

УДК 621.89.012.2

**В. В. Новиков<sup>1</sup>, С. А. Сырбу<sup>1,2</sup>, С. А. Кувшинова<sup>3</sup>, К. С. Бурченков<sup>1</sup>, Р. Ю. Лисицын<sup>2</sup>**

## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ *n*-АЛКИЛОКСИБЕНЗОИЧНЫХ КИСЛОТ И СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,  
пр. Строителей, 33, 153040 Иваново, Россия

<sup>3</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ макрогетероциклических соединений, пр. Шереметевский, 7, 153000 Иваново, Россия.  
E-mail: novikov-ww@mail.ru

Проведены исследования смазочной способности 4-акрилоилоксифенилового эфира-4'-н-октилоксibenзойной кислоты, а также системы *n*-н-пропилоксibenзойная кислота – *n*-н-пропилокси-*n*'-цианобифенил в условиях граничного трения. Исследования проводились как для индивидуальных веществ, так и для их растворов в базовом вазелиновом масле. Установлено, что исследуемые присадки обладают высокой трибоактивностью, которая определяется химическим строением молекулы и концентрацией присадки в растворе. Наличие в смазочном материале трибоактивных присадок позволяет стабилизировать трибологические свойства смазки при нагреве.

**Ключевые слова:** жидкые кристаллы, мезоморфные свойства, коэффициент трения, трибометрия, водородная связь.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2017.3.63

**V. V. Novikov<sup>1</sup>, S. A. Syrbu<sup>1,2</sup>, S. A. Kuvshinova<sup>3</sup>, K. S. Burchenkov<sup>1</sup>, R. Yu. Lisitsyn<sup>2</sup>**

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF *p*-*n*-ALKYLOXYBENZOIC ACID DERIVATIVES AND THEIR SYSTEMS

<sup>1</sup>Ivanovo State University, 39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia

<sup>2</sup>Ivanovo Fire and Rescue Academy, 33 Stroiteley Ave., Ivanovo, 153040, Russia

<sup>3</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.  
E-mail: novikov-ww@mail.ru

The lubricity of 4-acryloyloxyphenyl ester of 4'-*n*-octyloxybenzoic acid and the system composed of *p*-*n*-propyloxybenzoic acid and *p*-*n*-propyloxy-*p*'-cyanobiphenyl in the conditions of boundary friction was investigated. The studies were carried out both for pure substances and their solutions in the liquid paraffin base. It was established that the studied additives possess good tribological properties. The tribological activity is defined by chemical structure and concentration of the additive in solution. The presence of the triboactive additives in lubricant stabilizes tribological properties of the lubricant on heating.

**Key words:** liquid crystals, mesomorphic properties, friction coefficient, tribometry, hydrogen bond.

## Введение

Практически все тяжело нагруженные узлы трения современных машин и механизмов, смазанные жидкими и пластичными смазочными материалами, в определенный момент времени (при пуске и остановке, при высоких контактных нагрузках или температурах, при низких скоростях относительного перемещения трущихся деталей и т.д.) работают в режиме граничной смазки [1, 2]. Изучение свойств смазочных материалов и их работоспособности в условиях граничного трения при повышенных температурах и давлениях является актуальной задачей.

Трение и изнашивание являются сложными процессами взаимодействия поверхностей, смазочно-го материала и газовой среды. Например, в работе [3] показано, что трение может существенно изменяться вследствие повышения температуры при генерации теплоты трением, а также за счет развития механо-химических эффектов и окисления. В опытах на четырехшариковой машине трения при объемном нагреве вазелинового масла в воздушной среде коэффициент трения сначала возрастал, а потом существенно снижался. Химически активные присадки еще более заметно снижают коэффициенты трения при высоких температурах за счет тепловой активации химических реакции с металлической поверхностью в граничном смазочном слое.

В последнее время активно изучается проблема влияния на граничное трение присадок холестерических жидкокристаллических наноматериалов в различных условиях [4–7]. Благодаря способности к образованию самоупорядоченных граничных смазочных пленок вблизи трущихся поверхностей указанные материалы существенно снижают силы трения механических сопряжений.

