

ПРЕДСКАЗАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В РАБОЧИХ СРЕДАХ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С.Н. Редников¹, К.В. Найгерт¹, Л.А. Прокудина²

¹Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия,

²Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В статье рассматривается реология углеводородных рабочих сред гидравлических систем. Авторами описываются релаксационные процессы, протекающие в рабочих жидкостях гидравлических приводов высокого давления. Производится анализ влияния структуры молекулярных цепей углеводородных соединений, расположение радикальных групп в углеродной цепи, на реологические характеристики, такие как вязкость и плотность, и релаксационные процессы. Приводятся результаты расчета изменения реологических свойств при высоких давлениях для изомеров гексана и октана. Экспериментально подтверждены значимые различия вязкости и плотности изомеров исследуемых веществ. Определены значения Ван-дер-Вальсовых объемов, площади Ван-дер-Вальсовых поверхностей и длин молекулярных цепей для изомерных структур и зависимость их значений от высоких давлений. Расчет значений Ван-дер-Вальсовых объемов и площади Ван-дер-Вальсовых поверхностей производился на основании метода инкрементов. Проанализирован характер изменения Ван-дер-Вальсовых объемов и площади Ван-дер-Вальсовых поверхностей для изомерных структур исследуемых веществ. Также анализируется влияние Ван-дер-Вальсовых взаимодействий на процессы релаксации молекулярных цепей, определяется характер данной зависимости. Предлагается метод расчета напряжений, испытываемых молекулярными цепями во внешних механических силовых полях, который позволяет при деформации описываемой углеводородной среды учитывать изменение не только линейных размеров самих молекулярных цепей, но и изменение линейных размеров межмолекулярных пространств. Вводятся допущения, способствующие упрощению математического аппарата, применяемого в исходной модели, модели Дуа-Эдвардса. Разработанный авторами метод значительно упрощает расчет напряжений деформации молекулярных цепей, сохраняя при этом высокую точность получаемых результатов. Определен характер релаксации молекулярных цепей изомеров и подтверждена существенная зависимость релаксационных процессов от структуры углеродной цепи.

Ключевые слова: релаксационные эффекты, высокие давления, реология углеводородных рабочих сред, Ван-дер-Вальсовый объем, площадь Ван-дер-Вальсовой поверхности, модель Дуа-Эдвардса.

Введение. При расчете и проектировании гидравлических систем высокого давления необходимо учитывать возможность появления реологических аномалий, влияющих на их работоспособность и стабильность рабочих характеристик. Некоторые из подобных реологических аномалий обусловлены релаксационными эффектами молекулярных цепей, например, реологические аномалии вязкостных характеристик, обратимые после снятия сдвиговых напряжений или спустя некоторое время после их снятия [1–3].

1. Постановка задачи. Релаксационные эффекты в углеводородных средах принято рассматривать, основываясь на градации длин углеродных скелетов и молекулярных масс [4–16] при этом зачастую игнорируются структурные особенности соединений, и что даже среди изомеров одного вещества наблюдается значимые различия в реологических свойствах. Например, в табл. 1 и 2 приведены значения вязкости и плотности сред, изомеров гексана (рис. 1–4) и октана (рис. 5–12). Подобные реологические эффекты в веществах, обладающих одной молекулярной массой, связаны со структурными особенностями строения углеводородной цепи, а именно пространственным расположением метиловой группы, что обуславливает различия в объемах молекул.

Возможные структурные формулы гексана (C_6H_{14}) приведены на рис. 1–4.

Таблица 1

Вещество	$\eta, \text{mPas}, 1 \text{ ат.}$	$\eta, \text{mPas}, 100 \text{ ат.}$	$\eta, \text{mPas}, 500 \text{ ат.}$
<i>n</i> -гексан	0,3200	0,3520	0,4160
2-метилпентан	0,2980	0,3278	0,3847
2,3-диметилбутан	0,3860	0,4246	0,5018
2,2-диметилбутан	0,3750	0,4125	0,4875
<i>n</i> -октан	0,5110	0,5631	0,6653
2,2,4-триметилпентан	0,4670	0,5146	0,6080
2,3,3-триметилпентан	0,6020	0,6634	0,7838
3-метил,3-этилпентан	0,5250	0,5785	0,6835
2-метилгептан	0,4530	0,4992	0,5898
2,3-диметилгексан	0,4670	0,5146	0,6080
3,3-диметилгексан	0,4750	0,5234	0,6184
3-этилгексан	0,4250	0,4683	0,5533

