

УДК 621.89.099.6, 532.135

*М. А. Колбашов, В. Н. Латышев, В. В. Новиков, С. А. Сырбу**

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ПРИ ТРЕНИИ

INFLUENCE OF THE CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF LUBRICATING OILS WITH FRICTION

Ивановский государственный университет, Трибологический центр,

*Кафедра неорганической химии, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39.

E-mail: nov11kov@inbox.ru

Изучено влияние присадок некоторых холестерических жидких кристаллов на свойства стандартных смазочных масел при трении. Показана их трибологическая эффективность. Обсуждены проблемы практического использования.

The influence of the additives of some cholesteric liquid crystals on properties of standard lubricating oils with friction was studied. Tribological effect was observed. The problems of their practical application are discussed.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, присадки, смазочные масла, трение, трибологическая эффективность.

Keywords: liquid crystals, additives, lubricating oils, friction, tribological effect.

Введение

Известно, что присадки жидких кристаллов к смазочным маслам улучшают их противозадирные и противоизносные свойства [1 – 4]. Из-за большого разнообразия возможных соединений холестерических жидких кристаллов исследования их влияния на свойства масел далеки от завершения. В результате обобщения данных различных исследователей в работе [2] высказана гипотеза о том, что присадки жидких кристаллов с высокими температурами фазового перехода в изотропное состояние являются более эффективными, чем низкотемпературные. В настоящей работе приведены данные наших исследований по проверке указанной гипотезы на примере изучения свойств смазочных масел с присадками холестерилловых эфиров бензойной кислоты с различными заместителями при трении.

Смазочные материалы и присадки

На основе анализа физико-химических свойств известных, выпускаемых промышленностью жидких кристаллов в качестве высокотемпературных присадок для исследования были выбраны три присадки холестерилловых эфиров бензойной кислоты с различными заместителями:

- холестерилловый эфир *n*-(октилокси)-бензойной кислоты (X-37),
- холестерилловый эфир *n*-(додецилокси)-бензойной кислоты (X-68),
- холестерилловый эфир *n*-хлорбензойной кислоты (X-25).

Данные соединения обладают повышенными температурами перехода в мезо-фазу и в изотропную жидкость по сравнению с другими кристаллами.

Кроме выбранных трех веществ для исследования были взяты также еще три эфира, интересные с точки зрения их трибологических свойств. Присадка холестерил хлористого (X-26), как и присадка (X-25), может быть интересна как противозадирная присадка, поскольку молекула содержит активный атом хлора. Холестерилловый эфир олеиновой кислоты (X-16), как производная олеиновой кислоты должна обладать сильными поверхностно активными свойствами и, следовательно, быть хорошей противоизносной присадкой [1, 3]. Холестерилловый эфир ундециловой кислоты (X-18) выбран в качестве сравнительной присадки. Подробные данные о свойствах выбранных соединений и методах получения смазочных композиций с их использованием в качестве присадок приведены нами в работе [5].

Исследуемые присадки растворялись в нагретом на водяной бане базовом масле при температуре 95...100 °С, а затем охлаждались до комнатной температуры. В качестве базовых были использованы два масла группы промышленных масел – И-20А, И-40А и два масла группы моторных масел – М-8В, М-10Г2К.

Было установлено, что холестерилловые эфиры бензойной кислоты с различными заместителями – X-25, X-37 и X-68 являются частично растворимыми в смазочных маслах – до 1...2 мас. % при комнатной температуре, что ограничивает возможность их применения в качестве трибологических присадок. Присадки холестериногенов другой группы – X-16, X-18 и X-25, напротив, являются полностью совместимыми с базовыми маслами, что подтверждает их перспективу для успешного применения в составе смазочных материалов на нефтяной основе.

Исследование противоизносных свойств

Исследование противоизносных свойств смазочных композиций проводили на базе стандартной машины трения СМЦ-2. Испытания на износ проводили по схеме «плоскость – диск». Диск изготавливали из закаленной стали 45 твердостью 56 HRC диаметром 40 мм и толщиной 1 мм, плоское контртело – в виде бруска размерами 10×10×30 мм из нормализованной стали 40Х. Интенсивность изнашивания материала в исследуемом масле определяли из отношения глубины вытертой лунки к длине h пройденного пути L . В наших испытаниях угловая скорость вращения диска $\omega = 300$ об/мин, линейная скорость – 0,62 м/с. Длина пройденного пути за время испытаний $t = 30$ мин составляла $L = 1116$ м. Глубина вытираемой лунки составляла 20...40 мкм. Интенсивность изнашивания составляла порядка 10^{-8} , что соответствует данным условиям испытания. Давление на контакте рассчитывали по формуле Герца для исследуемого контакта. Испытания проводили при силе прижатия 5 кг, что обеспечивало стартовое давление порядка 300 МПа. В конце испытаний из-за образования лунки износа давление снижалось до 20...20 МПа.