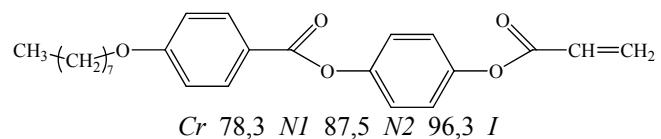
Поскольку холестерическая мезофаза образуется при закручивании в спираль нематической фазы, является интересным изучение трибологических свойств нематогенов с точки зрения их использования как трибоактивных веществ [8].

В данной работе проведено изучение трибологических свойств 4-акрилоилоксифенилового эфира-4'-*n*-октилоксибензойной кислоты, а также системы *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил и их растворов.

## Эксперимент

Для испытаний на трение были выбраны *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота (З-АОБК),

*n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил (З-АОЦБ), а также их эквимолярная смесь. Их мезоморфные и физические свойства описаны в работах [8, 9]. Фазовая диаграмма системы, полученная методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной термомикроскопии, приведена на рис. 1. Были также исследованы свойства 4-акрилоилоксифенилового эфира-4'-*n*-октилоксибензойной кислоты, структурная формула и температуры фазовых переходов (°C) которого приведены ниже:



Синтез и структурная идентификация 4-акрилоилоксифенилового эфира-4'-*n*-октилоксибензойной кислоты приведены в работе [10]. Данное соединение содержит в структуре двойную связь, что может представлять интерес с точки зрения трибологических свойств. Следует отметить, что этот мезоген является эффективным светотермостабилизатором композиций на основе пластифицированного поливинилхлорида [11, 12]. У 4-акрилоилоксифенилового эфира-4'-*n*-октилоксибензойной кислоты, как и у *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты, следует отметить наличие двух нематических субфаз.

Испытания на трение проводились на лабораторном трибометре ТЛПТ-1 в условиях граничного трения при возвратно-поступательном движении (рис. 2). Описание трибометра и принцип его работы приведены в статье [13]. Конструкция прибора защищена патентом [14].

ТЛПТ-1 состоит из следующих составных частей: плиты основания с регулируемыми опорами (1); модуля возвратно-поступательного перемещения стола; механизма нагружения образцов; силоизмерителя (16). Модуль возвратно-поступательного движения стола собран на базе координатного стола SKD-200 с диапазоном рабочего хода 200 мм и нагрузочной способностью до 300 кг. Движение винта осуществляется шаговым двигателем FL57STH56-2804A, обеспечивающим максимальный момент 12,6 кгс·см, угловой шаг – 0,9° и дробление основного углового шага до 0,009°. Для ограничения хода стола и аварийной остановки установлены концевые выключатели.

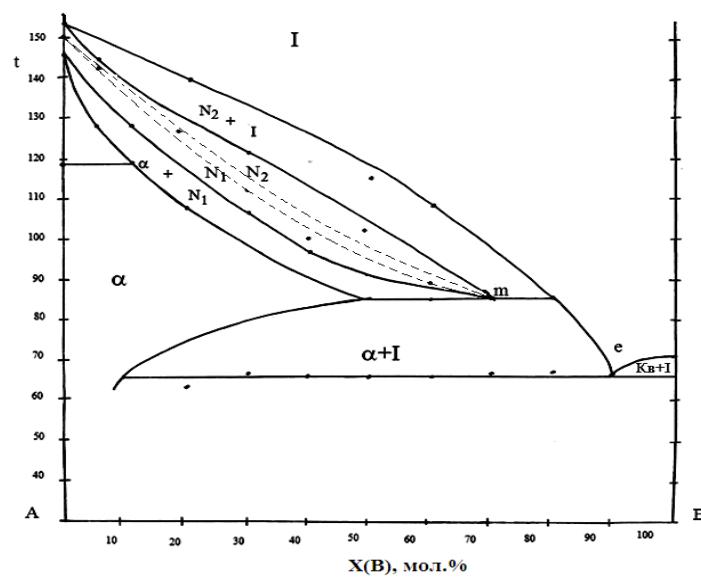


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы 3-АОБК (А)-3-АОЦБ (В):  
 $\alpha$  – твердый раствор на основе 3-АОБК-3-АОЦБ;  $K_B$  – кристаллическая фаза 3-АОЦБ; I – изотропножидкая фаза;  
 $N_1$  и  $N_2$  – нематические субфазы; e – точка эвтектики; m – точка метатектики

