменьшается, но при  $\gamma \geq 3000 \text{ с}^{-1}$  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»<sup>1</sup>. 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  $\eta_{\text{эфф}} = f(\gamma)$  связано со снижением роли этого вклада, обусловленным изменением

<sup>1</sup> 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  $\dot{\gamma}$  в «толстой» - толщиной 40 мкм прослойке, начиная уже с малых скоростей ( $\dot{\gamma} \geq 100 \text{ с}^{-1}$ ), и совпадение  $\eta_{\text{эфф}}$  с коэффициентом «объемной» вязкости  $\eta_0$ , 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  $\eta_{\text{эфф}} = f(\dot{\gamma})$  можно определить толщину  $d_{0s}$  структурированного слоя в отсутствии течения и установить характер «срезания» слоя течением – зависимость его толщины  $d_s$  от скорости деформации  $d_s = f(\dot{\gamma})$ .

Расчитанные 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  $\dot{\gamma}$ .

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  $\dot{\gamma}^*$  ( $\text{с}^{-1}$ ), при которой его «начальная» толщина  $d_{0s}$  уменьшается в  $\epsilon$  раз. Эта величина  $\dot{\gamma}^*$  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:  $\dot{\gamma}^* \sim 500 \text{ с}^{-1}$ . То, что с увеличением толщины прослойки величина  $\dot{\gamma}^*$  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 підкладках, обмежуючих прошарок. З ростом швидкості зсувної течії ефективна в'язкість прошарків зменшується, що пояснюється "зрізанням" структурованого шару.*

*Kiriyan 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".