Составы испытываемых смазочных композиций приведены в табл. 1. Содержание присадки соответствовало ее максимальной растворимости в базовом масле при комнатной температуре. Для полностью совместимых присадок мы ограничивали концентрацию 3 мас. %.

Таблица 1

Концентрация присадки в испытуемой смазочной композиции при испытаниях на износ

Название масла	Концентрация присадки в испытуемой смазочной композиции, мас. %					
	X16	X-18	X-25	X-26	X-37	X-68
И-20А	3	3	1,5	3	1,5	1,25
И-40А	3	3	2,0	3	1,75	1,25
М-8В	3	3	1,8	3	2,1	1,5
М-10Г2К	3	3	1,9	3	1,75	1,6

Для вычисления погрешности опыта было проведено десять экспериментов по определению интенсивности износа при трении с маслом И-40А. Среднее значение глубины лунки износа составило 19,4 мкм, стандартное отклонение от среднего 0,58 мкм, дисперсия 1,82 мкм. Относительная погрешность испытаний для наших условий составила 9 %. Полученное значение погрешности в силу однородности условий испытания мы в дальнейшем использовали для определения погрешности при исследовании свойств остальных смазочных композиций.

Результаты исследований приведены в табл. 2. Анализ результатов показывает, что во всех случаях в результате введения присадок в базовые масла их противоизносные свойства увеличиваются. При введении присадок в масло И-20А износ снижается на 20...40 %. В масло И-40А – 20...50 %. Эффективность присадок при введении их в моторные масла несколько ниже. При введении в масло М-8В износ снижается: 15...30 %, в масло М-10Г2К – 5...25 %. Это связано с тем, что моторные масла уже содержат пакет противоизносных присадок.

Таблица 2

Глубина лунки износа, образованная при испытаниях

Присадка	Химическая формула	Глубина лунки износа h , мкм				
		И-20	И-40	М-8В	М-10Г2К	Суммарный износ
Без присадки	–	56	25	27,5	23	131,5
X-16	$C_{45}H_{78}O_2$	41	20	15	19	95
X-18	$C_{38}H_{66}O_2$	36	16	18	16	86
X-25	$C_{34}H_{49}ClO_2$	38	14	20	18	90
X-26	$C_{27}H_{45}Cl$	39	12	19	16	86
X-37	$C_{42}H_{66}O_3$	46	19	23	22	110
X-68	$C_{46}H_{74}O_3$	43	17	22	19	101

Анализ суммарного износа показывает, что наилучшими противоизносными свойствами обладает составы с присадкой X-16, X-18, X-25 и X-26 (рис. 1). В среднем износ пары при трении в этих смазках снижается в 1.3...1.5 раза по сравнению с износом пары при трении в базовых маслах. Эффективность присадок X-37, X-68 несколько хуже. Прослеживается взаимосвязь эффективности с массовым содержанием присадки. Поскольку массовое содержание присадок холестероловых эфиров бензойной кислоты X-37, X-68 и X-25 из-за их ограниченной растворимости в исходных базовых смазках было ниже, противоизносные свойства таких смазочных композиций также оказались ниже. Присадка X-25 проявляет лучшие смазочные свойства, чем присадки X-37, X-68.

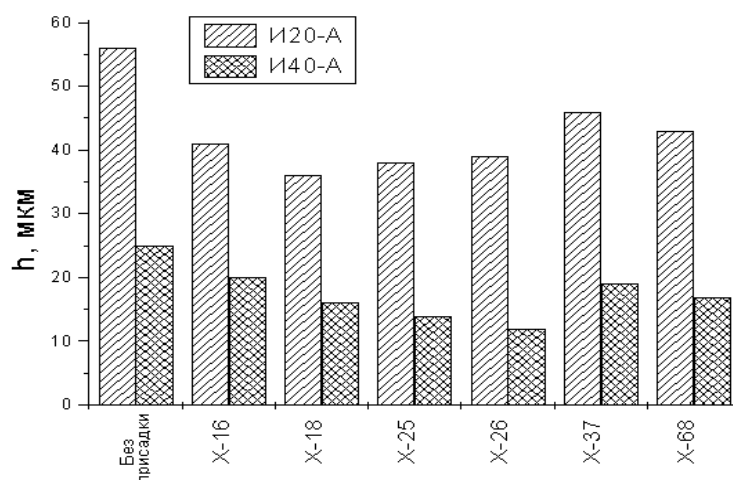


Рис. 1. Влияние вида присадки в индустриальных маслах на величину интенсивности изнашивания

