

01;03

Исследование эффективной вязкости тонких прослоек алифатических жидкостей в поле флуктуационных сил, порождаемых твердыми подложками

© Б.А. Алтоиз, С.В. Кириян, Е.А. Шатагина

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
65082 Одесса, Украина

e-mail: altba@mail.ru; kiriyans@ukr.net

(Поступило в Редакцию 17 ноября 2009 г. В окончательной редакции 24 марта 2010 г.)

Экспериментально установлено, что вязкость микронных прослоек минерального моторного масла и н-гексадекана между металлическими подложками отличается от вязкости изотропной жидкости и зависит от скорости сдвиговой деформации. Наблюдаемые различия связываются с формированием в поле флуктуационных сил подложек ориентационно-упорядоченных слоев, толщина которых уменьшается с интенсивностью течения. Для интерпретации результатов вискозиметрических опытов использована реологическая модель структурно неоднородной прослойки с приповерхностными слоями „постоянной вязкости“ и изотропной жидкости между ними. В рамках модели для исследуемых жидкостей рассчитаны основные структурные параметры таких слоев и влияние течения на них.

Введение

Известно [1], что для ряда органических соединений, не способных к образованию жидкокристаллической фазы (немезогенов), на лиофильной твердой подложке возможно образование приповерхностных ориентационно-упорядоченных слоев. К таким соединениям, в частности, относятся некоторые алифатические (в которых атомы углерода соединены между собой в прямые или разветвленные цепи) и ароматические (в состав которых входят бензольные кольца C_6H_6) жидкости. Структурные параметры их приповерхностных слоев, такие как равновесная толщина d_s и степень молекулярной упорядоченности, определяются интенсивностью анизотропного межмолекулярного взаимодействия и материалом подложки [2].

В исследованиях теплофизических [2,3] и оптических [4–7] свойств содержащих такие слои тонких прослоек немезогенных жидкостей: теплоемкости, двулучепреломления и дихроизма собственных полос поглощения было установлено, что d_s зависит от длины молекулы, а тип ориентации молекул определяется микроструктурой поверхности подложки. Анизотропия, полимолекулярность (~ 100) этих слоев и существенная величина ориентационного порядка в них позволили отнести такие объекты к особой — эпиторпной (от греч. „эпи“ — поверхность) жидкокристаллической фазе (ЭЖК). С иной, отличной от „объемной“ жидкости, вязкостью ее ЭЖК-слоев связаны и известные особенности напорного [8,9] и сдвигового [10–12] течений тонких (в которых относительная доля таких слоев велика) прослоек индивидуальных алифатических жидкостей и моторных масел на их основе между металлическими подложками. Изучение этих особенностей также может позволить получить информацию не только о параметрах слоя ЭЖК, но и о влиянии на них течения.

В прикладном отношении эти вопросы являются исключительно важными, так как смазочные материалы „работают“ при высоких тангенциальных напряжениях в узлах трения именно в микронных прослойках, в которых велико относительное содержание слоев ЭЖК. Для установления свойств последних из экспериментов с неоднородными прослойками, включающими эти слои, в сдвиговом течении, всегда имеющем место в триботехнике, необходимо применение соответствующих реологических моделей.

Поэтому целью работы являлось построение простой реологической модели прослойки, содержащей слои ЭЖК, ее использование для анализа экспериментов по сдвиговому течению неоднородных прослоек с целью оценки толщины и „гидродинамической прочности“ модельных слоев ЭЖК, а также влияния на эти характеристики интенсивности течения.

Реологическая модель ЭЖК слоя „постоянной вязкости“

Так как основные результаты по особенностям течения микронных прослоек получены с использованием цилиндрического ротационного вискозиметра [11], для интерпретации результатов реометрии и количественной оценки структурных параметров слоя ЭЖК в таких прослойках рассмотрим особенности сдвигового течения в неоднородной прослойке соответствующей геометрии.

