

УДК 539.2, 541.18

PACS number(s): 66.20.Ej, 66.20.Cy, 62.20.Qp

РЕОЛОГІЧНА МОДЕЛЬ ТЕЧІЇ СТРУКТУРОВАНИХ ЕРК-ШАРІВ “ПОСТІЙНОЇ В’ЯЗКОСТІ”

Б. Алтоіз, С. Кіріяч, О. Шатагіна

*Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026 Одеса, Україна
e-mail: altba@mail.ru, sergeysv1@gmail.com*

У мікронних прошарках гексадекана експериментально простежено підвищену в’язкість порівняно з його в’язкістю в “об’ємі”. Це свідчить про структурну неоднорідність прошарків – організацію на підкладках, що обмежують прошарок, приповерхневих епітропних рідкокристалічних шарів (ЕРК). З метою оцінки структурних параметрів ЕРК і впливу на них течії рідини використано реологічну модель ЕРК-шару “постійної в’язкості”. З експериментально визначених особливостей зсувної течії мікронних прошарків гексадекана в модельній тріаді тертя в такій моделі визначені рівноважна товщина ЕРК-шару і її зміна зі швидкістю зсувної течії.

Ключові слова: приповерхневі структуровані шари, епітропні рідкі кристали, в’язкість, реологія, модель шару “постійної в’язкості”.

Відомо [1], що на ліофільних підкладках немезогенні ароматичні й аліфатичні рідини можуть утворювати приповерхневі орієнтаційно впорядковані на діелектричному полі молекулярні (~0,1 мкм), а на металевому – мікронні епітропно-рідкокристалічні шари (ЕРК). Їх товщину визначають інтенсивність анізотропної взаємодії молекул рідини й матеріал підкладки, а тип упорядкованості – мікрорельєфом її поверхні [2, 3].

Вивчення природи організації ЕРК, її структури і властивостей має фундаментальне й прикладне значення. В основу оптичних методів дослідження ЕРК (виміру подвійного променезаломлення [3, 4], дихроїзму [2, 5] або зрушеного повного внутрішнього відбиття [6]) покладемо властиву їм анізотропію, зумовлену молекулярною орієнтаційною упорядкованістю.

Цими методами для низки немезогенних рідин (і, зокрема, граничних вуглеводнів) встановлені тип і ступінь упорядкованості ЕРК-шару, його рівноважна товщина, вплив на ці властивості підкладки й температури. РК упорядкованість приповерхневих шарів спричинює також і анізотропію коефіцієнтів перенесення, зокрема – в’язкості. З іншою, відмінною від “об’ємної” рідини в’язкістю його ЕРК-шарів (і появою в неоднорідних прошарках з такими шарами розклинювального тиску) зв’язані і відомі [5, 7] реологічні особливості мікронних прошарків індивідуальних аліфатичних рідин і моторних мастил [7, 8] на їхній основі.

Вивчення цих особливостей також дає змогу одержати інформацію про ЕРК, але вже в їх зсувній течії [9], про вплив останньої на структуру ЕРК: тип, ступінь

упорядкованості, товщину шару і його в'язкість. У прикладному відношенні ці питання є винятково важливими, оскільки граничні вуглеводні, які є основою моторних мастил, “працюють” при високих тангенціальних напругах у вузлах тертя саме в мікронних прошарках, де відносний зміст ЕРК-шарів значний. Однак варто мати на увазі, що для інтерпретації результатів реологічних експериментів з неоднорідними прошарками, що містять ЕРК, необхідне застосування визначених реологічних моделей.

Мета роботи: з результатів вимірів в'язкості прошарків, що містять ЕРК, використовуючи визначену структурно-реологічну модель, одержати інформацію про властивості саме ЕРК-шару, його структуру (тип орієнтації молекул, ступінь їх упорядкованості), товщину, в'язкість, “гідродинамічну міцність”. У якості немезогенної рідини використовували гексадекан $C_{16}H_{34}$, який утворює орієнтаційно впорядковані шари на кварцовій [2] та металевій поверхнях [7, 8].

