

УДК 621.89

ВПЛИВ ФАЗОВОГО СТАНУ ПРИСАДКИ В БАЗОВІЙ ОЛИВІ НА ТОВЩИНУ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ШАРІВ ГРАНИЧНОЇ ПЛІВКИ

Канд. техн. наук С.В. Воронін

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРИСАДКИ В БАЗОВОМ МАСЛЕ НА ТОЛЩИНУ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ГРАНИЧНОЙ ПЛЕНКИ

Канд. техн. наук С.В. Воронин

INFLUENCE OF PHASE STATE ADDITIVES IN THE BASE OIL TO THE THICKNESS OF THE LIQUID CRYSTAL LAYERS BOUNDARY FILM

Cand. of techn. sciences S.V. Voronin

В статті відображені загальні уявлення про будову граничної змащувальної плівки, що утворюється на поверхнях тертя з впорядкованих рідкокристалічних агрегатів присадки. Наведена математична модель для розрахунку товщини рідкокристалічних шарів такої граничної плівки, а також результати розрахунків, виконаних за отриманою моделлю.

***Ключові слова:** поверхня тертя, силове поле, агрегат присадки, поляризація, гранична плівка, рідкокристалічний шар.*

В статье отражены общие представления о строении граничной смазочной пленки, сформированной на поверхностях трения упорядоченными жидкокристаллическими агрегатами присадки. Приведена математическая модель для расчета толщины жидкокристаллических слоев такой граничной пленки, а также результаты расчетов, выполненных по полученной модели.

***Ключевые слова:** поверхность трения, силовое поле, агрегат присадки, поляризация, граничная пленка, жидкокристаллический слой.*

The article presents the results of theoretical investigations of the polarization interaction between the liquid crystal layers of the boundary of the film with the metal surface friction. Given a general idea of the structure of the boundary film formed units ordered nematic and smectic structure. In view of the major mechanisms of polarization of a mathematical model to calculate the local electrostatic field in the boundary layers of the film, as well as the model for calculating the thickness of the liquid crystal layers of the film. The results of calculations carried out with the help of mathematical models. The results obtained allowed to establish regularities in the distribution of the force field of friction surface thickness of the boundary layer of the film, as well as the patterns of change in the thickness of the smectic and nematic layers, depending on the temperature and the number of molecules in ordered aggregates additives.

***Keywords:** surface friction, force field, unit additives, polarization, boundary film, liquid crystal layer.*

Вступ. При застосуванні На першому етапі доцільно розглянути процес рідкокристалічних речовин в якості присадок до базових олив технічних систем актуальним завданням є розробка теоретичних основ процесу взаємодії таких присадок із поверхнею тертя. Це дозволить прогнозувати трибологічні характеристики граничних плівок, а саме їх товщину, несучу здатність, сили когезії та тертя. поляризації шарів граничної плівки під дією силового поля металевої поверхні тертя, що дозволить отримати математичні моделі для розрахунку товщини рідкокристалічних шарів плівки в залежності від фазового стану присадки в розчині оливи, числа агрегації полярних молекул та температури.

Аналіз останніх досліджень. Вивченню будови та властивостей граничних змащувальних плівок на поверхнях тертя присвячені роботи багатьох вчених. Найбільш широкий огляд цих робіт був зроблений О.С.Ахматовим [1]. Він встановив, що граничні плівки, утворені полярними молекулами органічних речовин, мають кристалічну будову. При чому, найбільш ефективно такі плівки утворюються з впорядкованих молекулярних «пакетів» присадки, на відміну від мономірного фазового стану присадки.

З іншого боку, полярні молекули у неполярному розчині утворюють «зворотні» міцели, які не відповідають вказаним умовам, а навпаки, згідно роботи [2], «блокують» фізичну адсорбцію присадки на поверхні тертя. Таким чином, при використанні присадок слід створювати умови для підтримки такого їх фазового стану, при якому молекули знаходяться у вигляді впорядкованих агрегатів із високою поверхневою активністю. В роботі [3] запропонований спосіб переведення міцелярних агрегатів до впорядкованих «пакетів» присадки. Цей спосіб, згідно досліджень Є.М. Лисікова та його учнів [4], базується на застосуванні зовнішнього електростатичного поля, під дією якого відбувається поворот полярних молекул і вони розташовуються паралельно в агрегаті. Утворені таким чином агрегати за своєю будовою наближаються до нематичних або смектичних рідких кристалів, як слід на поверхнях тертя адсорбуються не міцели, або мономери, а впорядковані агрегати присадки.