В ротационной паре цилиндрического вискозиметра коаксиальная прослойка жидкости содержит пристеночные структурированные слои толщиной d_s с постоянным, не зависящим от сдвигового напряжения, коэффициентом вязкости η_s , а между ними — слой толщиной h изотропной „объемной“ жидкости с коэффициентом вязкости η_0 (рис. 1). Сдвиговое течение в прослойке

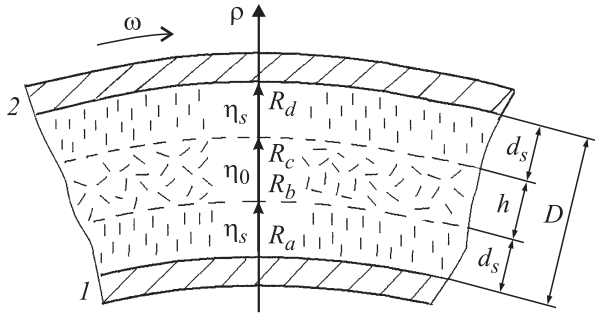


Рис. 1. Схема сдвигового течения прослойки жидкости со слоями ЭЖК „постоянной вязкости“ в зазоре ротационной пары вискозиметра.

возникает при вращении внешнего цилиндра 2 (с угловой скоростью ω) относительно неподвижного „внутреннего“ 1. С возрастанием интенсивности скорости сдвиговой деформации γ слои „срезаются“: на границе с изотропной жидкостью их структура разрушается, и толщина слоев $d_s(\gamma)$ уменьшается.

Получим соотношения, позволяющие по измеренной в коаксиальном зазоре ротационной пары вискозиметра величине эффективной вязкости прослойки $\eta_{\text{эф}}(\gamma)$ установить такие параметры пристеночного слоя, как коэффициент вязкости η_s , „начальную“ (при отсутствии „срезающего“ слой течения) толщину слоя $d_{0s} = d_s(\gamma \rightarrow 0)$ и его „гидродинамическую прочность“ γ^* — значение сдвиговой скорости течения, при которой d_{0s} уменьшается в e раз: $d_s(\gamma^*) = d_{0s}/e$.

Из уравнения Навье–Стокса для линейной скорости $V(\rho)$ сдвигового течения жидкости в зазоре следует

$$\begin{aligned} \mu(\Delta \mathbf{V})_{\varphi} &= 0; \quad \left[(\Delta \mathbf{V})_{\varphi} = (-\text{rot} \cdot \text{rot} \mathbf{V})_{\varphi}; \right. \\ (\Delta \mathbf{V})_{\varphi} &= \Delta_{\rho} V_{\varphi} - \frac{1}{\rho^2} V_{\varphi}; \quad \Delta_{\rho} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right), \\ V_{\varphi}'' + \frac{1}{\rho} V_{\varphi}' - \frac{1}{\rho^2} V_{\varphi} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Из решения краевой задачи с учетом сцепления текущей жидкости со стенками и условий сопряжения скоростей и вязких напряжений на границах областей

$$\begin{aligned} V_1(R_a) &= 0; \quad V_1(R_b) = V_2(R_b); \\ V_3(R_c) &= V_2(R_c); \quad V_3(R_d) = \omega R_d; \\ \sigma_1(R_b) &= \sigma_2(R_b); \quad \sigma_2(R_c) = \sigma_3(R_d) \end{aligned} \quad (2)$$

определяются напряжение силы вязкого трения, связанное со скоростью,

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

на границе $\rho = R_a$ равно:

$$\sigma(R_a) = \frac{2\eta_s \omega}{R_a^2/R_d^2 - 1 - (\eta_s/\eta_0 - 1)(R_a^2/R_b^2 - R_a^2/R_c^2)}, \quad (3)$$

и момент сил трения, действующего на „внутренний“ цилиндр 1 с длиной образующей H :

$$\begin{aligned} M_1(R_a) &= (2\pi R_a H \sigma) R_a \\ &= \frac{4\pi \eta_s H \omega}{1/R_d^2 - 1/R_a^2 - (\eta_s/\eta_0 - 1)(1/R_b^2 - 1/R_c^2)}. \end{aligned} \quad (4)$$

В приближении $D/R \ll 1$, ввиду малости толщины прослойки — величины зазора ($D \approx 10^{-5}$ м) в сравнении с радиусами цилиндров ($R_a \approx R_d \approx R \approx 3 \cdot 10^{-3}$ м), для момента сил вязкого трения M_1 , закручивающих цилиндр 1 в рассматриваемой модели, с учетом $h = D - 2d_s$ получается более простое выражение

$$M_1 = \frac{2\pi H R^2 \eta_0 \gamma}{1 - \frac{2d_s(\gamma)}{D} \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_s} \right)}. \quad (5)$$

