

## СПОСОБ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

© 2008 Б.А. Соломин<sup>1</sup>, В.Б. Галкин<sup>2</sup>, А.А. Подгорнов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники РАН

<sup>2</sup> Ульяновское высшее военно-техническое училище (военный институт)

Рассмотрен способ экспериментального определения температурных интервалов структурообразования и энергии активации вязкого течения многокомпонентных жидких сред на примере минеральных смазочных масел.

В данной статье приводится описание способа экспериментального определения температурных интервалов структурообразования и энергии активации вязкого течения многокомпонентных жидких сред на примере смазочных масел и предложена интерпретация полученных результатов с точки зрения неравновесной термодинамики. Минеральные моторные масла являются типичным представителем многокомпонентных жидкостей и имеют важное прикладное значение.

На современном этапе развития нашей страны ее промышленность, технику и всю экономику в целом невозможно представить без активного применения в самых разнообразных ее отраслях широкого ассортимента смазочных масел. От их качества во многом зависит надежная и долговечная эксплуатация машин и механизмов. Достаточно долгое время смазочные масла рассматривали в химмотологии как истинные растворы, что существенно упрощало процесс их изучения. Однако, по мере усложнения их состава, разработки и активного внедрения многокомпонентных и многофункциональных пакетов присадок к смазочным маслам упрощенные представления стали серьезным препятствием на пути к получению объективной информации о процессах, протекающих в них при хранении и применении на технике. Это привело к изменению взглядов на строение смазочных масел и заставило рассматривать их как сложные коллоидные системы. Таким системам в отличие от истинных растворов присущи многофазность и внутренняя гетерогенность [1].

В коллоидных растворах, как и в истинных происходит различное по интенсивности межмолекулярное взаимодействие.

Итогом межмолекулярных взаимодействий в коллоидных системах в зависимости от внешних условий и температуры является возникновение различных структур: мицелл, надмицеллярных образований, ассоциатов, жидко- и твердокристаллических структур [1].

С этими процессами тесным образом связано поведение смазочного масла при его хранении и применении. Другими словами на микроуровне межмолекулярные взаимодействия определяют основные эксплуатационные свойства на макроскопическом уровне. Особый интерес представляет поведение коллоидных растворов при изменении температуры системы. Так, с ее понижением подвижность ассоциатов резко снижается в результате упрочнения их внутренних связей и возникновения новых. Увеличение вязкости с точки зрения дисперсных систем представляет собой физический процесс превращения ассоциированных формирований из динамичных в статичные с анизотропной структурой при загустевании и изотропной при застудневании. Каждый из этих процессов можно описать количественно. Для повышения точности прогноза во внимание принимают молекулярное и ассоциативное взаимодействия [2]. С использованием соотношений, характеризующих течение жидкости в широком диапазоне температур, можно расчетным путем прогнозировать прокачиваемость (перемещение при малых градиентах силы) и пусковые свойства (перемещение под

действием высоких нагрузок) масел, а также возможность прокручивания трансмиссии на изучаемом масле при заданных внешних условиях [2]. Принимая во внимание исключительную практическую значимость низкотемпературного структурообразования ниже мы будем уделять внимание именно ему.

Известно, что структурообразование в дисперсных системах является результатом самопроизвольно протекающих (термодинамически выгодных) процессов сцепления частиц, приводящих к изменению (уменьшению) свободной энергии системы, например процессов коагуляции дисперсной фазы или конденсации вещества в местах контакта частиц [3]. Сложность непосредственного расчета изменения величины свободной энергии системы при структурообразовании привели к повсеместному использованию в качестве основных термодинамических параметров энергии Гиббса и химического потенциала. Связь термодинамических условий образования нефтяной дисперсной системы (НДС) и параметров ее структуры через соответствующие формулы позволяет в ряде случаев определить термодинамические параметры (энтальпию, энтропию и т.д.) системы через непосредственно измеренные значения структурно-механических (предел прочности), электрофизических (электрическая проводимость) и реологических (вязкость) свойств [4].