Вказані вище дослідження частково розкривають процес зміни фазового стану присадки в базовій оливі та вплив цього стану на формування граничної плівки. Однак, сьогодні не існує теоретичних основ прогнозування товщини рідкокристалічних шарів граничної плівки, що утворюються з впорядкованих агрегатів присадки, які б встановлювали зв'язок між товщиною плівки, силовим полем поверхні тертя, числом молекул в агрегаті (число агрегації).

Метою роботи є розробка математичних моделей для визначення числа агрегації молекул присадки в базових оливах, розподілу силового

поля поверхні тертя в рідкокристалічних шарах граничної плівки та розрахунку товщини цих шарів в залежності від числа агрегації та температури.

1. Модель для визначення числа агрегації присадки в базовій оливі. Виходячи з положень колоїдної хімії, молекули поверхнево-активних речовин (ПАР), при досягненні певної критичної концентрації, об'єднуються в агрегати. Такий процес пов'язаний із зміною енергії розчину на величину ΔG , яка має назву енергії Гіббса та визначається як

$$\Delta G = RT \ln(C_{M(KK)}), \quad (1)$$

де R – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К);

T – температура розчину, К;

C_M – критична концентрація при якій починається процес агрегації, моль/м³.

Якщо припустити, що процес агрегації ПАР протікає у два етапи, а саме, при досягненні критичної концентрації асоціації (ККА) молекули утворюють димери, а при досягненні критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) переважна кількість молекул ПАР знаходиться в міцелярному стані, то із залежності (1) можна отримати наступні температурні залежності:

$$\text{– для ККА } C_{M(KKA)} = e^{\frac{\Delta G_{KKA}}{RT}}; \quad (2)$$

$$\text{– для ККМ } C_{M(KKM)} = e^{\frac{\Delta G_{KKM}}{RT}}, \quad (3)$$

де $C_{M(KKA)}$, $C_{M(KKM)}$ – критичні концентрації, моль/м³, що залежать від природи ПАР, природи розчинника та температури;

ΔG_{KKA} , ΔG_{KKM} – відповідні значення зміни енергії Гіббса, Дж, отримані експериментальним шляхом для окремих ПАР, розчинених в заданому розчині.

По отриманих залежностях (2) та (3) можна побудувати діаграми фазового стану ПАР, розчинених в неполярних вуглеводневих розчинах. Приклад такої діаграми для стеаринової кислоти наведений на рис. 1.

На рисунку 1 є три характерних області: перша – при малих концентраціях ПАР відповідає мономірному стану молекул; друга – ККА при якій утворюються димери молекул та починають

формування «зворотні» міцели; третя – ККМ де всі молекули утворюють «зворотні» міцели.

В подальшому була розроблена фізична модель процесу агрегації ПАР в неполярному розчині за допомогою якої встановлювалась залежність для визначення числа агрегації n_A в залежності від температури розчину та концентрації ПАР. Основними припущеннями при розробці залежності є рівномірний розподіл по об'єму мономерів, димерів та міцел, як показано на рис. 2, а димери є центрами подальшого міцелоутворення.

Враховуючи залежності (2) і (3), а також прийняті припущення, була отримана наступна залежність для числа агрегації:

$$n_A = \frac{C_M}{\frac{\Delta G_{KKA}}{RT}} + 1, \quad (4)$$

де C_M – поточне значення концентрації, починаючи з C_{KKA} .