Выражение экспериментально определяемого момента сил трения M_2 в том же приближении представляется в виде [11]:

$$M_2 = 2\pi H R^2 \eta_{\text{эф}} \gamma. \quad (6)$$

Приравняв (5) измеряемому моменту M_2 (6), получим соотношение, связывающее коэффициент „эффективной“ вязкости $\eta_{\text{эф}}$ прослойки толщиной D с коэффициентом вязкости „объемной“ жидкости (η_0), вязкостью (η_s) слоев ЭЖК и с их толщиной $2d_s$ в прослойке:

$$\eta_{\text{эф}}(\gamma) = \frac{\eta_0}{1 - \frac{2d_s(\gamma)}{D} \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_s} \right)}, \quad (7)$$

откуда искомая зависимость равна

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

Величина коэффициента η_0 (и его температурная зависимость) определяется из опытов с „толстыми“ прослойками, в которых наличие приповерхностного слоя не сказывается на вязкости прослойки (в частности, когда $D \gg d_s$, $\eta_{\text{эф}} = \eta_0$). Условие $D \gg d_s$ очевидно выполняется как в капиллярных (диаметр ~ 1 мм) вискозиметрах, так и в больших зазорах ротационной пары, а также при значительных сдвиговых скоростях, при которых приповерхностный слой „срезан“ и $d_s \rightarrow 0$.

Описанная модель была использована для интерпретации экспериментальных результатов исследования реологии тонких ($D = 1-10 \mu\text{m}$) прослоек н-гексадекана ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), образующего ориентационно-упорядоченные слои на кварцевой [2] и металлической [13] поверхностях, и минерального моторного масла класса вязкости SAE 15W40.

¹ Препарат производства НЗСП квалификации „ХЧ“.

Методика экспериментального исследования сдвигового течения микронных прослоек

Измерение вязкости этих жидкостей проводилось ротационным вискозиметром [11], сконструированным для исследования микронных прослоек (толщиной $D = 1-50 \mu\text{m}$) маловязких жидкостей. При различных фиксированных скоростях сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$ в куэттовском течении прослойки устанавливалась ее „эффективная“ вязкость η_{eff} . Величина последней — вязкость однородной жидкой прослойки, для которой таким же сдвиговым напряжением σ отвечают те же скорости деформации $\dot{\gamma}$. Контроль толщины прослойки (задаваемой зазором D ротационной пары) проводился путем проведения калибровочных вискозиметрических опытов с прослойками жидкости известной вязкости, в которых приповерхностные структурированные слои на ограничивающих подложках не образуются. В частности, измерением вязкости очищенного вазелинового масла, не способного образовывать приповерхностные структурированные слои на металлической подложке [10]. Температура прослойки жидкости измерялась ($\Delta T = \pm 0.03 \text{ K}$) электрическим термометром сопротивления. Этим же термометром в изотермических опытах по измерению (при различных скоростях сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$) вязкости прослойки контролировалось и постоянство ее температуры. Влияние незначительного изменения температуры (не более $\sim 0.4 \text{ K}$ за время получения реологической зависимости) прослойки на ее вязкость учитывалось при обсчете результатов эксперимента.

Измеренная величина структурно-чувствительного коэффициента η_{eff} микронной прослойки жидкости сопоставлялась со значением η_0 этого коэффициента (измеряемого в капиллярных, диаметром $\sim 1 \text{ mm}$, вискозиметрах) в „объеме“ этой жидкости. Отличие этих значений свидетельствовало о наличии в прослойке структуры, а зависимость $\eta_{\text{eff}}(\dot{\gamma})$ использовалась для оценки реологических характеристик ЭЖК слоя (его толщины, „срезания“ и „гидродинамической прочности“) по описанной реологической модели.

Результаты реологических экспериментов и свойства слоев ЭЖК

Экспериментальные зависимости коэффициента относительной эффективной вязкости ($\mu = \eta_{\text{eff}}/\eta_0$) от скорости сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$ микронных прослоек н-гексадекана (а) и масла SAE 15W40 (b) представлены на рис. 2. Из него видно, что вязкость микронных прослоек толщиной $D \approx 1.5$ и $4.5 \mu\text{m}$ для обеих исследуемых жидкостей в области малых $\dot{\gamma}$ выше, чем их вязкость в „объеме“, измеренная капиллярными вискозиметрами.