Исследование свойств присадок при абразивном воздействии

Для исследования способности присадок образовывать смазочные пленки, устойчивые к абразивному воздействию, были проведены склерометрические испытания по царапанию полированной металлической поверхности в исследуемой смазке. Испытания проводились на пластинах, изготовленных из сталей 45 и 1X18H10T и латуни Л60. В качестве абразивного индентора использовался стандартный алмазный конус Роквелла. Величина нагрузки составляла 20 Н, скорость скольжения – 8,3 мм/с. Измерение глубины царапины проводили с помощью интерферометра МИИ-4. Для достижения подобия между смазками с различными видами присадок в данном опыте были взяты композиции с одинаковой молярной концентрацией присадок в базовом масле – $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Результаты исследований приведены в табл. 3. Анализ результатов показывает, что во всех случаях в результате введения присадок в базовые масла их способность оказывать сопротивление абразивному изнашиванию возрастает (рис. 2). Как и в предыдущем испытании наибольшую эффективность показали присадки X-25 и X-26, со-

держачие хлор. Преимуществ высокотемпературных присадок холестериловых эфиров бензойной кислоты по сравнению с другими присадками не выявлено.

Таблица 3

Глубина царапины, образовавшейся при испытаниях

Присадка	Сталь 45		Сталь 1X18Н10Т		Латунь Л60	
	И-40А	И-20А	И-40А	И-20А	И-40А	И-20А
Без присадки	0,396	0,477	0,298	0,566	0,756	0,846
Х-16	0,356	0,44	0,255	0,561	0,732	0,684
Х-18	0,355	0,432	0,265	0,536	0,725	0,697
Х-25	0,339	0,364	0,227	0,492	0,748	0,688
Х-26	0,326	0,405	0,234	0,456	0,728	0,765
Х-37	0,378	0,398	0,277	0,513	0,752	0,837
Х-68	0,364	0,449	0,285	0,551	0,732	0,762

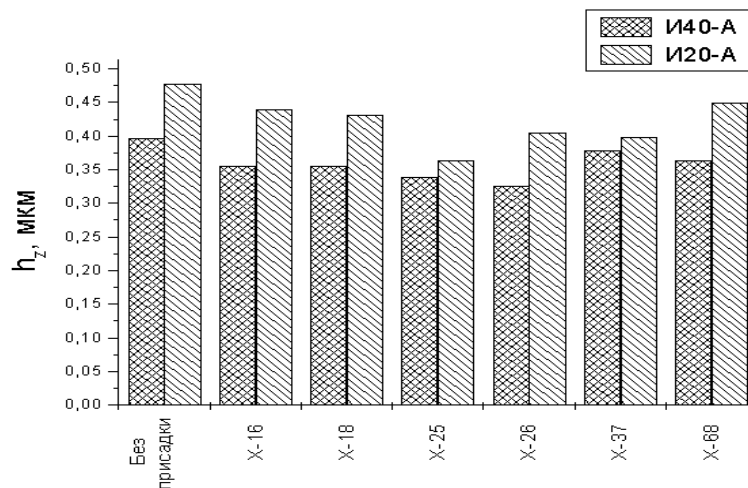


Рис. 2. Влияние вида присадки в промышленных маслах на глубину царапины, образующейся при склерометрии стали 45 алмазным конусом Роквелла (нагрузка 20 Н, скорость скольжения 8,3 мм/с)

Исследование противозадирных свойств

Для изучения противозадирных свойства масел с присадками на машине трения СМЦ-2 применяли схему «диск – неподвижный диск». Диски изготавливались из стали 45 диаметром 50 мм и шириной 12 мм. Вращающийся диск подвергали термообработке – закалке и низкому отпуску. Противозадирные свойства определяли по измерению площади пятен контакта при ступенчато возрастающей нагрузке. Диапазон нагрузок 0...3000 Н, шаг ступени нагружения – 100 Н, время трения на каждой ступени – 10 с. Для достижения подобия между смазками с различными видами присадок в дан-

ном опыте были взяты композиции с одинаковой моляльной концентрацией присадок в базовом масле – $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Для вычисления погрешности опыта было проведено десять экспериментов по определению площади пятна контакта при трении с маслом И-40А при нагрузке 2500 Н. Средний размер лунки составил $36,3 \text{ мм}^2$, стандартное отклонение среднего – $2,5 \text{ мм}^2$. Относительная погрешность испытаний для наших условий составила 7%. Полученное значение погрешности в силу однородности условий испытания мы в дальнейшем использовали для определения погрешности при исследовании свойств остальных смазочных композиций. Результаты исследований приведены в табл. 4. Анализ результатов также показывает, что наиболее эффективными противозадирными присадками являются присадки, содержащие хлор – X-25, X-26 (рис. 3).