Fig. 1. Phase diagram of the system 3-OBC (A)-3-AIB (B):  
 $\alpha$  – solid solution on the basis of 3-AABC-3-AIB;  $K_B$  – crystalline phase 3 AIB; I – isotropical phase;  
 $N_1$  and  $N_2$  – nematic subphase; e – eutectic point; m – point metatextic

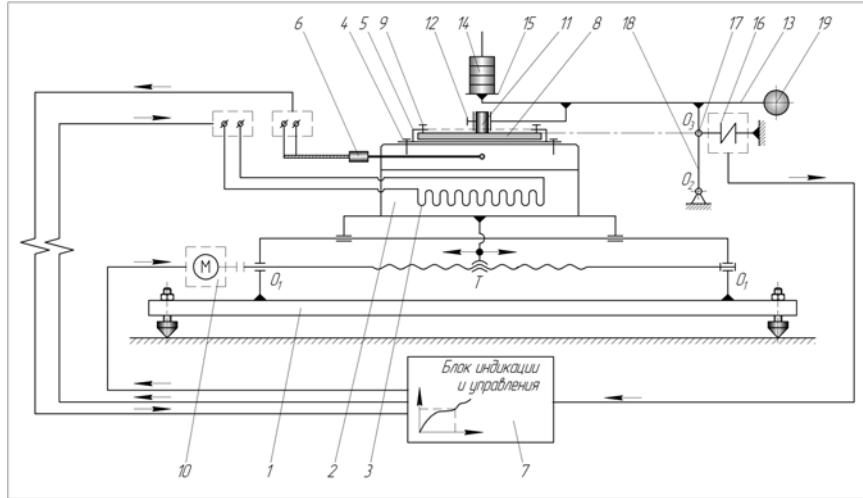


Рис. 2. Схема устройства трибометра ТЛПТ-01:  
1 – основание, 2 – каретка, 3 – нагревательный элемент, 4 – ванночка, 5 – смазочный материал, 6 – температурный датчик, 7 – блок индикации и управления, 8 – контртело, 9 – держатель контртела, 10 – привод, 11 – испытуемый образец, 12 – держатель образца, 13 – рычажное устройство, 14 – грузы, 15 – опора, 16 – датчик сил, 17 – шарнирное соединение, 18 – шарнирная опора, 19 – противовес

Fig. 2. Diagram of the tribometer TLPT-01:  
1 – base, 2 – carriage, 3 – heating element, 4 – bath, 5 – grease, 6 – temperature date-chick, 7 – unit display and control, 8 – centralo, 9 – the holder of the counterbody, 10 –drive, 11 – the test sample and 12 – sample holder, 13 – lever device, 14 – loads, 15 – bearing, 16 – gauge force, 17 – swivel, 18 – swivel bearing, 19 – counterweight

На координатном столе закреплен нагревающий элемент, обеспечивающий подогревание ванночки с исследуемой смазкой и образца трения.

Механизм нагружения образцов представляется собой рычаг (13) с тарированными грузами (14). Рычаг через шарнирную опору соединен с динамометром ТС603-0,2 (16), который позволяет измерять горизонтальную силу, возникающую из-за трения и действующую на опору, и передавать сигнал для записи на ПК. Диапазон измеряемой силы трения 0,5...200 Н. Прижимная нагрузка на образец создается ступенчато системой тарированных грузов.

Узлом трения ТЛПТ-1 является пара, состоящая из металлической пластины (8), по которой скользит притертый металлический шарик из закаленной и отпущененной стали ШХ15 (11). Пластина закрепляется в ванночке (4), в которую наливается жидкий смазочный материал. Пластина изготовлена из закаленной и отпущененной стали Р6М5 твердостью 60 HRC.