Таблица 2

Вещество	$\rho_{\text{норм}}, \text{г/см}^3, 1 \text{ ат.}$	$\rho_{\text{струк}}, \text{г/см}^3, 100 \text{ ат.}$	$\rho_{\text{струк}}, \text{г/см}^3, 500 \text{ ат.}$	$M, \text{г/моль}$
<i>n</i> -гексан	0,6600	0,6626	0,6659	86,18
2-метилпентан	0,6599	0,6625	0,6684	86,18
2,2-диметилбутан	0,6610	0,6636	0,6669	86,18
2,3-диметилбутан	0,6720	0,6746	0,6780	86,18
<i>n</i> -октан	0,7030	0,7051	0,7086	114,22
2,2,4-триметилпентан	0,6900	0,6920	0,6955	114,22
2,3,3-триметилпентан	0,7260	0,7281	0,7318	114,22
3-метил,3-этилпентан	0,7190	0,7193	0,7247	114,22
2-метилгептан	0,6980	0,7000	0,7035	114,22
2,3-диметилгексан	0,7190	0,7193	0,7247	114,22
3,3-диметилгексан	0,6930	0,6950	0,6985	114,22
3-этилгексан	0,7130	0,7151	0,7187	114,22

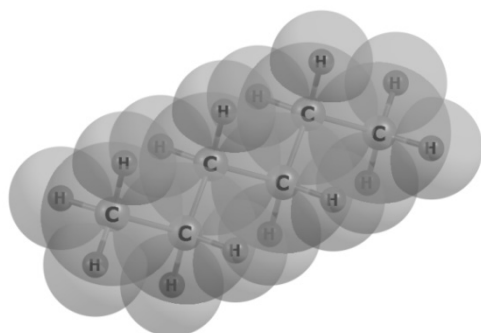
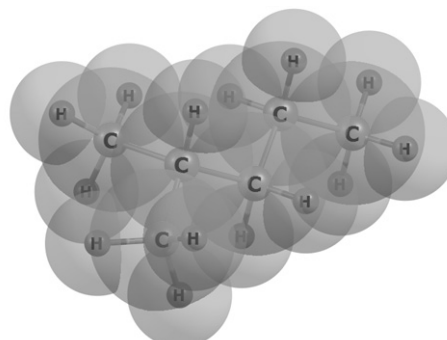
Рис. 1. *n*-гексан