Таблица 4

Площадь пятна контакта, образованная при испытаниях на задиростойкость при нагрузке 2500 Н, пара трения – «сталь 45 - сталь 45 (закалка и отпуск)»

Присадка	Площадь пятна контакта S , мм^2				Суммарный износ
	И-20	И-40	М-8В	М-10Г2К	
Без присадки	39,2	34,6	32,6	34,0	140,4
X-16	38,9	30,5	30,45	29,5	129,35
X-18	37,6	30,5	31,5	30,0	129,6
X-25	36,2	28,5	39,4	28,8	132,9
X-26	34,5	30,0	29,8	30,0	124,3
X-37	38,2	31,5	30,0	33,5	133,2
X-68	36,9	30,5	31,0	32,0	130,4

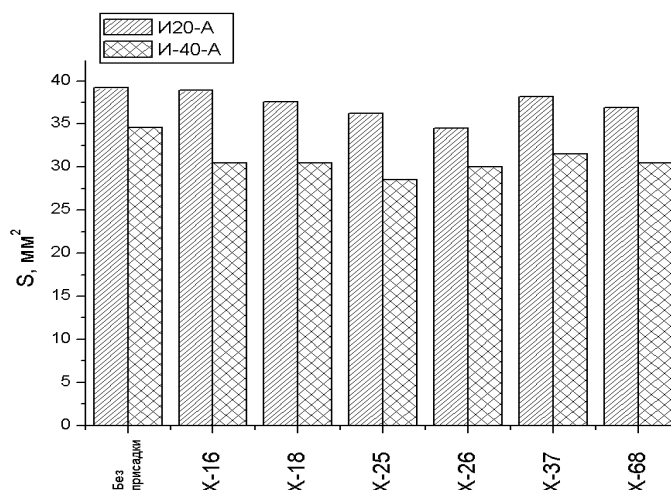


Рис. 3. Влияние присадки в промышленных маслах на площадь пятна контакта при экспериментах на задиростойкость при максимальной нагрузке 2500 Н, пара трения – «сталь 45 – сталь 45 (закалка и отпуск)»

Анализируя возможные причины повышенной трибологической активности этих присадок, мы предположили, что трибодеструкция указанных молекул происходит с образованием свободных радикалов. Например



Обладая высокой химической активностью свободные радикалы могут образовывать прочные ковалентные связи с железом и другими металлами. Образование связей происходит по обменному механизму. Соединения, образованные свободнорадикальными фрагментами эфиров холестерина и металлом образуют на поверхности металла защитную мономолекулярную пленку. Химическое закрепление комплексов на поверхности способствует увеличению механической стойкости образующейся защитной пленки. Данную гипотезу можно принять в качестве рабочей при дальнейших исследованиях.

Выводы

Присадки холестерических жидких кристаллов в целом обладают эффективным противоизносным действием, антиабразивным и антизадирным действием. Эффективность связана со способностью создавать на поверхности защитные пленки.

Наши исследования на примере присадок холестерильных эфиров бензойной кислоты не подтверждают выводы авторов работы [2] о преимуществе жидких кристаллов с высокими температурами перехода в изотропное состояние, как трибоактивных компонентов, перед низкотемпературными.

В ходе исследований было выявлено, что наилучшей способностью улучшать условия трения обладают холестерильные эфиры, содержащие в своем составе атом хлора X-25 и X-26. Мы считаем, что их трибологическая активность связана со способностью в процессе трения распадаться на части с образованием свободных радикалов хлора и молекулярного остатка, которые химически реагируют с металлической поверхностью, образуя прочную защитную пленку.

Список литературы

1. Справочник по триботехнике / Под общ. ред. *М. Хебды, А. В. Чичинадзе*. М.: Машиностроение. 1990. Т. 2. 420 с.
2. *Ермаков С. Ф., Родненков В. Г., Белоенко Е. Д., Купчинов Б. И.* Жидкие кристаллы в технике и медицине. Мн.: ООО «Асар», М.: ООО «ЧеРо», 2002. 412 с.
3. А.с. 601304 (СССР) Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов / *Р. И. Карабанов, В. Н. Латышев, И. Г. Чистяков, В. М. Чайковский*. Оpubл. в Б.И. 1978. № 13.
4. Топлива, смазочные материалы и технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. *В. М. Школьников*. М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. 596 с.
5. *Латышев В. Н., Сырбу С. А., Новиков В. В., Колбашов М. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 3(25). С. 52 – 60.

Поступила в редакцию 28.01.2009 г.