В рамках рассмотренной модели повышенное значение вязкости прослоек объясняется их структурной

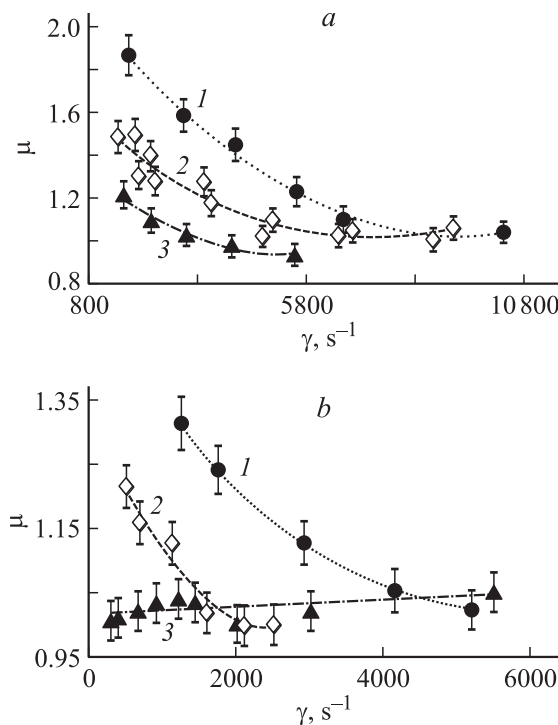


Рис. 2. Зависимость вязкости μ прослоек н-гексадекана (а) и моторного масла SAE 15W40 (b) от скорости деформации $\dot{\gamma}$. Толщина прослоек D ; μm : 1 — 1.5, 2 — 4.5, 3 — 10.5. $T = 294-297 \text{ K}$.

неоднородностью — наличием в них пристеночных структурированных слоев с большей величиной коэффициента вязкости в направлении течения. Чем „толще“ такой слой, тем меньше его относительная доля в прослойке и соответственно его влияние на вязкость последней. Однако в прослойке толщиной $D \approx 10.5 \mu\text{m}$ вязкость н-гексадекана (рис. 2, а) все еще выше своего „объемного“ значения, в отличие от моторного масла ($\mu \approx 1$), что может быть объяснено большей толщиной структурированных слоев этой жидкости и соответственно тем влиянием, которое они оказывают на вязкость даже в такой „толстой“ прослойке. Как видно из рис. 2, с увеличением скорости сдвиговой деформации вязкость прослоек уменьшается и стремится к своему „объемному“ значению, что связывается с разрушением структурной упорядоченности в пристеночных слоях и переходом прослойки жидкости в изотропное состояние.

Рассчитанные по (8) изменения толщины $d_s = f(\dot{\gamma})$ слоев „постоянной вязкости“ — их „срезание“ с ростом скорости деформации в прослойках н-гексадекана и минерального моторного масла — представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, удвоенная начальная толщина слоя ЭЖК d_{0s} соизмерима с толщиной исследовавшихся тонких прослоек жидкостей ($2d_{0s} \approx D$). Однако толщина структурированного слоя н-гексадекана вблизи металлической подложки выше ($d_{0s} \approx 4 \mu\text{m}$), чем для масла SAE 15W40 ($d_{0s} \approx 2 \mu\text{m}$). С увеличением скорости деформации толщина слоя уменьшается, что в рамках представленной модели объясняется появлением изотропной

