

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,  
М. М. СНИТКОВСКИЙ, А. Б. ЛЯШЕНКО, В. Д. ЛЕМЗА

### НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

На особое состояние граничных слоев, отличное от состояния жидкости в объеме и влияние на него силового поля твердого тела было указано Б. В. Дерягиным при рассмотрении механических свойств тонких слоев жидкостей и определении граничной вязкости (<sup>1</sup>). При этом механизм образования граничного слоя был уподоблен несамопроизвольному фазовому переходу и принята аналогия этого процесса достижению критического состояния жидкостей (<sup>2</sup>), которое отличается ростом крупномасштабных флуктуаций плотности или областей одинаково ориентированных спинов (усиление кооперативных эффектов), что должно привести к образованию доменной структуры. Там же (<sup>2</sup>) впервые было показано, что при исследовании по схеме, аналогичной классической схеме Сойлера и Тауэра, в граничных слоях смазочных материалов и олеиновой кислоты наблюдаются явления спонтанной поляризации, высокие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), указывающие на их доменную структуру. Последний вывод основан на том, что возникновение петель гистерезиса (п.г.) является необходимым и достаточным условием существования доменной структуры (<sup>3</sup>), которая свойственна сегнетоэлектрикам. Обратное — петли гистерезиса и сегнетоэлектрические свойства были установлены при исследовании веществ, обладающих визуализируемой доменной структурой (в жидких кристаллах (<sup>4</sup> и др.)). Одновременно и независимо от (<sup>2</sup>) при исследовании вазелинового масла, чистой нефтенопарафиновой фракции масла МС-22 и ее же с присадкой 0,1% стеариновой кислоты, дибутилфталата и др. с помощью эталонного моста емкостей (<sup>5</sup>) обнаружено, что при образовании граничного слоя диэлектрическая проницаемость возрастает от  $\Delta\epsilon/\epsilon < 0,05$  у вазелинового масла до  $\Delta\epsilon/\epsilon = 0,75$  у диоктилсебацаната, т. е. меньше чем на порядок. В таких слоях ее величина при уменьшении частоты анализирующего поля ( $\theta$ ) от 200 кгц до 2 кгц несколько увеличивается. Эта дисперсия  $\epsilon$ , как и в (<sup>6</sup>), была отнесена за счет явлений, связанных с затвердеванием — объединением поверхностно-активных веществ в мицеллы, молекулярные пачки, что было подтверждено измерением  $\epsilon$  в объеме при быстром охлаждении.

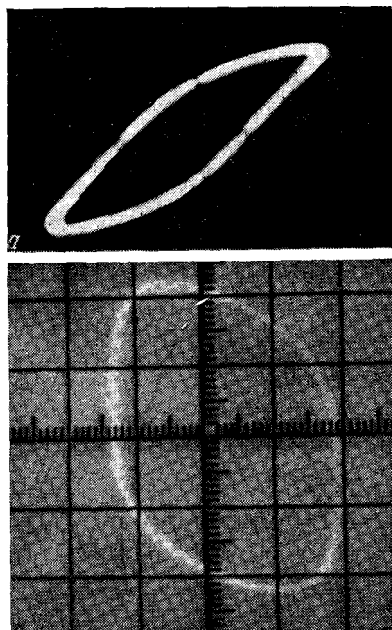


Рис. 1. Сегнетоэлектрические петли гистерезиса граничного слоя

Однако известно (<sup>7</sup>), что дисперсия  $\epsilon$  наблюдается в сегнетоэлектриках, а характер ее изменения может быть двояким, и что при определенных  $\phi$  синусоидального поля поляризация прекращается. Кроме того, у сегнетоэлектриков имеется определенная зависимость между площадью п.г. ( $S$ ) и напряженностью поля ( $E$ ). Поэтому представляет интерес исследование поведения граничных слоев в синусоидальном поле.

Исследования индивидуальных органических кислот насыщенного ряда, а также олеиновой проводились на установке, описанной в (<sup>8</sup>) по схеме, аналогичной классической схеме Сойера и Тауэра. Вычисление  $\epsilon$

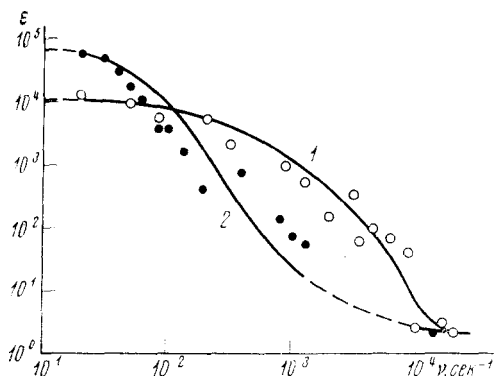


Рис. 2

Рис. 2. Частотная зависимость граничных слоев: 1 — олеиновая кислота; 2 — каприловая кислота

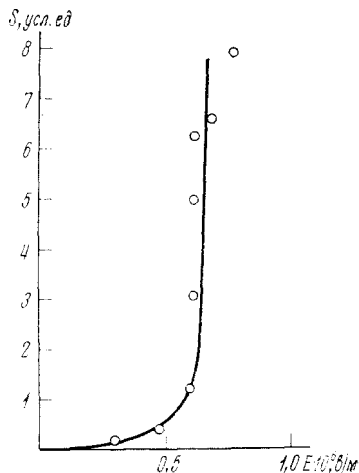


Рис. 3

Рис. 3. Влияние напряженности поля на площадь петли гистерезиса

выполнено по п.г. и показаниям приборов (<sup>9</sup>). Зависимость  $S = \phi(E)$  установлена путем планиметрирования п.г. Напряжение на схему подавалось от генератора ГЗ-33, позволявшего с уверенностью исследовать поведение граничных слоев в диапазоне  $\phi$  от 20 гц до  $2 \cdot 10^5$  гц.