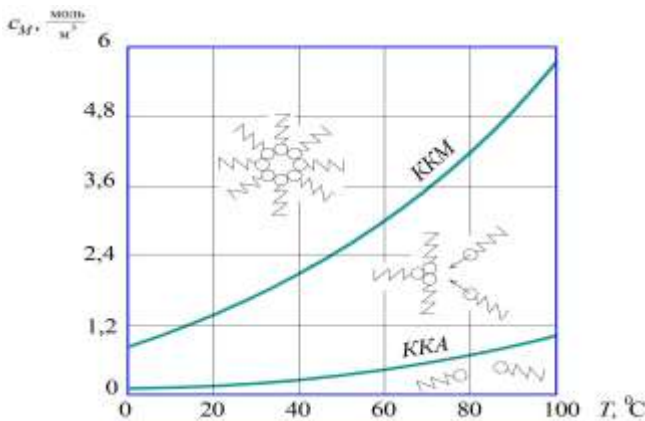


Рис. 1. Діаграма фазового стану молекул стеаринової кислоти в неполярному розчині

Результати розрахунку для стеаринової кислоти, наведені на рис. 3.

З рис. 3 виходить, що число агрегації молекул ПАР суттєво залежить як від температури, так й від концентрації молекул ПАР у розчині. Для наочності на графіках (рис. 3) уведена відсоткова шкала концентрації.

2. Модель розподілу силового поля поверхні тертя в рідкокристалічних шарах

граничної плівки. В граничній плівці, що складається з шарів твердого та рідкого кристалу [5], можуть відбуватися як мінімум 3 фазових переходи: ТК – СРК; СРК – НРК; НРК – ІР. Ці переходи спричинені як зміною температури по товщині плівки, так й зміною напруженості силового поля поверхні тертя на границі переходу. Загальний підхід до отримання закономірності розподілу напруженості силового поля в граничній плівці раніше був запропонований Є.М. Лисіковим, однак тоді не були враховані процеси агрегації молекул присадки, а також шарувата будова граничної плівки.

Напруженість локального електричного поля в граничній плівці з урахуванням головних механізмів її поляризації визначалася як

$$E_{\Pi} = E_{\Pi} + \frac{P_V}{3\varepsilon_0}, \quad (5)$$

де E_{Π} – напруженість силового поля поверхні тертя, В/м;

P_V – об'ємна поляризованість плівки по товщині шару, Кл/м², яка залежить від розмірів молекул, числа агрегації молекул n_A , параметру порядку $L(\beta)$ і дорівнює

$$P_V = \frac{L(\beta) \sum_{i=1}^{n_A} p_i}{(a^2 b n_A)^{2/3} h}, \quad (6)$$

де p_i – дипольний момент молекули, Клм;
 a, b – геометричні розміри молекули, м;
 h – товщина шару, м.

Напруженість силового поля поверхні E_{Π} визначається по рекомендаціях роботи [6]. Однак, в кінцевій залежності була додатково уведена закономірність зміни відносної діелектричної проникності по товщині плівки, яка, згідно попередніх досліджень, виглядає як

$$\varepsilon = \frac{K}{\sqrt{h}}, \quad (7)$$

де K – розмірний коефіцієнт, м^{1/2}.

З урахуванням залежностей (6), (7) залежність (5) має вигляд

$$E_{\text{л}} = \frac{\sigma}{2\pi K \varepsilon_0} \left(\sqrt{h} - \frac{h\sqrt{h}}{\sqrt{r^2 + h^2}} \right) + \frac{L(\beta) \sum_{i=1}^{n_A} p_i}{3\varepsilon_0 (a^2 b n_A)^{2/3} h} \quad (8)$$