Однако, принимая во внимание сложность описанного выше порядка расчета и учитывая, что вязкость жидкости определяется прежде всего межмолекулярными взаимодействиями в ней, физический анализ поведения таких сложных многокомпонентных систем как НДС целесообразно проводить статистически, вводя понятие средней текущей энергии межмолекулярного взаимодействия в жидкости  $\tilde{\epsilon}$  при заданных внешних условиях  $X$ :

$$X \rightarrow \tilde{\epsilon}(X); \quad (1)$$

На практике для исследования процессов структурообразования в НДС чаще всего прибегают к вискозиметрическим методам.

Известен ряд работ [5], в которых принимались попытки исследования структурообразования и ассоциации компонентов нефтяных масел вискозиметрическими мето-

дами. Однако, основными недостатками известных способов и методов исследования термодинамического структурообразования жидких сред являются следующие:

а) используется, как правило, экспоненциальная зависимость между структурочувствительными параметрами жидкости (вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и т.д.), характеризующими структурообразование жидкости при определенных условиях, и обратной температурой жидкости. Теория и эксперимент показывают, что такая экстраполяция приемлема только в узком температурном диапазоне, вне области сильных структурных изменений [6];

б) использование ротационных или капиллярных вискозиметров для определения вязкости приводит к механической деструкции некоторых структур, образующихся в исследуемой жидкости, что ограничивает получаемую информацию и ухудшает воспроизводимость результатов;

г) существующие методы не учитывают влияние на процессы структурообразования скорости изменения температуры жидкости и не позволяют надежно обнаруживать и достоверно исследовать термогистерезисные явления в жидкостях;

д) затруднена или невозможна объективная количественная оценка и сравнение процессов структурообразования различных жидкостей.

Целью данного исследования является устранение указанных недостатков. Опишем основные принципы физического моделирования, которыми руководствовались при выборе экспериментальной установки и метода исследования.

При анализе авторы исходили из предположения, что энергия активации вязкого течения жидкости, молекулы которой проявляют повышенную склонность к межмолекулярным взаимодействиям и, следовательно, к образованию надмолекулярных структур, есть сумма энергии, необходимой для образования новых структур и “модификации” (надстройки) существующих путем видоизменения связей между надмолекулярными структурами, и молекулярной компоненты.

Согласно [1], в многокомпонентных рабочих жидких средах существует предельная

температура, называемая критической температурой индивидуализации. Выше этой температуры в растворе присутствуют практически только индивидуальные молекулы и отсутствуют надмолекулярные образования.

Свободную энергию активации жидкой среды, соответствующую этой температуре, обозначим через  $\varepsilon_0$ . Тогда при понижении температуры жидкости до значения  $T_{S1}$  возникает первая надмолекулярная структура S1. При этом свободная энергия активации будет равна следующей сумме:

$$\varepsilon(T_{S1}) = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_{S1}; \quad (2)$$

где  $\Delta\varepsilon_{S1}$  – энергия активации первой надмолекулярной структуры.

При дальнейшем понижении температуры до  $T_{S2}$  возникнет вторая надмолекулярная структура S2. Ее энергия активации будет равна:

$$\Delta\varepsilon_{S2} = \varepsilon(T_{S2}) - \varepsilon(T_{S1}); \quad (3)$$

В общем случае при возникновении структуры  $S_i$  ее энергия активации будет равна:

$$\Delta\varepsilon_{Si} = \varepsilon(T_{S(i+1)}) - \varepsilon(T_{Si}); \quad (4)$$

где  $\varepsilon(T_{S(i+1)})$  – общая энергия активации, соответствующая возникновению структуры  $S_{(i+1)}$ .

Таким образом, кинетику структурообразования в жидкости можно достаточно полно описать функцией  $\varepsilon(T)$ . Области достаточно быстрого изменения этой функции будут отображать процессы возникновения и преобразования внутренних структур в жидкой среде.