Блок управления шаговым двигателем SMSD-4.2 позволяет программно управлять перемещением координатного стола по заданной программе с ПК. Это обеспечивает широкий диапазон скоростей поступательного перемещения стола 0...200 мм/мин и путей трения – 0...100 мм. Управление нагревом осуществляется блоком терморегуляции на базе регулятора МЕТАКОН-523-Т-ТП-1. Сигнал по температуре с термопары, опущенной в смазочную ванну, подается на семисторный регулятор, который за счет изменения мощности нагрева позволяет поддерживать заданную температуру. Диапазон температур нагрева – до 200 °C.

Общим подготовительным этапом при всех испытаниях было следующее. С целью удаления загрязнений узел трения предварительно разбирали, трущиеся детали погружали в растворитель на 20 мин, вынимали, протирали и высушивали. После этого собирали узел трения, нагревали ячейку до 180 °C и производили притирку всухую при скорости скольжения  $v = 2$  мм/с, длине пути 4 мм и нагрузке 30 Н в течение 250 циклов возвратно-поступательного движения. В результате притирки насухо перед испытанием в зоне трения возникает малоизменяющееся во времени пятно износа диаметром 0,7...0,9 мм. Давление на таком контакте при нагрузке в 30 Н составляет 50...80 МПа. Коэффициент трения всухую после притирки достигал значений  $\mu = 0,6...0,7$ .

После притирки в зону трения помещали порошок исследуемого вещества. Оно расплавлялось и смазывало зону контакта, растекаясь по ней. После расплавления вещества нагрев ячейки отключали и в режиме естественного охлаждения производили измерения силы трения и температуры ячейки. Скорость охлаждения составляла около 2 град/мин. Значение силы трения определяли путем усреднения показаний динамометра при прямом и обратном направлении движения контроллера на случайно выбранном участке диапазона измерений. Разброс испытаний для большинства опытов был в диапазоне  $\pm 0,3$  Н, что соответствовало погрешности определения коэффициента трения в 10 % от измеряемой величины.

При испытаниях растворов ЖК-наноматериалов применялась следующая методика. Исследуемые составы готовились путем полного растворения присадки в нагретом на водяной бане базовом вазелиновом масле (ГОСТ 3164-78). Концентрации присадки варьировались от 0 до 1 мас. %. Пара трения Р6М5-ШХ15. Давление на контакте 80 МПа. Скорости перемещения изменялись ступенчато – 0,2, 0,4, 1,0 и 2,0 мм/с. Температура испытаний была стабилизирована на двух уровнях 20 и 70 °C.

## Результаты и обсуждение

В результате исследований нам, к сожалению, не удалось обнаружить особого влияния мезоморфного состояния на смазочные свойства среды. Коэффициент трения определялся химическим строением молекулы ЖК-наноматериала (рис. 3).

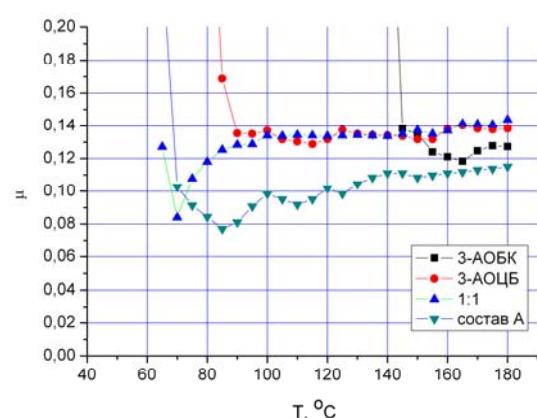


Рис. 3. Влияние температуры на коэффициент трения Р6М5-ШХ15 в расплавах исследуемых веществ

Fig. 3. The effect of temperature on the coefficient of friction R6M5-SHKH15 in the melts of the studied substances

Так, вещество 3-АОЦБ, находящееся в изотропном состоянии и эквимолярная смесь 3-АОБК и 3-АОЦБ, находящаяся в мезоморфном состоянии, обеспечивают в интервале температур от 95 °C и выше одинаковый коэффициент трения, равный 0,13...0,14.

При трении в индивидуальной 3-АОБК, которая переходит при температуре 145 °C в низкотемпературную нематическую субфазу, коэффициент трения имеет более низкие значения 0,12...0,13. Более высокая температура плавления соединения обеспечивается сильной межмолекулярной водородной связью. Поэтому и смазочная пленка, образованная указанным соединением на трущихся поверхностях будет иметь большую прочность и обеспечивать более низкие значения силы трения.