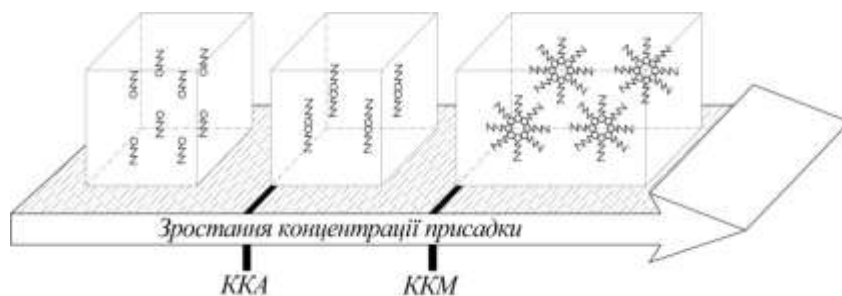


Рис. 2. Схема зміни числа агрегації молекул ПАВ у розчині

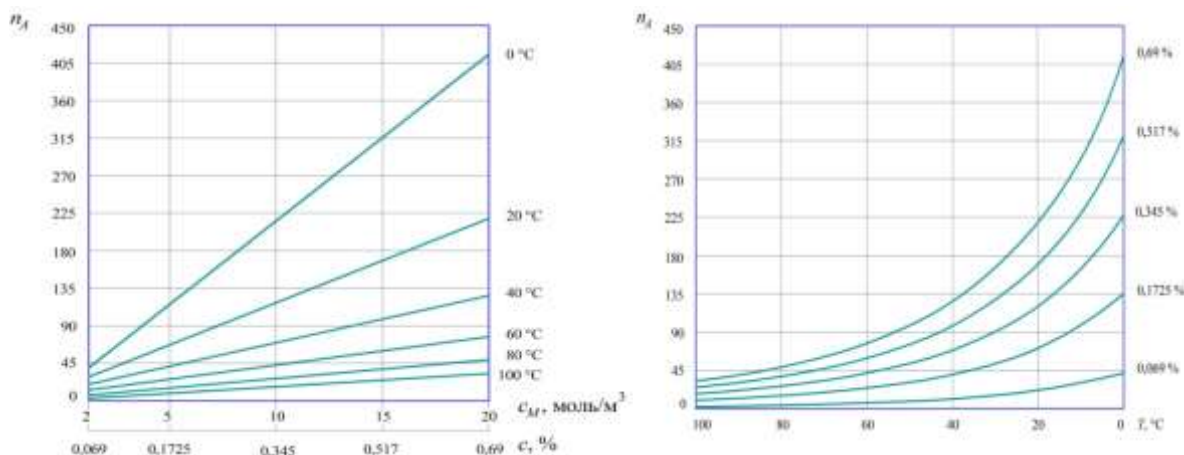


Рис. 3. Зміна числа агрегації молекул стеаринової кислоти від їх концентрації і температури

За отриманою залежністю (21) були проведені розрахунки для граничної плівки, утвореної молекулами стеаринової кислоти, рис. 4.

3. Модель для визначення товщини рідкокристалічних шарів граничної плівки. Базуючись на отриманій закономірності розподілу напруженості силового поля в граничній плівці (залежність 8) в роботі запропонована методика оцінки товщини рідкокристалічних шарів за рахунок

співставлення потенційної енергії молекули ПАВ в шарі W_E із енергією її теплових коливань W_T . Товщина рідкокристалічного шару знаходиться за умови, коли

$$W_E \geq W_T \quad (9)$$

Максимальну товщину шар має при $W_E = W_T$, а при $W_E < W_T$ шар не існує внаслідок дезорієнтуючої дії теплових коливань. Рівняння для визначення товщини шару граничної плівки має вигляд

$$L(\beta) \sum_{i=1}^{n_A} p_i \left[\frac{\sigma}{2\pi K \varepsilon_0} \left(\sqrt{h} - \frac{h\sqrt{h}}{\sqrt{r^2 + h^2}} \right) + \frac{L(\beta) \sum_{i=1}^{n_A} p_i}{3\varepsilon_0 (a^2 b n_A)^{2/3} h} \right] = W_T \quad (10)$$

З урахуванням розподілу Максвелла-Больцмана запропоновано визначати енергію

теплових коливань молекул в твердому кристалічному та смектичному шарі як $kT/2$, а в

нематичному $-kT$. Максимальна товщина шару встановлюється графічно в точці перетину кривої, що відображає потенційну енергію молекули в шарі (ліва частина рівняння (10)), та прямої, що відображає енергію теплових

коливань. Приклад визначення сумарної товщини твердого кристалічного та смектичного шару граничної плівки стеаринової кислоти наведений на рис. 5.