Наиболее перспективным и информативным для исследования процессов термодинамического структурообразования в жидкостях, по мнению авторов, является использование зависимости вязкости от температуры  $\varepsilon(T)$ . По современным теоретическим представлениям сдвиговая вязкость жидкости определяется, в основном, энергией межмолекулярного взаимодействия  $\varepsilon$ . Сравнение температуровязкостного поведения жидких сред мы предлагаем проводить с помощью безразмерного динамического критерия подобия (функции подобия)  $\eta^\delta(T)$ .

Этот критерий определяется как следующий функционал:

$$\eta^\delta(T) = \frac{\partial(\eta(T))}{\partial T} \cdot \frac{T}{\eta(T)} = \frac{\delta(\eta(T))}{\delta T}; \quad (5)$$

где  $\delta(\eta(T))$  и  $\delta T$  – относительные дифференциалы по динамической сдвиговой вязкости и абсолютной температуре, соответственно.

Теоретическая зависимость сдвиговой вязкости от температуры как простых жидкостей, так и их смесей на основе экспериментально полученных данных наиболее адекватно описывается теорией Панченкова Г.М. [6]. Она имеет следующий вид:

$$\eta = AT^{1/2} e^{\frac{\varepsilon}{RT}} (1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}})^2; \quad (6)$$

где  $A$  – постоянный коэффициент, практически не зависящий от температуры;

$R$  – универсальная газовая постоянная;  $\varepsilon$  – энергия связи молекул жидкости, отнесенная к молю.

Теоретическая зависимость критерия подобия  $\eta^\delta(T)$  легко получается из (6):

$$\eta^\delta(T) = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon(T)}{RT} (\varepsilon^\delta(T) - 1) \cdot \left( \frac{e^{\frac{\varepsilon(T)}{RT}} + 1}{e^{\frac{\varepsilon(T)}{RT}} - 1} \right); \quad (7)$$

$$\text{где } \varepsilon^\delta(T) = \frac{\partial(\varepsilon(T))}{\partial T} \cdot \frac{T}{\varepsilon(T)} = \frac{\delta(\varepsilon(T))}{\delta T}.$$

Для значительного количества простых жидкостей и их смесей отношение

$$\alpha = \frac{\varepsilon(T)}{RT} \geq 4$$

при комнатной температуре. В этом случае последний множитель в правой части уравнения (7) близок к единице и выражение (6) упрощается:

$$\eta^\delta(T) \approx \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon(T)}{RT} (\varepsilon^\delta(T) - 1); \quad (8)$$

Выражение (8) запишем в виде:

$$\varepsilon(T) \cdot (1 - \varepsilon^\delta(T)) = \left( \frac{1}{2} - \eta^\delta(T) \right) \cdot RT; \quad (9)$$

Введем понятие “термоэнергетической функции” жидкости  $E(T)$ :

$$E(T) = \left( \frac{1}{2} - \eta^\delta(T) \right) \cdot RT; \quad (10)$$

Подставляя в (9) выражение (10), получим:

$$E(T) = \varepsilon(T) \cdot (1 - \varepsilon^\delta(T)); \quad (11)$$

При отсутствии термодинамического структурообразования в жидкости, то есть

при слабой зависимости  $\epsilon(T)$  от температуры имеем:

$$\epsilon^\delta(T) \approx 0; \quad (12)$$

Тогда:

$$E(T) \approx \epsilon(T); \quad (13)$$

Уравнение (13) позволяет экспериментально по температуровязкостным свойствам жидкости определять ее энергию межмолекулярного взаимодействия вблизи критической температуры индивидуализации. Второй сомножитель в правой части выражения (11) заметно будет изменяться только в окрестностях структурной перестройки жидких сред, поэтому термоэнергетическая функция  $E(T)$ , определенная экспериментально, будет нести достаточно полную информацию о процессах структурообразования в различных жидких средах. Из всего сказанного выше следует важный вывод – термоэнергетическую функцию возможно определить только методами неравновесной термодинамики.