Вимірювали в'язкість гексадекану за допомогою сконструйованого раніше ротаційного віскозиметра [10], модифікованого (приладом для підвищеної чутливості до малих сил тертя) для дослідження мікронних прошарків (товщини $D \sim 1-50$ мкм) малов'язких рідин. Прошарок рідини, в'язкість якої вимірюється, знаходиться між коаксіальними циліндрами 1 та 2 (рис. 1). При обертанні зовнішнього 2 на підвісний 1 діє момент сил в'язкого тертя M_{mp} . Через малість товщини прошарку – щілини ротаційної пари ($D \sim 10^{-5}$ м) порівняно з радіусами ($R_a \approx R_d \approx R \approx 3 \cdot 10^{-3}$ м) циліндрів: $R_d = R_a + D$ у наближенні $D \ll R$, для M_{mp} слушний вираз:

$$M_{mp} = \frac{2\pi \cdot \eta \cdot H \cdot R^3}{D} \cdot \omega = 2\pi \cdot H \cdot \frac{R^2}{D} \cdot V \cdot \eta = 2\pi \cdot H \cdot R^2 \cdot \eta \cdot \gamma, \quad (1)$$

де $\gamma = V/D$ – швидкість зсувної деформації (s^{-1}); H – висота циліндрів ротаційної пари, (м);

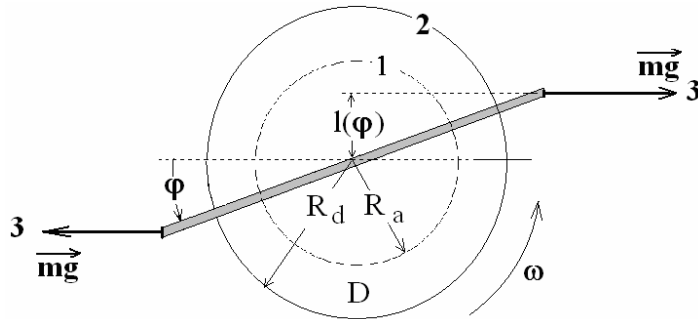


Рис. 1. Схема ротаційної пари віскозиметра та виникнення моменту $M_{комт}(\varphi)$

При вимірах момент M_{mp} компенсується експериментально визначним (за кутом повороту φ “підвісного” циліндра 1) моментом пари сил mg натягу 3 ниток “вагів”: $M_{комт}(\varphi) = 2l(\varphi)mg$. “Плече” $l(\varphi)$ цих сил зростає при повороті циліндра ($\sim \sin\varphi$) і залежить від геометрії пристрою. Тому для розрахунків коефіцієнта в'язкості η однорідного прошарку рідини або “ефективного” $\eta_{эфф}$ – неоднорідного прошарку за відомими параметрами щілини (H , D , R), лінійної швидкості $V = \omega \cdot R_d$ обертання “зовнішнього” циліндра й вимірюваного при цій швидкості кута φ , використовували формулу:

$$\eta_{\text{эфф}} = \frac{mg \cdot l(\varphi) \cdot D}{\pi \cdot H \cdot R^2 \cdot V}, \quad (2)$$

де m – маса противаг, (кг); $l(\varphi)$ – плече крутильного моменту, (м); D – товщина прошарку, (м).

У результаті вимірювань встановлена відмінність величини структурно чутливого коефіцієнта в'язкості $\eta_{\text{эфф}}$ мікронного прошарку гексадекана від значення η_0 цього коефіцієнту в “об’ємі” (який вимірювався у капілярних $\varnothing = \sim 1$ мм віскозиметрах) та залежність коефіцієнта в'язкості тонких прошарків препарату від швидкості зсувної деформації $\eta_{\text{эфф}} = f(\dot{\gamma})$. Перше якісно свідчило про наявність у прошарку структури, а залежність $\eta_{\text{эфф}}$ від $\dot{\gamma}$ – про її характер, та використовувалася для оцінки реологічних характеристик ЕРК-шару в запропонованій простій реологічній моделі.