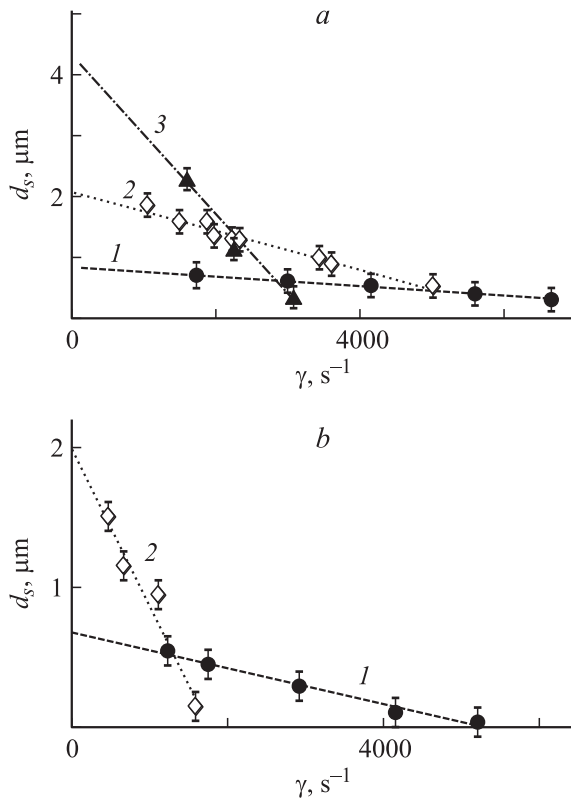


Рис. 3. Расчетные зависимости толщины d_s структурированного слоя *n*-гексадекана (а) и масла SAE 15W40 (б) в модели слоя „постоянной вязкости“ от скорости деформации γ . Толщина прослоек D ; μm : 1 — 1.5, 2 — 4.5, 3 — 10.5. $T = 294\text{--}297\text{ K}$.

неупорядоченной жидкости в прослойке. Рассчитанная „гидродинамическая прочность“ для прослоек исследованного алкана ($D = 10.5, 4.5$ и $1.5\ \mu\text{m}$) составила $\gamma^* \approx 2000, 3500$ и $6000\ \text{s}^{-1}$, а для прослоек минерального масла SAE 15W40 ($D = 4.5$ и $1.5\ \mu\text{m}$) — $\gamma^* \approx 1200, 3500\ \text{s}^{-1}$ соответственно. Уменьшение γ^* с увеличением толщины прослоек свидетельствует об их структурной неоднородности — убывании степени молекулярной упорядоченности в ЭЖК-слоях по мере удаления от подложки. Отметим, что это обстоятельство и известная способность переориентации молекул мезофазы течением свидетельствуют о несовершенстве представленной упрощенной реологической модели течения прослойки с квазиджидкокристаллическими слоями. Следует ожидать, что модель слоя ЭЖК, учитывающая чувствительность его структуры к течению и соответственно зависящую от интенсивности последнего вязкость, будет более адекватно описывать его свойства.

Заключение

Предложенная простая реологическая модель жидкой прослойки, содержащей однородные слои ЭЖК „постоянной вязкости“, может быть использована для интерпретации и анализа экспериментальных результатов ис-

следования сдвигового течения неоднородной прослойки. Ее применение позволяет оценить характеристики модельных слоев ЭЖК (их толщину и „гидродинамическую прочность“), а также влияние на эти характеристики интенсивности течения. Недостатком модели является то, что она не учитывает определенной неоднородности слоя по структуре и возможности изменения последней с течением.

Список литературы

- [1] Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. // Открытия и изображения. 1991. № 12. С. 1.
- [2] Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев жидкости. Одесса: Астропринт, 1996. Гл. 4. С. 16–97.
- [3] Поповский Ю.М., Дерягин Б.В. // ДАН СССР. 1964. Т. 159. № 4. С. 807.
- [4] Дерягин Б.В., Силенко Г.П., Поповский Ю.М. // ДАН СССР. 1978. Т. 239. № 41. С. 828.
- [5] Дерягин Б.В., Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Шибалева Е.Ю. // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 6. С. 1392.
- [6] Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Popovskij Yu.M. // J. Colloid and Interface Sci. 1992. Vol. 148. N 1. P. 56.
- [7] Алтоиз Б.А., Кириян С.В., Поповский А.Ю. // Физика аэродисперсных систем. 2007. № 44. С. 58.
- [8] Derjaguin B.V., Karasev V.V. // Surface and Colloid Sci. 1993. Vol. 15. P. 221.
- [9] Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. // Вестн. ОНУ: Физ.-мат. науки. 2001. Т. 6. Вып. 3. С. 191.
- [10] Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. С. 157–160.
- [11] Алтоиз Б.А., Асланов С.К., Бутенко А.Ф. // Физика аэродисперсных систем. 2005. № 42. С. 53.
- [12] Кириян С.В., Алтоиз Б.А. // Физика аэродисперсных систем. 2008. № 45. С. 129.
- [13] Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Наука, 1964. С. 356–359.