Рис. 2. 2-метилпентан

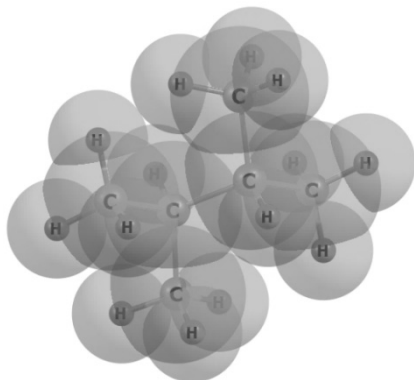


Рис. 3. 2,3-диметилбутан

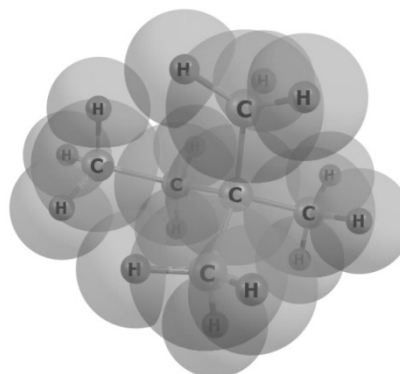


Рис. 4. 2,2-диметилбутан

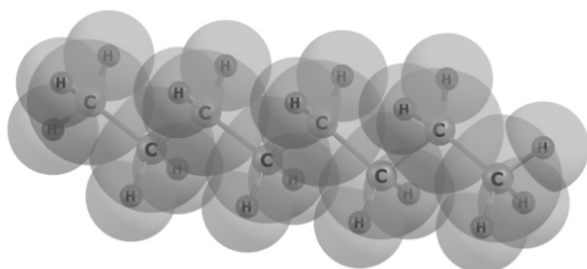


Рис. 5. n-октан

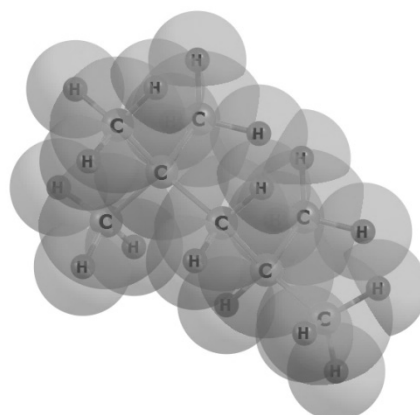


Рис. 6. 2,2,4-триметилпентан

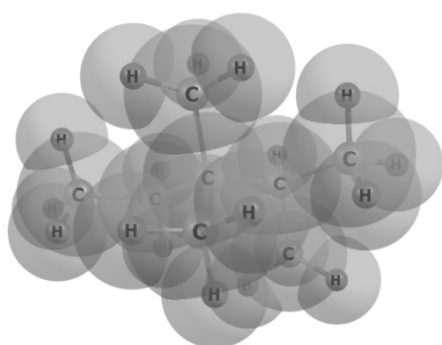


Рис. 7. 2,3,3-триметилпентан

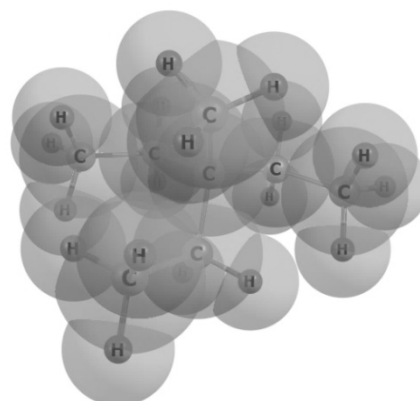


Рис. 8. 3-метил,3-этилпентан

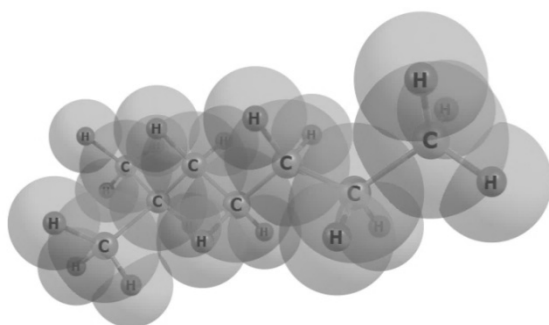


Рис. 9. 2-метилгептан

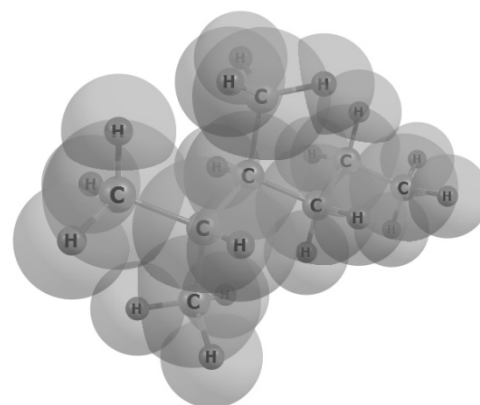


Рис. 10. 2,3-диметилгексан

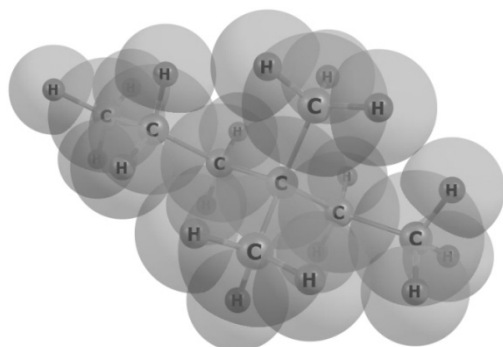


Рис. 11. 3,3-диметилгексан

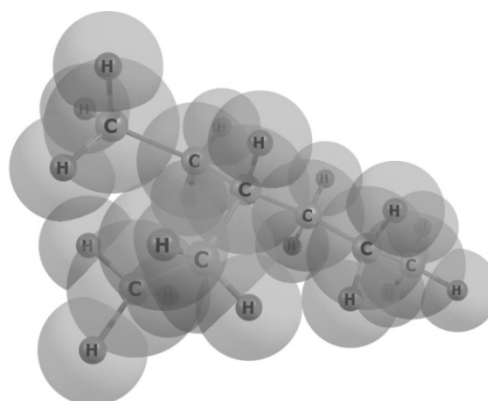


Рис. 12. 3-этилгексан

Также не совсем корректно при рассмотрении релаксационных эффектов учитывать только истинные объемы молекул, игнорируя наличие вокруг них своего рода силовых полей, так называемых Ван-дер-Вальсовых взаимодействий, которые позволяют определить объемы молекул реально занимаемых в пространстве, исходя из условия минимума энергии межмолекулярного взаимодействия (сил взаимного притяжения и отталкивания).

Возможные структурные формулы октана (C_8H_{18}) приведены на рис. 5–12.

2. Решение поставленной задачи. В целом при деформации изменяются не только линейные размеры молекул, но и линейные размеры межмолекулярных пространств, наличие которых обусловлено энергиями взаимодействия частиц [17–18]. Как известно, перекрываются Ван-дер-Вальсовые объемы только химически связанных атомов, поэтому следует принимать за минимально возможное межмолекулярное расстояние, расстояние равное расстоянию двух Ван-дер-Вальсовых радиусов молекулярной цепи. Следовательно, при рассмотрении релаксационных процессов в углеводородных средах необходимо учитывать Ван-дер-Вальсовые взаимодействия, т. е. предпочтительней моделирование данных процессов производить, базируясь на значениях именно Ван-дер-Вальсовых объемов молекулярных цепей.