На рис. 2 наведена експериментальна залежність коефіцієнта відносної ефективної в'язкості гексадекана ($\eta_{\text{відн}} = \eta_{\text{эфф}}/\eta_0$) для його прошарків товщиною $D \sim 1,5; \sim 4,5$ і $\sim 10,5$ мкм від швидкості зсувної деформації $\dot{\gamma}$ (с^{-1}) в них. Як видно з рис. 2, зменшення товщини прошарку приводить до зростання коефіцієнта відносної в'язкості ($\eta_{\text{відн}} \approx 1,5; 1,7$ і $2,2$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ для прошарків товщиною $D \sim 10,5; 4,5$ і $1,5$ мкм, відповідно).

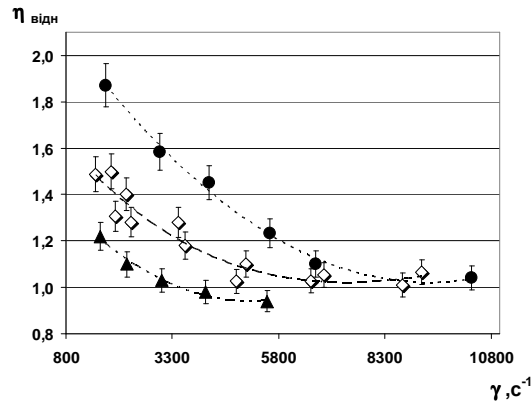


Рис. 2. Залежність в'язкості $\eta_{\text{відн}}$ прошарків гексадекана від швидкості деформації $\dot{\gamma}$, с^{-1} . Товщина прошарків D : ● – 1,5 мкм, ◇ – 4,5 мкм, ▲ – 10,5 мкм. $T=294\text{--}297$

Підвищене, порівняно з “об’ємним”, значення “ефективної” в'язкості $\eta_{\text{эфф}}$ прошарків свідчить про переважно гомеотропну орієнтацію молекул у них. Зі збільшенням швидкості зсувної деформації $\dot{\gamma}$ в'язкість прошарків зменшується й прямує до “об’ємного” значення η_0 ($\eta_{\text{відн}} \approx 1$), що пояснюють руйнуванням приповерхневих структурованих ЕРК-шарів рідини й переходом її в ізотропний стан.

Швидкості деформації, при яких ефективна в'язкість прошарків дорівнює “об’ємній” ($\eta_{\text{відн}} \rightarrow 1$), становлять $\dot{\gamma} \sim 3\,000, 5\,000$ і $7\,000$ с^{-1} для прошарків товщиною 10,5; 4,5 і 1,5 мкм, відповідно. Збільшення в'язкості й швидкостей деформації, необхідних для руйнування молекулярної впорядкованості ЕРК-шарів може якісно свідчити про підвищення «міцності» їх структури з наближенням до стінки й зменшенням їх товщини зі зростанням зсувної напруги.

Для кількісної оцінки структурних параметрів ЕРК-шару в прошарку розглянемо його просту реологічну модель: неоднорідний прошарок рідини містить приповерхневі структуровані шари завтовшки $d_s=d$ з постійним коефіцієнтом в'язкості η_s , який не залежить від зсувної напруги, а між ними – шар товщиною h ізотропної “об’ємної” рідини з коефіцієнтом в'язкості η_0 (рис. 3). Під впливом течії шари “зрізуються”: на границі з ізотропною рідиною їх структура руйнується, і товщина шарів d_s зменшується.

Одержимо співвідношення, що дають змогу за виміряним у коаксіальній щілині ротаційної пари віскозиметра $\eta_{eff}(V;D)$ встановити такі параметри шару, як його коефіцієнт в'язкості η_s , “початкову” (при відсутності течії, що “зрізує” шар) товщину $d_{0s}=d_s(v \rightarrow 0)$, її зміну $d_s(v)$ з течією та “гідродинамічну міцність” структури шару γ^* – значення зсувної швидкості течії, при якій d_{0s} зменшується в e разів: $d_s(\gamma^*)=d_{0s}/e$.