Область расстояний между электродами ( $d$ ), при которых наблюдаются п.г., очень узкая и зависит от величин компенсационных емкости и сопротивления. При  $d < 1 \mu$  п.г. исчезает, превращаясь в прямую, наклон которой определяется величинами сопротивлений слоя и компенсационного, а при  $d > 3-6 \mu$  (в зависимости от вещества) переходят в эллипс. Наиболее широк интервал значений  $d$ , в котором наблюдается п.г., у олеиновой кислоты. Устойчивость п.г. можно повысить многократной деформацией в поле — раздвижением и сближением электродов.

Анализирующее поле оказывает влияние на форму и площадь п.г. Существует область полей  $E = (0,3 \div 0,8) \cdot 10^9$  в·м<sup>-1</sup>, в которой получение п.г. наиболее вероятно.

У кислот насыщенного ряда получаются типичные п.г. с очень резким участком спрямления (рис. 1а) — величиной участка касательной к п.г. в области насыщения. При увеличении  $\phi$  наклон этого участка уменьшается и петля становится почти прямоугольной (рис. 1б). В диапазоне  $\phi = 3-4$  кгц п.г. деформируется и поворачивается вокруг оси  $OE$ . У олеиновой кислоты подобное не наблюдается — во всем диапазоне  $\phi$  форма п.г. изменяется плавно, что позволяет с большей точностью рассчитывать величины  $\epsilon$  при  $\phi > 4$  кгц. Во всех случаях при  $\phi \approx 10^4-10^5$  гц и  $d < 6$  мкм п.г., аналогично сегнетоэлектрикам вырождается в эллипс. Этим частотам соответствует объемное значение  $\epsilon$ . Однако для олеиновой кислоты даже при  $\phi = 20$  кгц удалось определить величину  $\epsilon$ , равную 2,36, что незначи-

тельно отличается от табличного значения для  $\epsilon$  в объеме, равного  $\epsilon = 2,43$  и свидетельствует о том, что при принятой методике определения погрешность в области высоких частот не превышала 5%.

Ход кривых дисперсии  $\epsilon$  у кислот насыщенного ряда и олеиновой идентичен (рис. 2). Они имеют вид, соответствующий дисперсии сегнетоэлектриков, обладающих собственным дипольным моментом, у которых затухания осцилляций поляризации происходит за время, значительно меньшее одного периода поля (<sup>7</sup>). При  $\vartheta \approx 2 \cdot 10^3$  гц величина  $\epsilon$  незначительно больше ее объемного значения и очень медленно возрастает с уменьшением  $\vartheta$ , что совпадает с результатами, полученными в (<sup>5</sup>). Однако, начиная с  $\vartheta = 5 \cdot 10^2$  гц  $\epsilon$  резко увеличивается, особенно у кислот насыщенного ряда, достигая, как и у некоторых сегнетоэлектриков, гигантских значений и при  $\vartheta = 50$  гц у каприловой кислоты  $\epsilon = 6 \cdot 10^3$ , а у олеиновой  $\epsilon = 1 \cdot 10^4$ , сохраняя эти значения при дальнейшем уменьшении  $\vartheta$ .

Площадь п.г. изменяется в зависимости от  $\vartheta$  и  $E$ . При  $E = \text{const}$   $S$  уменьшается при увеличении  $\vartheta$ , а увеличение  $E$  вызывает увеличение  $S$  при  $\vartheta = \text{const}$ . Для последнего (рис. 3) вначале  $S$  растет незначительно и, только начиная с величины  $E = 0,6 \cdot 10^6$  в·м<sup>-1</sup>, приращение  $E$  на  $0,02 \cdot 10^6$  в·м<sup>-1</sup> вызывает резкое увеличение  $S$ . Функция  $S(E)$  хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью.

Нелинейная зависимость поляризации от поля является одной из наиболее важных характеристик сегнетоэлектриков (<sup>10</sup>). Это отличает их от диэлектриков, у которых поляризация представляет линейную функцию  $E$ . В молекулярных сегнетоэлектриках это является следствием корреляции между направлениями дипольных моментов смежных молекул. Области, в которых имеется такая корреляция, представляют домены.