3. Численное моделирование. В теории Дуа-Эдвардса напряжение, появляющееся в молекулярной цепи после некоторого нагружения и ретракции, но до появления рептации, имеет вид [19]:

$$\sigma = 3\nu k_B T \langle \bar{u}\bar{u} \rangle = 3\nu k_B T \left\langle \frac{\bar{u}' \cdot \bar{E} \bar{u}' \cdot \bar{E}}{|\bar{u}' \cdot \bar{E}|^2} \right\rangle_0 = \frac{3}{5} \nu k_B T \cdot \bar{Q},$$

где \bar{u} – единичный вектор, который параллельный вектору, проведенному из начала участка полимерной цепи к его концу; k_B – число Больцмана; T – температура; ν – число молекулярных цепей на единицу объема:

$$\nu = \frac{\rho N_A}{M},$$

N_A – число Авогадро.

Очевидно, что:

$$\bar{Q} \equiv 5 \left\langle \frac{\bar{u}' \cdot \bar{E} \bar{u}' \cdot \bar{E}}{|\bar{u}' \cdot \bar{E}|^2} \right\rangle_0.$$

И модели временных пространственных решеток следует, что вектор, проведенный из конца в конец участка цепи, можно выразить как:

$$\bar{R} = \bar{R}' \cdot \bar{E}.$$

В соответствии с теорией Дуа-Эдвардса, вектор, проведенный из конца в конец участка цепи, можно выразить как:

$$\bar{R} = \frac{\bar{R}' \cdot \bar{E}}{\bar{u}' \cdot \bar{E}},$$

где \bar{R} – вектор, проведенный из конца в конец участка цепи до деформации; \bar{R}' – вектор, проведенный из конца в конец участка цепи после деформации; \bar{E} – тензор, обратный градиенту деформации.

Единичный вектор, который параллельный вектору, проведенному из начала участка полимерной цепи к его концу, после деформации:

$$\bar{u}' = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta).$$

Также справедливо:

$$\frac{\bar{R}'}{\bar{R}} = \frac{\bar{u}'}{\bar{u}}.$$

После преобразования:

$$\sigma = 3\nu k_B T \left\langle \frac{\bar{u}' \cdot \bar{E} \bar{u}' \cdot \bar{E}}{\left| \frac{\bar{R}' \cdot \bar{E}}{\bar{R}} \right|^2} \right\rangle_0.$$

Учтем релаксационные эффекты, протекающие в рабочих средах приняв изменения участка цепи в теории рептации в модели Дуа-Эдвардса равным изменению Ван-дер-Вальсового объема углеводородной цепи, и выразим объем частицы, как:

$$\Delta V_i = \frac{S_i}{Y \cdot l_{\text{молекулы}}},$$

где Y – параметр, характеризующий форму молекулярной цепи.

Примем, что:

$$l_{\text{молекулы}} = \bar{R},$$

$$l'_{\text{молекулы}} = \bar{R}'.$$

Расчет и конструирование

Градиент деформации:

$$l_{\text{молекулы}} = l_{\text{молекулы}}(L_{\text{молекулы}}, t)$$

или

материальный градиент деформации (по лагранжевым переменным):

$$F = \frac{\partial l_i}{\partial L_j} = |\bar{E}|.$$

Для двух материальных точек в пространстве справедливо следующее:

$$dX_t = F dX,$$

что применимо и к конечным точкам молекулярной цепи.

Также известно, что тензор F обратим:

$$dX = F^{-1} dX_t.$$

Так как вектор \bar{u} параллелен вектору, проведенному из начала участка полимерной цепи к его концу, справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\bar{R}'}{\bar{R}} = \frac{\bar{u}'}{\bar{u}}.$$

А часть выражения в теории Дуа-Эдвардса является модулем устойчивой области:

$$G_N^0 = \frac{3}{5} \nu k_B T.$$

Для рассматриваемых молекулярных цепей устойчивой областью будут являться связи в концевых метильных группах.

При помощи метода инкрементов [20] находим значения требуемых параметров (табл. 3–7).

Таблица 3

Вещество	$l_{\text{молекулы}}, \text{ \AA}, 1 \text{ ат.}$	$l_{\text{молекулы}}, \text{ \AA}, 100 \text{ ат.}$	$l_{\text{молекулы}}, \text{ \AA}, 500 \text{ ат.}$
<i>n</i> -гексан	8,751	8,732	8,709
2-метилпентан	7,817	7,800	7,779
2,3-диметилбутан	6,595	6,581	6,564
2,2-диметилбутан	6,595	6,580	6,563
<i>n</i> -октан	11,156	11,137	11,106
2,2,4-триметилпентан	7,817	7,803	7,783
2,3,3-триметилпентан	7,817	7,803	7,780
3-метил,3-этилпентан	7,817	7,803	7,781
2-метилгептан	10,480	10,462	10,433
2,3-диметилгексан	8,751	8,735	8,710
3,3-диметилгексан	8,751	8,736	8,712
3-этилгексан	8,751	8,735	8,711