Характерной особенностью трения в среде эквимолярной смеси соединений 3-АОБК и 3-АОЦБ при температурах ниже 95 °C является резкое снижение коэффициента трения с 0,13 до 0,08. Согласно диаграмме состояния (рис. 1) в этой области наблюдается фазовая смесь кристалликов свободной фазы  $\alpha$  и низкотемпературной нематической субфазы. Как мы считаем, наличие мелких кристалликов твердой фазы в анизотропной жидкости дополнительно противодействует адгезионному схватыванию трущихся поверхностей, за счет чего коэффициент трения снижается.

Наименьшие значения коэффициента трения мы наблюдали у вещества с двойной химической связью – 4-акрилоилоксифенилового эфира-4'-н-октилоксибензойной кислоты. Во всем диапазоне температур коэффициент трения был ниже, чем у исследованных наноматериалов: *n*-н-пропилоксибензойной кислоты (3-АОБК), *n*-н-пропилокси-*n'*-цианобифенила (3-АОЦБ), и их эквимолярной смеси. Мы считаем, что причиной различий свойств соединений является именно химическое строение молекулы.

Интерес для практического использования в узлах трения представляют не индивидуальные ЖК-наноматериалы, а их растворы в смазочных маслах. Было установлено, что исследуемые присадки обладают высокой трибоактивностью, сопоставимой с трибоактивностью известных жидких кристаллов. Особенно сильно эффект понижения трения проявляется при медленной скорости перемещения 0,2 мм/с, т. е. в условиях максимальной реализации условий граничного трения. С увеличением содержания присадки коэффициент трения также уменьшается. Установлено, что наилучшими смазочными свойствами при 20 °C обладает присадка 3-АОЦБ. При скорости 0,2 мм/с коэффициент трения уменьшается с 0,39 для чистого базового масла до 0,28 при концентрации присадки 0,1 мас. %, и до 0,14 при 1 мас. % (рис. 4). Эквимолярная смесь, напротив, показала наихудший результат. С ростом скорости влияние присадок ослабевало, и при скорости 2 мм/с коэффициент трения становился сопоставимым с коэффициентом трения базового масла.

При повышении температуры до 70 °C коэффициент трения в среде базового масла без присадок увеличивался с 0,39 до 0,53. Причиной этого служило уменьшение вязкости базового масла с повышением температуры. Наличие в смазочном материале трибоактивных присадок позволяет блокировать негативный эффект снижения вязкости. Смазочные свойства составов с присадками ухудшаются незначительно, оставаясь для составов, содержащих 1 мас. % присадки, во всем диапазоне скоростей ниже 0,2. При этом разница в трибологических свойствах растворов с разными исследованными присадками ЖК-наноматериалов становится на уровне погрешности испытаний.