Другой важный вывод также непосредственно связан с неравновесной термодинамикой. Известно, что для любой открытой системы в состоянии, далеком от равновесия, свойственно эволюционное поведение, при некотором сочетании управляющих параметров приводящее к явлению самоорганизации системы. Это свойство лежит в основе способности неравновесных систем осуществлять бифуркационные переходы к новым состояниям [7]. Для поддержания подобной системы в неравновесном состоянии и предотвращении перехода ее в стационарное состояние необходима постоянная подпитка ее энергией извне, что может быть реализовано путем задания температурного темпа

$$\Theta = \left( \frac{dT}{dt} \right), [^\circ\text{C}/\text{c}].$$

С этим тесным образом связано и поведение системы, получившее название релаксации и характеризующее процесс постепенного спада во времени напряжений в системе после снятия внешней нагрузки. При этом происходит процесс диссипации в вязком элементе запасенной ранее системой энергии. При этом в результате бифуркации системы она переходит в иное состояние, которое может быть при некоторых условиях механически и термодинамически необратимым [3]. В более широком смысле

релаксация характеризует процесс образования и разрушения структур во времени. Однако, предложенный метод расчета величины изменения термоэнергетической функции имеет ряд недостатков: он позволяет определять температурные области существования структур и качественно оценивать интенсивность структурообразования, разрушения и формирования структур, но не позволяет точно количественно оценивать временные и энергетические характеристики структурообразования: время формирования возникающих структур, длительность их стабильного существования и величину изменения энергии межмолекулярного взаимодействия  $\epsilon(T)$  при формировании и преобразовании структур.

Поэтому, из (10) получаем запись выражения для  $\epsilon(T)$ :

$$\epsilon'(T) - \frac{\epsilon(T)}{T} = -\frac{E(T)}{T} = \left( \eta^\delta - \frac{1}{2} \right) R; \quad (14)$$

После несложных преобразований и последующего интегрирования получаем выражение:

$$\epsilon(T) = RT \left[ \int \frac{\left( \eta^\delta - \frac{1}{2} \right)}{T} dT + C \right]; \quad (15)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования, получаемая из (13), т.е. экспериментальным путем.

Для изучения вышеописанных явлений в неравновесных коллоидных системах, представляющихся в высшей степени интересными с точки зрения химмотологии, необходимо разработать новые способы и устройства для их изучения.

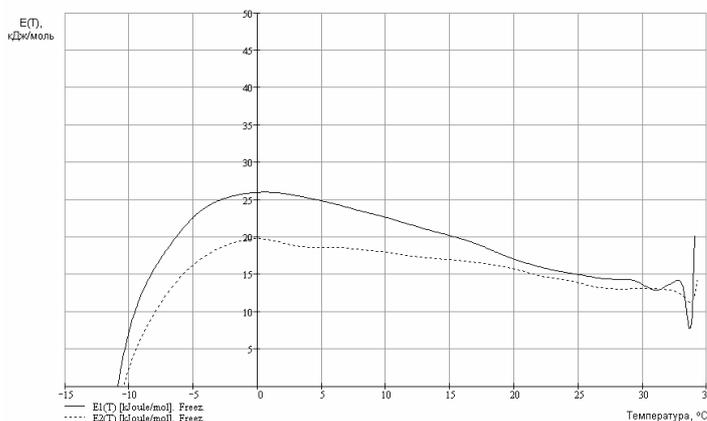
Описанный выше метод определения энергии активации жидкостей инженерно наиболее полно реализован в конструкции вибровискозиметра, разработанного в УФ ИР РАН [8]. Указанный вибровискозиметр позволяет исследовать зависимость структурных свойств жидкости от скорости изменения ее температуры (температурного темпа), что существенно для жидких сред с большим временем релаксации (стекла, смолы и другие аморфные вещества с большой вязкостью), а также исследовать термогистерезис структурных свойств жидкостей и эволюцию гистерезисной петли температуровязкост-

ной характеристики жидкости при ее последовательном термоциклировании. Ниже приводятся результаты экспериментального исследования некоторых модельных жидкостей (индустриальное масло И – 20А по ГОСТ 20799 – 88 с добавкой депрессорной присадки ПМА – Д в различном процентном соотношении).