Таблица 4

Вещество	$\Sigma S, \text{ \AA}^2, 1 \text{ ат.}$	$\Sigma S, \text{ \AA}^2, 100 \text{ ат.}$	$\Sigma S, \text{ \AA}^2, 500 \text{ ат.}$
<i>n</i> -гексан	159,74	159,30	158,55
2-метилпентан	159,97	159,53	158,66
2,3-диметилбутан	160,07	159,77	158,91
2,2-диметилбутан	163,23	162,82	161,93
<i>n</i> -октан	204,91	204,58	203,74
2,2,4-триметилпентан	207,90	207,68	206,56
2,3,3-триметилпентан	207,90	207,53	206,45
3-метил,3-этилпентан	208,07	207,77	206,67
2-метилгептан	204,74	204,38	203,54
2,3-диметилгексан	204,58	204,26	203,40
3,3-диметилгексан	208,07	207,65	206,79
3-этилгексан	204,74	204,55	203,42

Таблица 5

Вещество	$\sum \Delta V_i, \text{Å}^3, 1 \text{ ат.}$	$\sum \Delta V_i, \text{Å}^3, 100 \text{ ат.}$	$\sum \Delta V_i, \text{Å}^3, 500 \text{ ат.}$
<i>n</i> -гексан	112,79	112,55	112,26
2-метилпентан	113,67	113,43	113,13
2,3-диметилбутан	113,36	113,12	112,83
2,2-диметилбутан	114,55	114,30	114,00
<i>n</i> -октан	149,60	149,35	148,94
2,2,4-триметилпентан	150,20	149,95	149,55
2,3,3-триметилпентан	152,00	151,73	151,29
3-метил,3-этилпентан	149,90	149,64	149,22
2-метилгептан	151,70	151,45	151,03
2,3-диметилгексан	150,60	150,34	149,91
3,3-диметилгексан	150,80	150,55	150,13
3-этилгексан	150,20	149,94	149,52

Таблица 6

Вещество	$\sum S, \text{Å}^2, 1 \text{ ат.}$	$\sum S, \text{Å}^2, 100 \text{ ат.}$	$\sum S, \text{Å}^2, 500 \text{ ат.}$
<i>n</i> -гексан	159,74	159,30	158,55
2-метилпентан	159,97	159,53	158,66
2,3-диметилбутан	160,07	159,77	158,91
2,2-диметилбутан	163,23	162,82	161,93
<i>n</i> -октан	204,91	204,58	203,74
2,2,4-триметилпентан	207,90	207,68	206,56
2,3,3-триметилпентан	207,90	207,53	206,45
3-метил,3-этилпентан	208,07	207,77	206,67
2-метилгептан	204,74	204,38	203,54
2,3-диметилгексан	204,58	204,26	203,40
3,3-диметилгексан	208,07	207,65	206,79
3-этилгексан	204,74	204,55	203,42

Таблица 7

Вещество	Y_1	Y_{100}	Y_{500}
<i>n</i> -гексан	0,0806	0,0809	0,0813
2-метилпентан	0,0909	0,0912	0,0917
2,3-диметилбутан	0,1073	0,1077	0,1082
2,2-диметилбутан	0,1064	0,1068	0,1073
<i>n</i> -октан	0,0654	0,0656	0,0659
2,2,4-триметилпентан	0,0924	0,0926	0,0931
2,3,3-триметилпентан	0,0935	0,0937	0,0942
3-метил,3-этилпентан	0,0921	0,0923	0,0928
2-метилгептан	0,0707	0,0709	0,0712
2,3-диметилгексан	0,0841	0,0843	0,0847
3,3-диметилгексан	0,0828	0,0830	0,0834
3-этилгексан	0,0838	0,0840	0,0844

Данные, приведенные для изомеров гексана и октана, в табл. 3–5 показывают неоднородность значений и выраженную зависимость значений Ван-дер-Вальсовых объемов, площади Ван-дер-Вальсовых поверхностей и длин молекулярных цепей от расположения метильной группы в углеродной цепи. Следовательно, пространственное строение изомеров в значительной степени оказывает влияние на указанные параметры, т. е. и на процессы релаксации молекулярных цепей.

Расчет и конструирование

Очевидно, что на релаксационные процессы молекулярных цепей качественно разных веществ, прежде всего, будет оказывать влияние структура молекулярной цепи, а не молекулярная масса.