З рівняння Нав’є–Стокса для лінійної швидкості $V(\rho)$ зсувної течії рідини в щілині одержуємо:

$$\mu(\Delta \vec{V})_\phi = 0; \quad [(\Delta \vec{V})_\phi = (-rot \cdot rot \vec{V})_\phi]; \quad (\Delta \vec{V})_\phi = \Delta_p V_\phi - \frac{1}{\rho^2} \cdot V_\phi; \quad \Delta_p = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \frac{\partial}{\partial \rho});$$

$$V_\phi'' + \frac{1}{\rho} \cdot V_\phi' - \frac{1}{\rho^2} \cdot V_\phi = 0. \quad (3)$$

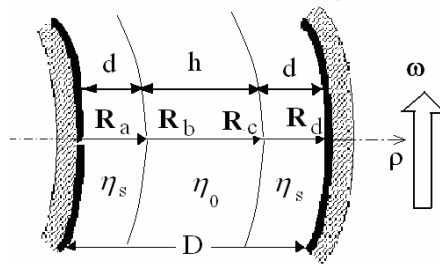


Рис. 3. Модель ЕРК-шару “постійної в’язкості”: у коаксіальному прошарку щілини D ротаційної пари віскозиметра є ЕРК-шари постійної в’язкості η_s , а в центральній частині – прошарок ізотропної рідини з коефіцієнтом в’язкості η_0

З розв’язку крайової задачі, із урахуванням зчеплення плинної рідини зі стінками й умови сполучення швидкостей і в’язких напруг на границях областей:

$$V_1(R_a)=0; V_1(R_b)=V_2(R_b); V_3(R_c)=V_2(R_c); V_3(R_d)=\omega R_d;$$

$$\sigma_1(R_b)=\sigma_2(R_b); \sigma_2(R_c)=\sigma_3(R_d), \quad (4)$$

визначається напруга сили в’язкого тертя, зв’язана зі швидкістю:

$$\sigma_{\rho\phi} = \eta \cdot \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \rho} - \frac{V_\phi}{\rho} \right),$$

яка на границі $\rho=R_a$ дорівнює:

$$\sigma(R_a) = \frac{2\eta_s \omega}{R_a^2 / R_d^2 - 1 - (\eta_s / \eta_0 - 1) \cdot (R_a^2 / R_b^2 - R_a^2 / R_c^2)}, \quad (5)$$

а потім розрахунковий момент сил тертя, що діє на “внутрішній” циліндр із довжиною утворюючої H :

$$M_{розр}(R_a) = (2\pi \cdot R_a \cdot H \cdot \sigma) \cdot R_a = \frac{4\pi \cdot \eta_s \cdot H \cdot \omega}{1/R_d^2 - 1/R_a^2 - (\eta_s/\eta_0 - 1) \cdot (1/R_b^2 - 1/R_c^2)} \cdot \quad (6)$$

У тому ж наближенні малості D/R , для моменту $M_{розр}$, що закручує “підвісний” циліндр, для розглянутої моделі з урахуванням $h=D-2d$ одержуємо простіший вираз:

$$M_{розр} = 2\pi \cdot H \cdot R^2 \cdot \eta_0 \cdot \gamma / \left[1 - \frac{2d}{D} \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_s} \right) \right]. \quad (7)$$

Оскільки $M_{розр}$ (7) дорівнює моменту $M_{пр}$ (1), одержимо співвідношення, що пов’язує коефіцієнт “ефективної” в’язкості $\eta_{ефф}$ (який експериментально визначається за (2)) прошарку товщиною D з коефіцієнтами в’язкості “об’ємної” рідини (η_0), його ЕРК-шарів (η_s) та їх загальної товщини ($2d_s=2d$) у прошарку:

$$\eta_{ефф}(\gamma) = \eta_0 / \left(1 - \frac{2d_s(\gamma)}{D} \cdot \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_s} \right) \right).$$