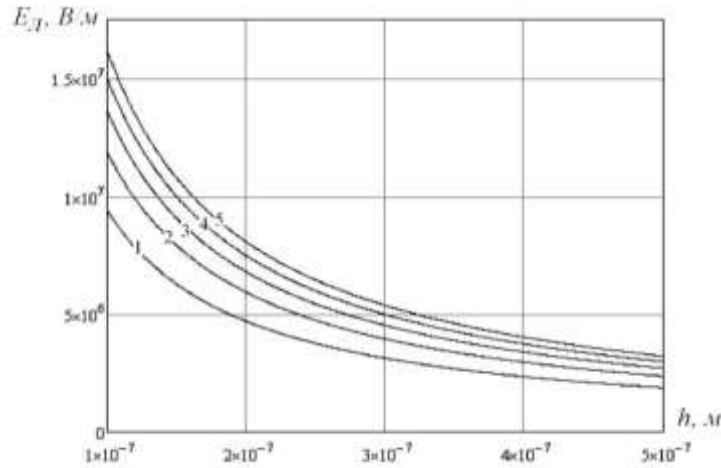


Рис. 4. Розподіл напруженості силового поля в граничній плівці при $L(\beta) = 0,7$:
 1 – $n_A = 50$; 2 – $n_A = 100$; 3 – $n_A = 150$; 4 – $n_A = 200$; 5 – $n_A = 250$

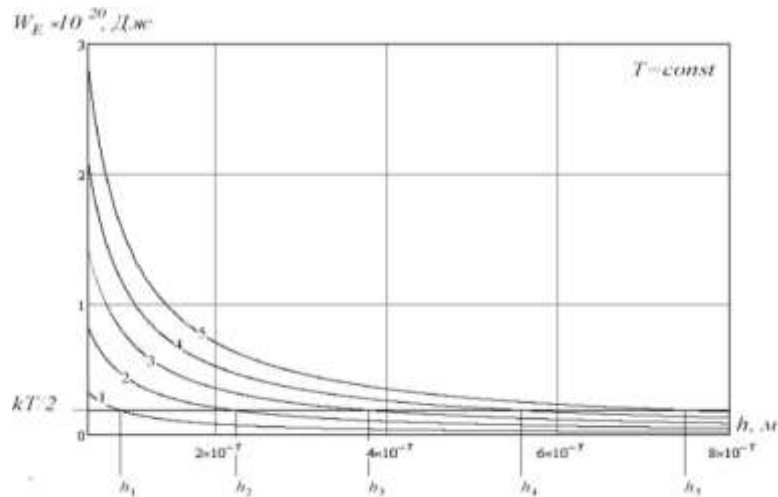


Рис. 5. Приклад визначення сумарної товщини твердого кристалічного та смектичного шару граничної плівки при $L(\beta) = 0,7$: 1 – $n_A = 50$; 2 – $n_A = 100$; 3 – $n_A = 150$; 4 – $n_A = 200$; 5 – $n_A = 250$

Нематичний шар граничної плівки формується на смектичному шарі, а його товщина визначається за аналогічною методикою, однак тут потрібно враховувати зменшення напруженості силового поля внаслідок його екранування твердим кристалічним та смектичним шарами. За розробленою методикою в роботі були проведені розрахунки максимальної товщини смектичного шару граничної плівки молекул стеаринової кислоти в залежності від числа

агрегації та температури плівки. Результати розрахунків наведені на рис. 6.

1 – $T = 0$; 2 – $T = 40$ °C; 3 – $T = 80$ °C

Аналогічні розрахунки товщини були проведені в роботі й для нематичного шару. Згідно цих розрахунків, товщина нематичного шару складає приблизно $\frac{1}{4}$ від товщини смектичного шару в досліджуваному діапазоні температури та числа агрегації.