Так как джоуль характеризует работу, совершаемую в случае перемещения точки приложения силы, равной 1 Н, на расстояние 1 м в направлении действия силы, то примем размерность расчетной величины, в виде:

$$\sigma = [\text{нН}/\text{Å}^2].$$

Результаты расчетов релаксационных процессов, в молекулярных цепях изомеров веществ, базирующихся на модели Дуа-Эдвардса, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Вещество	σ , нН/Å ² , 100 ат.	σ , нН/Å ² , 500 ат.
n-гексан	1,87306	1,88114
2-метилпентан	1,87264	1,88923
2,3-диметилбутан	1,87589	1,88522
2,2-диметилбутан	1,90699	1,91660
n-октан	1,50389	1,51136
2,2,4-триметилпентан	1,47595	1,48342
2,3,3-триметилпентан	1,55295	1,56084
3-метил,3-этилпентан	1,53418	1,54570
2-метилгептан	1,49301	1,50048
2,3-диметилгексан	1,53418	1,54570
3,3-диметилгексан	1,48235	1,48982
3-этилгексан	1,52522	1,53290

Результаты расчетов иллюстрируют менее выраженные остаточные напряжения в более длинных молекулярных цепях. Это обусловлено наличием у них большего потенциала к деформации за счет изменения углов углеродных связей в молекулярной цепи (наличием большего числа атомов углерода в молекулярной цепи), малые изменения которых являются энергетически более выгодными и не приводят к появлению выраженных остаточных напряжений.

Выводы. Предложенный метод численного описания механических напряжений в модели Дуа-Эдвардса значительно упрощает математическое моделирование параметров релаксационных процессов молекулярных цепей, при этом сохраняя высокую точность результатов. Также разработанная методика, несмотря на простоту применения, позволяет учитывать не только деформацию молекулярных цепей, но и изменение линейных размеров межмолекулярных пространств, что повышает достоверность получаемых значений и позволяет предсказывать времена релаксации молекулярных цепей с большей достоверностью.

Заключение. Разработка методик моделирования процессов релаксации способствует развитию прикладных направлений в реологии, давая инструменты предсказания появления в рабочих средах возможных реологических эффектов и специфических аномалий гидравлических систем высокого давления, предотвращая возникновение ряда непредвиденных и нежелательных переходных процессов в гидравлических жидкостях.

Литература

1. Кузнецов, Ю.А. *Определение температур релаксационных переходов в полимерах оптическим методом* / Ю.А. Кузнецов, В.Ф. Скородумов // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2007). – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2007. – С. 187–188.
2. *Определение реологических параметров полимерных композитов* / А.В. Мотавкин, Е.М. Покровский, В.Ф. Скородумов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2005. – Т. А47. – № 9. – С. 1728–1734.
3. *Термодинамика плавления полимеров при высоких давлениях* / В.Ф. Скородумов, Е.М. Покровский, А.В. Мотавкин // *Химические волокна*. – 2005. – № 1. – С. 29–32.
4. Яхно, О.М. *Основы реологии полимеров* / О.М. Яхно, В.Ф. Дубовицкий. – Киев: Виц. шк., 1976. – 185 с.

5. *Analysis of the Photophysical Behavior and Rotational-Relaxation Dynamics of Coumarin 6 in Nonionic Micellar Environments: The Effect of Temperature* / Cristóbal Carnero Ruiz, José Manuel Hierrezuelo, José Antonio Molina-Bolivar // *J. Molecules*. – 2015. – Vol. 20. – P. 19343–19360. DOI: 10.3390/molecules201019343
6. *Water/Hydrocarbon Interfaces: Effect of Hydrocarbon Branching on Single-Molecule Relaxation* / Janamejaya Chowdhary, Branka M. Ladanyi // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – Vol. 112 (19). – P. 6259–6273. DOI: 10.1021/jp0769025
7. *Rational Optimization of Conformational Effects Induced By Hydrocarbon Staples in Peptides and their Binding Interfaces* / Dilraj Lama, Soo T. Quah, Chandra S. Verma et al. // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – Article number: 3451. DOI: 10.1038/srep03451
8. *Suppression of flow pulsation activity by relaxation process of additive effect on viscous media transport* / S. Kharlamov, P. Dedeyev, L. Meucci et al. // *Earth and Environmental Science*. – 2015. – Vol. 27. – P. 012061. DOI: 10.1088/1755-1315/27/1/012061
9. *Decisive role of polydispersity in the relaxation spectrum of saturated hydrocarbons from plasma-induced thermoluminescence data* / L.P. Myasnikova, D.V. Lebedev, E.M. Ivan'kova // *J. Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58, iss. 2. – P. 370–376. DOI: 10.1134/S1063783416020219
10. *Assessing the effect of reducing agents on the selective catalytic reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ catalysts* / Carmine D'Agostino, Sarayute Chansai, Isabelle Bush et al. // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6. – P. 1661–1666. DOI: 10.1039/C5CY01508A
11. *Probing the Excited State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Nucleosides, in Chloroform Solution* / K. Röttger, H. Marroux, H. Böhnke et al. // *Faraday Discussions*. – 2016. – Vol. 186. DOI: 10.1039/C6FD00068A
12. *Femtosecond Time-Resolved Dynamics of trans-Azobenzene on Gold Nanoparticles* / A. Köhntopp, M. Dittner, F. Temps // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 7. – P. 1088–1095. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b00102
13. *Time-Resolved Cavity Ringdown Measurements and Kinetic Modeling of the Pressure Dependence of the Recombination Reactions of SiH₂ with the Alkenes C₂H₄, C₃H₆, and t-C₄H₈* / G. Friedrichs, M. Fikri, Y. Gua, F. Temps // *J. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. A112. – P. 5636–5646. DOI: 10.1021/jp8012128
14. *Pump-Probe Spectroscopy of Ultrafast Vibronic Dynamics in Organic Chromophores in: Conical Intersections. Theory, Computation and Experiment. Advanced Series in Physical Chemistry* / K. Schwalb, R. Siewertsen, F. Renth, F. Temps // *World Scientific, Singapore*. – 2011. – Vol. 17. – P. 669–714.
15. *Electronic and Steric Effects on the Photo-Induced C→E Ring-Opening of Structurally Modified Furylfulgides* / R. Siewertsen, F. Strübe, J. Mattay et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. – P. 15699–15707. DOI: 10.1039/C1CP21320B
16. *Фройштетер, Г.Б. Течение и теплообмен неньютоновских жидкостей в трубах* / Г.Б. Фройштетер, С.Ю. Данилевич, Н.В. Радионова. – Киев: Наук. думка, 1990. – 216 с.
17. *Бриджмен, П.В. Исследования больших пластических деформаций и разрыва: пер. с англ.* / П.В. Бриджмен. – М.: Мир, 1955. – 467 с.
18. *Уилкинсон, У.Л. Неньютоновские жидкости* / У.Л. Уилкинсон. – М.: Мир, 1964. – 216 с.
19. *Larson, R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids* / R.G. Larson. – New York: Oxford University Press, 1999. – 682 p.
20. *Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень* / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. – М.: Науч. мир, 1999. – 544 с.