Звідси шукана залежність:

$$d_s(\gamma) = \frac{D}{2} \cdot \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_{ефф}(\gamma)} \right) / \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_s} \right). \quad (8)$$

Величина коефіцієнта η_0 (та її залежність від температури) визначається з експериментів із “товстими” прошарками, в яких наявність приповерхневого шару не позначається на в’язкості прошарку (зокрема, коли $D \gg d_s$, тоді $\eta_{ефф}=\eta_0$). Умова $D \gg d_s$ очевидно виконується як у капілярних ($\varnothing \sim 1$ мм) віскозиметрах Оствальда, так і в великих щілинок ротаційної пари, а також при значних зсувних швидкостях, за яких приповерхневий шар “зрізаний” і $d_s \rightarrow 0$.

На рис. 4 наведено розраховані в моделі шару “постійної в’язкості” залежності $d_{s=}f(\gamma)$ в прошарках гексадекана завтовшки 1,5; 4,5 і 10,5 мкм.

Як видно з рис. 4, для прошарків товщиною 1,5 і 4,5 мкм подвоєна початкова товщина ЕРК-шару d_{0s} , спільномірна з товщиною прошарку D ($2d_{0s} \approx D$). Розрахункова рівноважна початкова товщина шару для прошарку 10,5 мкм – $d_{0s} \sim 4,3$ мкм, що свідчить про появу ізотропної рідини між структурованими приповерхневими її шарами.

Розрахована “гідродинамічна міцність” для цих прошарків (10,5; 4,5 і 1,5 мкм) становить $\gamma^* \sim 2000, 3500$ і 6000 с⁻¹, відповідно.

Зменшення γ^* зі збільшенням товщини прошарку свідчить про структурну неоднорідність ЕРК-шару, руйнування структурної впорядкованості у ньому та появу неупорядкованої ізотропної рідини між ними.

Отож, експериментально визначена відмінність в’язкості мікронних прошарків гексадекана від її значення в “об’ємі” рідини, пов’язується з наявністю гомеотропно орієнтованих приповерхневих ЕРК-шарів, які підвищують в’язкість прошарків. Зі зростанням швидкості зсувної течії ефективна в’язкість прошарків знижується, що свідчить про руйнування цих шарів.

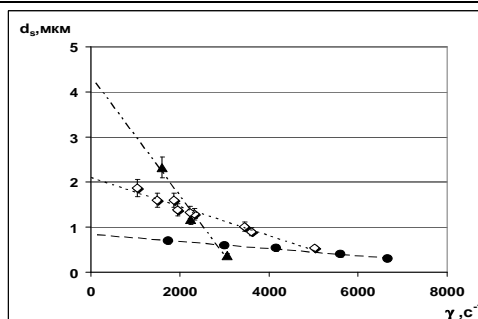


Рис. 4. Розрахункова залежність товщини d_s (мкм) ЕРК-шару гексадекана у його моделі “постійної в’язкості” від швидкості деформації γ (с^{-1}). Прошарки товщиною D :
 ▲ – 10,5 мкм, ◇ – 4,5 мкм, ● – 1,5 мкм

У рамках реологічної моделі “шару постійної в’язкості” введені й розраховані такі структурні параметри ЕРК-шару гексадекана, як рівноважна початкова товщина й “гідродинамічна міцність”. Зменшення “гідродинамічної міцності” свідчить про структурну неоднорідність прошарків – у разі видалення від поверхні підкладки впорядкованість у шарі знижується.