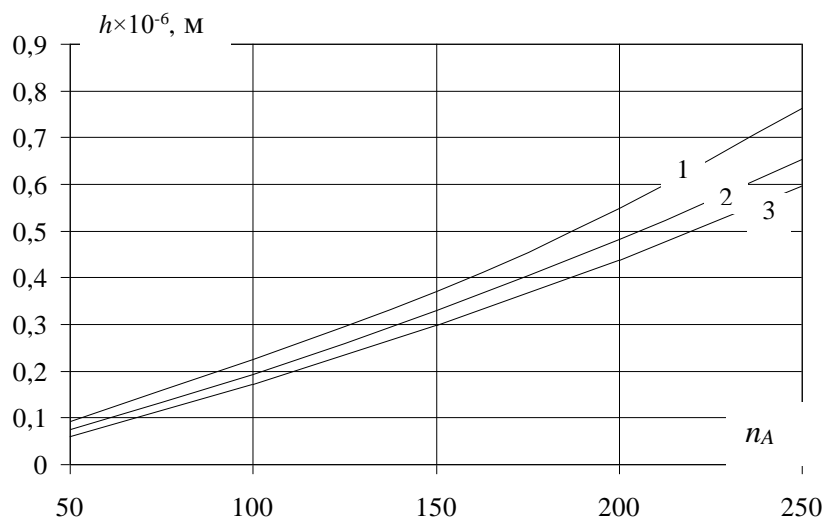


Рис. 6. Зміна товщини смектичного шару від числа агрегації молекул:
1 – $T = 0$; 2 – $T = 40^\circ\text{C}$; 3 – $T = 80^\circ\text{C}$

Аналогічні розрахунки товщини були проведені в роботі й для нематичного шару. Згідно цих розрахунків, товщина нематичного шару складає приблизно $\frac{1}{4}$ від товщини смектичного шару в досліджуваному діапазоні температури та числа агрегації.

Висновки.

1. Встановлена закономірність впливу концентрації та температури на число агрегації молекул присадки в базовій оливі. Отримані дані надають загальні уявлення про фазовий стан присадки, а також дозволяють визначити геометричні параметри впорядкованих агрегатів присадки та їх поверхневу активність.

2. За наявності в базовій оливі впорядкованих агрегатів присадки на поверхнях тертя формується гранична змащувальна плівка,

що складається з шару твердого кристалу та рідкокристалічних шарів смектичної та нематичної будови. Враховуючи доменну структуру таких шарів та головні механізми їх поляризації отримана закономірність розподілу силового поля поверхні в граничній плівці.

3. На основі даних про розподіл силового поля металеві поверхні тертя в рідкокристалічних шарах граничної плівки розроблена математична модель для розрахунку товщини таких шарів. Згідно виконаних розрахунків встановлено, що товщина смектичного шару стеаринової кислоти змінюється з 0,06 до 0,75 мкм при зміні числа агрегації з 50 до 250 та зміні температури від 0 до 80°C . Також встановлено, що товщина нематичного шару граничної плівки складає близько $\frac{1}{4}$ від товщини смектичного шару.

Список використаних джерел

1. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения [Текст] / А.С. Ахматов. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
2. Фукс Г.И. Адсорбция и смазочная способность масел [Текст] / Г.И. Фукс // Трение и износ. – Академия наук СССР. – Т.4, №3. – 1983. – С. 398-414.
3. Воронін С.В. Формування доменів рідких кристалів у змащувальних матеріалах під дією зовнішніх силових полів [Текст] / С.В. Воронін. – Збірн. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2011. – Вип. 127. – С.213-219.

Будівельні матеріали, конструкції та споруди

4. Лысиков Е.Н. Надмолекулярные структуры жидких смазочных сред и их влияние на износ технических систем [Текст] / Е.Н. Лысиков, В.Б. Косолапов, С.В. Воронин. – Харьков, ЭДЭНА, 2009. – 274 с.

5. Лысиков Е.Н. Влияние наноструктур присадки на трение и износ в технических системах [Текст] / Е.Н. Лысиков, С.В. Воронин // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Том 1. – Материалы VIII Международного симпозиума. – М.: РАН, 2013. – С.143-151.

6. Лысиков Е.Н. Расчет толщины адсорбированных слоев молекул ПАВ на поверхностях трибосопряжений [Текст] / Е.Н. Лысиков, В.Б. Косолапов, С.В. Воронин // Автомобильный транспорт: сб. научн. тр. – Харьков: ХНАДУ, 2001. – Вып. 7 – 8. – С.95-99.

Рецензент д-р техн. наук, профессор Ремарчук М. П.

Воронін Сергій Володимирович, к.т.н., доцент, завідувач кафедри будівельних, колійних та вантажно-розвантажувальних машин Української державної академії залізничного транспорту. Тел. (057) 730-10-66. E-mail: voronin.sergey@ukr.net

SergeyVoronin, kand. tekhn. sciences, associateprofessor, managerofdepartmentofbuild, travelandfreight-unloadingmachines. Ukrainian State Academy of Railway Transport.

Tel. (057)730-10-66. E-mail: voronin.sergey@ukr.net