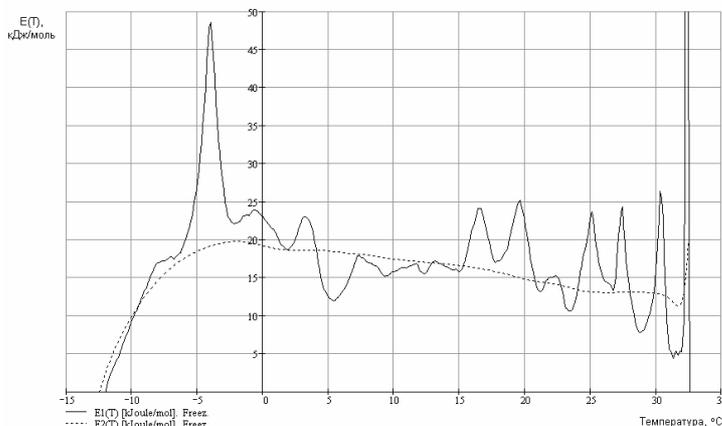
Важным выводом, следующим из рисунков, является наглядная зависимость  $E(T)$  от величины заданного температурного темпа  $Q$ : например, для рис. 2 и 3, где показано изменение термоэнергетической функции для одной и той же пробы модельной жидкости, но с разным температурным темпом. С точки зрения теории, изложенной выше, это можно интерпретировать следующим образом: на рис. 2 для

зависимости  $E_{1,2}(T)$  величина температурного темпа велика ( $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$ ) и система, находясь в неравновесном состоянии, не успевает перейти в квазистационарное состояние с образованием промежуточных структур – графически это проявляется в виде плавного изменения графика термоэнергетической функции. Для режима с невысоким температурным темпом ( $Q=0,125^\circ\text{C}/\text{c}$ ) (рис. 3) наблюдается обратная картина (кривая  $E_{1,2}(T)$ ) – при изменении температуры системы наблюдается скачкообразное изменение значения термоэнергетической функции, сопровождающееся диссипацией энергии и образованием структур, что хорошо согласуется с теоретическими выкладками.

Кроме того, еще одним экспериментальным подтверждением теоретических данных



**Рис. 1.** Динамика изменения термоэнергетической функции  $E(T)$  модельной жидкости (И-20А+0,2% ПМА-Д) по отношению к чистому маслу И-20А ( $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$ ):  $E_1(T)$  – сплошная кривая, характеризующая изменение термоэнергетической функции при  $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении масла И-20А+0,2% ПМА-Д;  $E_2(T)$  – пунктирная кривая, характеризующая изменение термоэнергетической функции при  $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении чистого масла И-20А