Редников Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент, Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, srednikov@mail.ru.

Найгерт Катарина Валерьевна, кандидат технических наук, старший преподаватель, Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, kathy_naigert@mail.ru.

Прокудина Людмила Александровна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Вычислительная математика и высокопроизводительные вычисления», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, prokudina-la@mail.ru.

Поступила в редакцию 26 апреля 2017 г.

THE PREDICTION OF RELAXATION EFFECTS IN THE HYDROCARBON WORKING ENVIRONMENTS BY HIGH PRESSURES

S.N. Rednikov¹, srednikov@mail.ru,
K.V. Naigert¹, kathy_naigert@mail.ru,
L.A. Prokudina², prokudina-la@mail.ru

¹UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation,

²South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The paper considers the rheology of hydrocarbon working environments of hydraulic systems. The authors describe relaxation processes of working liquids of hydraulic high pressure actuators. It is analyzed the dependence of the rheological properties such as viscosity, density and relaxation processes on structure of molecular chains of hydrocarbon compounds. It is showed the results of calculation of changing the rheological properties of isomers of hexane and octane by high pressures. The experiment confirms the significant differences of viscosity and density for isomers of the test substances. It is identified the values of the Van der Waals volumes, the Van der Waals surface areas and the length of the molecular chains of isomers structures and identified the dependents of these values on high pressure. The calculation of the Van der Waals volumes and the Van der Waals surface areas is based on the increment method. It is analyzed the profile of changing the Van der Waals volumes and the Van der Waals surface areas of isomers of the test substances. It is also analyzed the influence of the Van der Waals forces on the relaxation processes of the molecular chains which define the profile of these dependence. The method for the calculation of the strain of molecular chains in the mechanical force fields is offered, this method allows in case of deformation of the test substances solving the changing of the length of the molecular chains and the changing of the length of the intermolecular spaces. It is introduced the assumptions which make simplify the mathematical apparatus of the basic model – the Doi-Edwards model. The method developed by the authors makes simplify greatly the calculation of the strain of molecular chains, but maintains high accuracy of the solver results. It is identified the profile of relaxation of the molecular chains of isomers and confirmed the significant dependence of relaxation processes on the structures of carbon chains.

Keywords: relaxation effects, high pressures, rheology of hydrocarbon working environments, Van der Waals volume, Van der Waals surface area, Doi-Edwards model.

References

1. Kuznetsov Yu.A., Skorodumov V.F. [The Definition of Relaxation Transition Temperatures of Polymers by the Optical Methods]. *Tezisy doklada Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Sovremennye tekhnologii i oborudovanie tekstil'noy promyshlennosti" (TEKSTIL"-2007) MGTU im. A.N. Kosygina* [Abstracts of the International Scientific Conference "Modern Technologies and Equipment of Textile Industry" (TEXTILES-2007) MSTU. A.N. Kosygin], 2007, pp. 187–188. (in Russ.)
2. Motavkin A.V., Pokrovskiy E.M., Skorodumov V.F. [The Determination of Rheological Parameters of Polymer Composites]. *Vysokomolek. Soyed* [High-Molecular Compounds], 2005, vol. A47, no. 9, pp. 1728–1734. (in Russ.)
3. Skorodumov V.F., Pokrovskiy E.M., Motavkin A.V. [The Thermodynamics of Polymers Melting by High Pressure]. *Khimicheskiye volokna* [Chemical Fiber], 2005, no. 1, pp. 29–32. (in Russ.)
4. Yakhno O.M., Dubovitskiy V.F. *Osnovy reologii polimerov* [Rheological Fundamentals of Polymers]. Kiev, Higher School Publ., 1976. 185 p.
5. Carnero Ruiz C., Hierrezuelo J.M., Molina-Bolivar J.A. Analysis of the Photophysical Behavior and Rotational-Relaxation Dynamics of Coumarin 6 in Nonionic Micellar Environments: The Effect of Temperature. *Molecules*, 2015, vol. 20, pp. 19343–19360. DOI: 10.3390/molecules2010193436
6. Chowdhary J., Ladanyi B.M. Water/Hydrocarbon Interfaces: Effect of Hydrocarbon Branching on Single-Molecule Relaxation. *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112, iss. 19, pp. 6259–6273. DOI: 10.1021/jp0769025