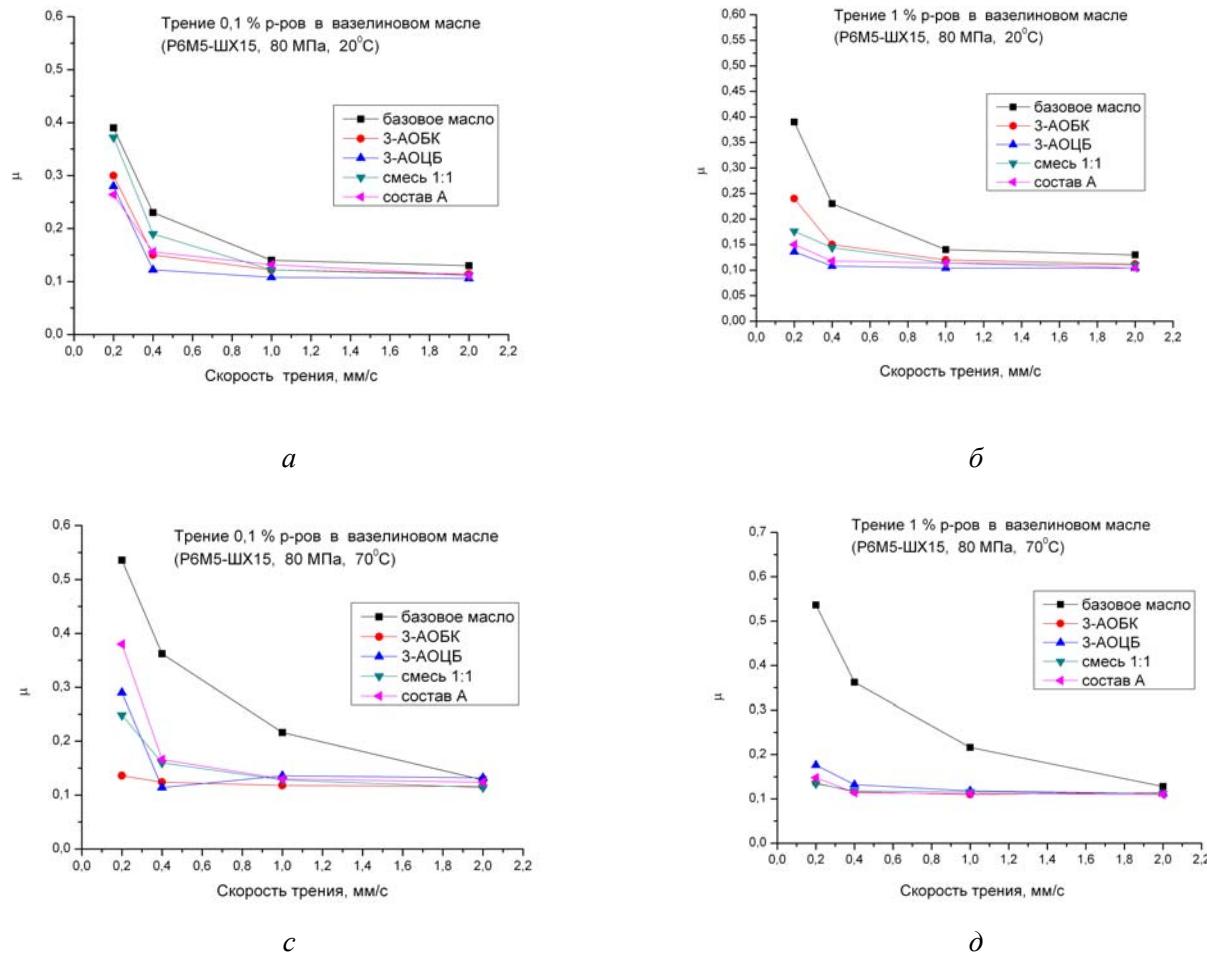


Рис. 4. Влияние скорости скольжения на коэффициент трения пары Р6М5–ШХ15 в среде смазочных материалов на базе вазелинового масла с присадками исследуемых соединений при температуре 20 °С (а, б) и 70 °С (с, д) и концентрациях 0,1 мас. % (а, б) и 1,0 мас. % (с, д)

Fig. 4. The influence of sliding speed on the friction coefficient of the pair R6M5–SHKH15 in the environment of lubricating materials on the basis of paraffin oil with additives of the studied compounds at a temperature of 20 °C (a, b) and 70 °C (c, d) and con a concentration of 0.1 wt. % (a, b) and 1.0 wt. % (c, d)

## Выводы

Смазочные свойства расплавов индивидуальных ЖК-наноматериалов зависят от химического строения молекулы и температуры плавления вещества, а также наличия в фазовой смеси микрокристаллов твердой фазы. Наименьшие значения коэффициента трения наблюдаются у вещества с двойной химической связью – 4-акрил-оилоксифенилового эфира-4'-н-октилоксибензойной кислоты. ЖК-наноматериалы при растворении их в вазелиновом масле снижают коэффициент трения в условиях граничной смазки и стабилизируют свойства базовой смазки, не давая им ухудшаться при нагреве.

Работа выполнена при финансовой поддержке

РФФИ (грант № 15-43-03125 р\_центр\_а) и в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.7305.2017/8.9.

## Список литературы / References

1. Буяновский А. И., Захаров С. М. Смазка // *Трение, износ и смазка (трибология и триботехника)* / под общ. ред. А. В. Чичинадзе. М. : Машиностроение, 2001. С. 184–248. [Buyanovsky I.A., Zakharov S.M.