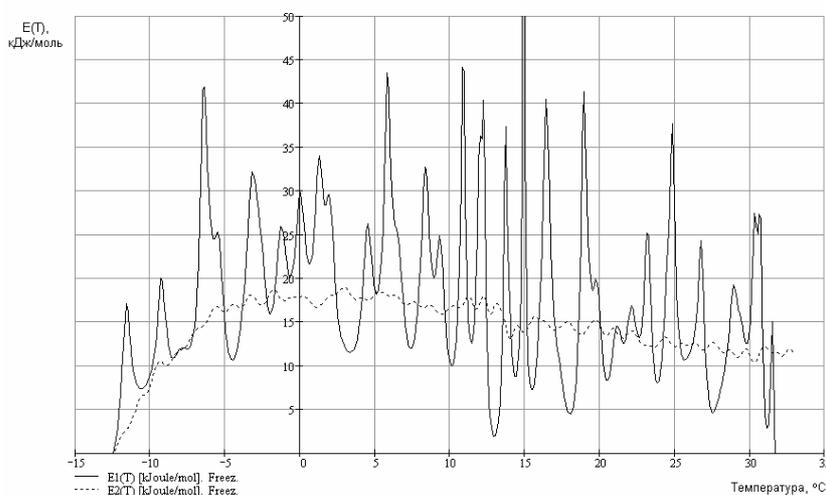
**Рис. 2.** Динамика изменения термоэнергетической функции  $E(T)$  модельной жидкости (И-20А+0,8% ПМА-Д) по отношению к чистому маслу И-20А ( $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$ ):  $E_1(T)$  – сплошная кривая, характеризующая изменение термоэнергетической функции при  $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении масла И-20А+0,8% ПМА-Д;  $E_2(T)$  – пунктирная кривая, характеризующая изменение термоэнергетической функции при  $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении чистого масла И-20А;

является реальное значение термоэнергетического показателя  $a$ : из рисунков следует, что  $a > 4$ , что согласуется с условием, принятым при выводе выражения (8).

Интересно отметить так же и характер самих зависимостей термоэнергетической функции  $E(T)$  при изменении состава модельной жидкости: при минимальном содержании депрессорной присадки ПМА-Д (рис. 1) структурообразование при охлаждении пробы носит менее выраженный характер, чем для проб с большим содержанием и достигает максимума при содержании присадки 0,8-1% (рис. 3). При добавлении избыточного количества

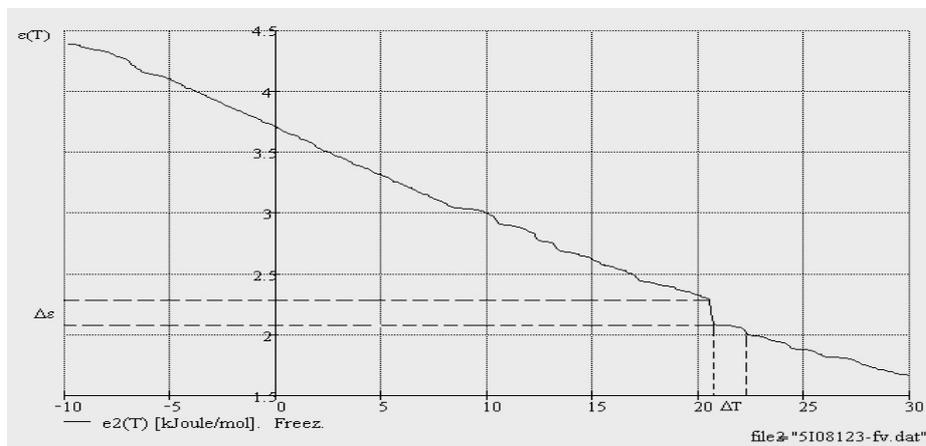
присадки (1,5%) характер структурообразования резко изменяется, приближаясь к изображенному на рис. 1, где содержание присадки минимально.

Важной особенностью является алгоритм расчета постоянной интегрирования  $C$ , которая рассчитывается для исследуемого образца масла при максимально возможных значениях температурного темпа  $Q$  (в нашем случае  $Q=0,5^\circ\text{C}/\text{c}$ ). Затем, зная величину постоянной интегрирования, можно расчетным путем получить конкретные значения  $\varepsilon(T)$  для исследуемого образца при других, меньших значениях температурного темпа, соб-



**Рис. 3.** Динамика изменения термоэнергетической функции  $E(T)$  модельной жидкости (И-20А+0,8% ПМА-Д) по отношению к чистому маслу И-20А ( $Q=0,125^\circ\text{C}/\text{c}$ ):