Наблюдаемые в граничных слоях п.г. свидетельствуют о том, что в них имеет место спонтанная поляризация, связанная с кооперативным эффектом. При этом внешнее электрическое поле вызывает эффективный рост поляризации. Поскольку в параэлектрической фазе (объемное состояние жидкости) эти эффекты не наблюдаются, можно говорить о переходе исследованных веществ в граничных слоях в сегнетоэлектрическую фазу.

При сильном затухании осцилляций поляризации в синусоидальном поле при частотах выше некоторой области, названной областью характеристических частот (<sup>7</sup>), поляризация прекращается, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2). Выше области этих частот  $\epsilon$  принимает малое постоянное значение, соответствующее объемному. Это объясняется тем, что поляризация в граничных слоях органических жидкостей является функцией времени и результирующее изменение электрической индукции отстает от переменного поля  $E$  на фазовый угол  $\delta$  (угол диэлектрических потерь).

Дисперсия  $\epsilon$  в граничных слоях исследованных веществ наблюдается в значительном интервале частот  $\vartheta = 20 - 10^3$  гц, который является для них характеристическим. Поэтому исследования вблизи края этой области не имеют смысла, поскольку они не раскрывают всей полноты картины и, следовательно, не позволяют описать механизм явления. Кроме того, у веществ, не обладающих собственным дипольным моментом (чистое вазелиновое масло) характер поведения в синусоидальном поле будет отличаться от описанного. В связи с отсутствием собственного дипольного момента в граничных слоях таких веществ затухание колебаний поляризации будет происходить около нового ее значения с постепенно уменьшающейся во времени амплитудой (<sup>7</sup>). В результате область характеристических частот становится весьма узкой. В этой области диэлектрическая проницаемость резко и быстро изменяется, сохраняя вне ее постоянные значения.

У сегнетоэлектриков чаще всего область характеристических частот лежит в сантиметровом диапазоне (<sup>10</sup>). Однако у триглицидсульфата она значительно ниже ( $10^4 - 10^7$  гц). Такая низкочастотная характери-

ческая область является результатом резонансных явлений, а не движения доменных стенок. При этом понижение  $\epsilon$  при росте  $\phi$  вызывается переходом системы из состояния механически свободного в механически зажатое. Это является следствием обратимости пьезоэффекта в том смысле, что приложение напряжения, особенно в области резонансных частот, приводит к механической деформации граничного слоя. Вызываемый внешним полем резонансный процесс при трении с граничной смазкой был ранее отнесен <sup>(11)</sup> за счет усиления кооперативных эффектов, а отмеченное при этом уменьшение трения и износа следует объяснять переходом из механически свободного в механически зажатое состояние.

Подтверждением того, что дисперсия  $\epsilon$  не является следствием доменных процессов, является вид вольт-амперных характеристик, обнаруженный ранее в таких системах <sup>(8)</sup>. Они относятся к «S»-типу и возникновение в них при определенных условиях участков отрицательного сопротивления связано с образованием «шнуров» тока. В то же время известно <sup>(12)</sup>, что при зарождении и движении доменов вольт-амперная характеристика имеет вид «N»-типа.

Нелинейная зависимость поляризации от поля, низкочастотная дисперсия  $\epsilon$ , имеющая вид, связанный с сильным затуханием, и другие электрические свойства граничных слоев <sup>(8)</sup>, наряду с их аномальными механическими свойствами <sup>(1)</sup>, являются следствием особого состояния и структуры, возникающего под действием поля поверхности твердых тел. Действительно, жидкостям в объеме свойствен ближний порядок. Однако далеко не во всех из них наблюдается дисперсия  $\epsilon$ . В то же время частотная зависимость  $\epsilon$  характерна для сегнетоэлектриков и вызвана их доменной структурой.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 VII 1974

Институт инженеров морского флота  
Одесса

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, ЖФХ, т. 5, в. 2-3, 379 (1934); В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, ЖФХ, т. 33, 400 (1959); Wear, v. 1, № 4, 277 (1958). <sup>2</sup> М. М. Снитковский, В. Н. Юрьев, А. Б. Ляшенко, О природе трения твердых тел, Тр. симпозиума, Минск, 1971. <sup>3</sup> В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., 1960. <sup>4</sup> Л. П. Капустин, Л. К. Вистинь, Кристаллография, т. 10, 118 (1956); R. Williams, G. Heilmair, J. Chem. Phys., v. 44, № 2, 638 (1966). <sup>5</sup> И. Б. Ганцевич, Г. И. Фукс, Колл. журн., т. 32, 195 (1970). <sup>6</sup> Errera, Trans. Farad. Soc., v. 24, 462 (1928). <sup>7</sup> Д. Барфут, Введение в физику сегнетоэлектрических явлений, М., 1970. <sup>8</sup> М. М. Снитковский, В. Н. Юрьев, Тр. семинара. Избирательный перенос в узлах трения, М., 1971. <sup>9</sup> G. H. Heilmair, J. Chem. Phys., v. 44, 644 (1966). <sup>10</sup> И. С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества, М., 1973. <sup>11</sup> М. М. Снитковский, П. В. Давыдов, Тр. конфер. Повышение износостойкости и срока службы машин, в. 1, Киев, 1966. <sup>12</sup> С. М. Зи, Физика полупроводниковых при-