1. *Дерягин Б.В.* Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – 398 с.
2. *Алтоиз Б.А.* Физика приповерхностных слоев жидкости / Б. А. Алтоиз, Ю. М. Поповский. – Одесса : Астропринт, 1996. – 153 с.
3. *Алтоиз Б.А.* Структурированные приповерхностные слои синтетических и полусинтетических масел на подложке с профилированным микрорельефом / Б. А. Алтоиз, С. В. Кириян, А. Ю. Поповский // Физика аэродисперсных систем. – Одесса, 2007. – Вып. 44. – С. 48–56.
4. *Поповский А.Ю.* Методика исследования оптической анизотропии неоднородных микронных прослоек / А.Ю. Поповский, С.В. Кириян, Б. А Алтоиз, А. Ф. Бутенко // Физика аэродисперсных систем. – Одесса, 2006. – Вып. 43. – С. 45–54.
5. *Дерягин Б.В.* Ориентационно упорядоченные пристенные слои предельных углеводородов и их производных на поверхности кварца / Б. В. Дерягин, Б. А. Алтоиз, Ю. М. Поповский // ДАН СССР. – 1991. – Т. 317, № 1. – С. 130–134.
6. *Сайдов В.* Исследование структуры пленки нитробензола на поверхности сапфира методом спектроскопии внутреннего отражения / В. Сайдов, В. А. Амеличев, Д. И. Поляков, М. Е. Юдович // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – Вып. 6. – С. 1452–1455.
7. *Штаундингер Г.* Высокомолекулярные органические соединения / Г. Штаундингер. – Л. : Наука, 1980. – 387 с.
8. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. М. : Физматгиз, 1963. – 472 с.
9. *Кириян С.В.* Эпитропные жидкокристаллические слои синтетических масел и их влияние на сдвиговое течение / С.В. Кириян, Б.А. Алтоиз // Физика аэродисперсных систем. – Одесса, 2008. – Вып. 45. – С. 129–135.

10. *Алтоіз Б.А.* Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек / Б. А. Алтоіз, С. К. Асланов, А. Ф. Бутенко // Физика аэродисперсных систем. – Одесса, 2005. – Вып. 42. – С. 53–65.

STRUCTURAL ELC INTERLAYERS FLOW IN “CONSTANT VISCOSITY” RHEOLOGICAL MODEL

B. Altoiz, S. Kiriyan, E. Shatagina

*I.I. Mechnikov Odessa National University
Dvoryanskaya Str., 2, 65026 Odessa, Ukraine
e-mail: altba@mail.ru, sergeysv1@gmail.com*

Micron hexadecane interlayers increased viscosity in comparison with its “volume” value is experimentally set. The observed difference is related with layers structural inhomogeneity – adjacent-to-wall epitropic liquid-crystal layer (ELC) organization at bounding substrate. ELC structural parameters estimation and liquid flow influence upon it was evaluated using ELC «constant viscosity» rheological model. ELC equilibrium thickness and its change with deformation rate increase in ELC “constant viscosity” model were set using experimentally determined hexadecane micron layer flow features in model friction triad.

Key words: adjacent-to-wall structural layers, epitropic liquid crystals, viscosity, rheology, model of “constant viscosity” layer.

РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕЧЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЖК-СЛОЕВ “ПОСТОЯННОЙ ВЯЗКОСТИ”

Б. Алтоіз, С. Кирияч, Е. Шатагіна

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026 Одесса, Украина
e-mail: altba@mail.ru, sergeysv1@gmail.com*

В микронных прослойках гексадекана экспериментально наблюдается повышенная вязкость в сравнении с его вязкостью в “объеме”. Это свидетельствует о структурной неоднородности прослоек – организацией на подложках, ограничивающих прослойку, пристенных эпитропных жидкокристаллических слоев (ЭЖК). Для оценки структурных параметров ЭЖК и влияния на них течения жидкости применена реологическая модель “ЭЖК-слоя постоянной вязкости”. Из экспериментально установленных особенностей сдвигового течения микронных прослоек гексадекана в модельной триаде трения в такой модели определены равновесная толщина ЭЖК-слоя и ее изменение со скоростью сдвиговой деформации.

Ключевые слова: пристенные структурированные слои, эпитропные жидкие кристаллы, вязкость, реология, модель слоя “постоянной вязкости”.

Стаття надійшла до редколегії 12.08.2009

Прийнята до друку 07.06.2010