$E1(T)$  – сплошная кривая, характеризующая изменение термоэнергетической функции при  $Q=0,125^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении масла И-20А+0,8% ПМА-Д;  $E2(T)$  – пунктирная кривая, характеризующая изменение термоэнергетической функции при  $Q=0,125^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении чистого масла И-20А



**Рис. 4 .** зависимость величины энергии активации от температуры для индустриального масла И – 20А с добавкой 0,8% присадки ПМА –Д

$e2(T)$  – кривая, характеризующая изменение энергии активации  $Q=0,125^\circ\text{C}/\text{c}$  при охлаждении пробы; После математической обработки экспериментальных значений функции  $E(T)$  получена графическая зависимость  $e(T)$ , изображенная на рис. 4, где в качестве примера рассмотрено изменение энергии активации для пробы модельной жидкости с содержанием присадки ПМА-Д 0,8%

ственно и представляющие наибольший интерес для исследователя. Интерпретация графической зависимости  $\varepsilon(T)$  от температуры, изображенной на рис. 4 позволяет оценить и рассчитать энергетические и временные характеристики процессов структурообразования. В качестве примера приведено изменение энергии активации для пробы модельной жидкости с добавкой 0,8% депрессора ПМА-Д на температурном интервале 21°C – 23°C и равное 0,22 кДж/моль при величине заданного температурного темпа  $Q=0,125^\circ\text{C}/\text{с}$ ; время существования структуры в указанных температурных интервалах равно  $t = 12,6$  с. Аналогично можно произвести подобный расчет в соответствии с описанной выше методикой для любого температурного интервала, на котором исследуются количественные характеристики структурообразования.

Итак, из приведенных примеров можно сделать вывод, что исследование кинетики структурообразования в рабочих жидкостях в зависимости от их состава (в нашем случае – содержания депрессорной присадки) и температурных условий могут привести к созданию новых перспективных и оперативных методов контроля качества и прогнозирования поведения жидких сред, в том числе и НДС.

Таким образом, знание термодинамики структурообразования НДС при наличии экспериментальной базы соответствующего уровня позволяет достаточно точно оценить, а в ряде случаев и спрогнозировать поведение системы при изменении значений управляющих параметров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия смазочных масел (в условиях применения) / В. Л. Лаихи, И. Г. Фукс, Г. И. Шор // Химия и технология топлив и масел. 1991.
2. Представление об эксплуатационных свойствах топлив и смазочных материалов как коллоидно – химических систем / В. Л. Лаихи // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 3.
3. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М.: Высш. шк., 2004.
4. Сюняев З. И., Сюняев Р. З, Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990.
5. Исследование структурообразования и ассоциации компонентов в нефтяных маслах вискозиметрическими методами / С. Д. Лихтеров, Г. И. Шор, А. П. Латин, Л. А. Альтицлер, Ю. В. Кузнецов // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 6.
6. Панченков Г. Н. Теория вязкости жидкостей. М.: Гостоптехиздат, 1947.
7. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение: Пер. с англ. М.: Мир, 1990.
8. Патент № 2289125 на изобретение “Способ исследования термодинамического структурообразования жидких сред”; УО ИРЭ РАН; заяв. 20.07.2005; публ. 10.12.2006; (Соломин Б.А., Галкин В.Б., Паничкин Г.Н., Конторович М.Л.).

## METHOD OF INVESTIGATION OF THE INTERMOLECULAR INTERACTION IN THE POLYPHASE MEDIUM LIQUIDS BY METHODS OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

© 2008 B.A. Solomin<sup>1</sup>, V.B. Galkin<sup>2</sup>, A.A. Podgornov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ulyanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Ulyanovsk High Technical Military School

Method of the experimental determination of the heat intervals of the structurization and activation energy of viscous flow in polyphase medium liquids by the example of the mineral lubricating oils is considered in this article.