7. Lama D., Quah Soo T., Verma C.S. Rational Optimization of Conformational Effects Induced by Hydrocarbon Staples in Peptides and their Binding Interfaces. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, Article number: 3451. DOI:10.1038/srep03451
8. Kharlamov S., Dedeyev P., Meucci L. Suppression of Flow Pulsation Activity by Relaxation Process of Additive Effect on Viscous Media Transport. *Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27, p. 012061. DOI: 10.1088/1755-1315/27/1/012061
9. Myasnikova L.P., Lebedev D.V., Ivan'kova E.M. Decisive Role of Polydispersity in the Relaxation Spectrum of Saturated Hydrocarbons from Plasma-Induced Thermoluminescence Data. *J. Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, iss. 2, pp. 370–376. DOI: 10.1134/S1063783416020219
10. D'Agostino C., Chansai S., Bush I. Assessing the Effect of Reducing Agents on the Selective Catalytic Reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ Catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, vol. 6, pp. 1661–1666. DOI: 10.1039/C5CY01508A
11. Röttger K., Marroux H., Böhnke H. Probing the Excited State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Nucleosides, in Chloroform Solution. *Faraday Discussions*, 2016, vol. 186. DOI: 10.1039/C6FD00068A
12. Köhntopp A., Dittner M., Temps F. Femtosecond Time-Resolved Dynamics of Trans-Azobenzene on Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, pp. 1088–1095. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00102
13. Friedrichs G., Fikri M., Gua Y., Temps F. Time-Resolved Cavity Ringdown Measurements and Kinetic Modeling of the Pressure Dependence of the Recombination Reactions of SiH₂ with the Alkenes C₂H₄, C₃H₆, and t-C₄H₈. *J. Phys. Chem.*, 2008, vol. 112, pp. 5636–5646. DOI: 10.1021/jp8012128
14. Schwab K., Siewertsen R., Renth F., Temps F. Pump-Probe Spectroscopy of Ultrafast Vibronic Dynamics in Organic Chromophores in: Conical Intersections. Theory, Computation and Experiment. Advanced Series in Physical Chemistry. *World Scientific*, Singapore, 2011, vol. 17, pp. 669–714.
15. Siewertsen R., Strübe F., Mattay J., Renth F., Temps F. Electronic and Steric Effects on the Photo-Induced C→E Ring-Opening of Structurally Modified Furylfulgides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, pp. 15699–15707. DOI: 10.1039/C1CP21320B
16. Frayshteter G.B., Danilevich S.Yu., Rodionova N.V. *Techenie i teploobmen nen'yutonovskikh zhidkostey v trubakh* [Flow and Heat Transfer of Non-Newtonian Fluids in the Pipes]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1990. 216 p.
17. Bridzhmen P.V. *Issledovaniya bolshikh plasticheskikh deformatsiy i razryva* [The Study of Large Plastic Deformations and Rupture]. Moscow, Mir Publ., 1955. 467 p.
18. Wilkinson W.L. *Nen'yutonovskiy zhidkosti* [Non-Newtonian Fluids]. Moscow, Mir Publ., 1964. 216 p.
19. Larson R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York, Oxford University Press Publ., 1999. 682 p.
20. Askadskiy A.A., Kondrashenko V.I. *Komp'yuternoe materialovedenie polimerov. T. 1. Atomno-molekulyarnyy uroven'* [Computational materials engineering for polymers. Vol. 1. Atomic molecular level]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 1999. 544 p.

Received 26 April 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Редников, С.Н. Предсказание релаксационных эффектов в рабочих средах углеводородного состава при высоких давлениях / С.Н. Редников, К.В. Найгерт, Л.А. Прокудина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 24–33. DOI: 10.14529/engin180103

FOR CITATION

Rednikov S.N., Naigert K.V., Prokudina L.A. The Prediction of Relaxation Effects in the Hydrocarbon Working Environments by High Pressures. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mechanical Engineering Industry*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 24–33. (in Russ.) DOI: 10.14529/engin180103