- Lubrication. *Friction, wear and lubrication (tribology and tribotechnics)* / by gen. ed. A.V. Chichinadze. M. : Engineering, 2001, 184–248 (in Russ.)].
2. Буяновский А. И. Граничная смазка // Современная трибология: итоги и перспективы / отв. ред. К. В. Фролов. М. : Изд-во ЛКИ, 2008. С. 226–276. [Buyanovsky I.A. Boundary lubrication. *Modern tribology: results and prospects* / ed. K.V. Frolov. M. : Publishing house LKI, 2008, 226–276 (in Russ.)].
3. Матвиевский Р. М. Граничная смазка // Трибология: исследования и приложения: Опыт США и стран СНГ / под ред. В. А. Белого, К. Лудермы, Н. К. Мышкина. М. : Машиностроение, Нью Йорк : Аллертон пресс, 1993. С. 279–295. [Matvievsky R.M. Boundary lubrication. *Tribology: research and applications: experience of the USA and CIS countries* / by ed. V.A. Belyi, K. Ludermir, N.K. Myshkin. M. : Mashinostroenie, New York : Allerton press, 1993, 279–295 (in Russ.)].
4. Ермаков С. Ф. Трибофизика жидких кристаллов. Гомель : ИММС НАН Беларусь, 2008. 232 с. [Ermakov S.F. Tribophysical liquid crystals. Gomel : IMMS NAN of Belarus, 2008, 232 p. (in Russ.)].
5. Kolesnikov V.I., Myshkin N.K., Ermakov S.F., Sychev A.P. Thermoinduced effect of reversible lubricating ability of cholesteric liquid-crystalline nanomaterials in friction of solids. *Doklady Physical Chemistry*, 2014, **457** (2), 123–126. DOI: 10.3103/S1068366615060033.
6. Ермаков С. Ф., Колесников В. И., Сычев А. П. Смазочное действие холестерических наноматериалов при фрикционном взаимодействии твердых тел // *Трение и износ*. 2016. Т. 37, № 2. С. 117–182. [Ermakov S.F., Kolesnikov V.I., Sychev A.P. Lubricity of cholesteric liquid-crystal nanomaterials in friction of solids. *Journal of Friction and Wear*, 2016, **37** (2), 136–140. DOI: 10.3103/S1068366616020057].
7. Novikov V.V., Latyshev V.N., Syrbu S.A., Nuzdina E.E., Marshalov M.S. Principles of optimizing additive compositions to mesogenic compounds of metal working LCA. *Journal of Friction and Wear*, 2014, **35** (2). 123–128. DOI: 10.3103/S106836661402010X.
8. Сырбу С. А., Дицина О. Ю., Киселев М. Р. Влияние водородной связи на физические свойства системы *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – *n*-*n*-пропилоксицианобифенил // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16, № 3. С. 30–38. [Syrbu S.A., Decina O.Yu., Kiselev M.R. Influence of hydrogen bonding on the physical properties of the system *p*-*n*-propylacetophenone acid – *p*-*n*-propylacetamide. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z.* = *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16**, (3), 30–38. (in Russ.)].
9. Сырбу Е. С., Потёмкина О. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Койфман О. И., Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-акрилоилокси- и 4-(2,3-эпоксипропокси)фениловые эфиры 4-аллоксибензойных кислот // *Журнал органической химии*. 2013. Т. 49, № 2. С. 208–211. [Syrbu E.S., Potemkina O.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Mesogenic 4-acryloxy- and 4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl 4-alkoxybenzoates. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, **49** (2), 208–211. DOI: 10.1134/S1070428013020061].
10. Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Койфман О. И. Термотропные каламитные мезогены как стабилизаторы полиолефинов и поливинилхлорида // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 2. С. 156–171. [Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Thermotropic rod-like mesogens as stabilizers for polyolefins and polyvinyl chloride. *Russian Chemical Reviews*, 2016, **85** (2), 156–171. DOI: 10.1070/RCR4477].
11. Кувшинова С. А., Сырбу Е. С., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Молекулярно-анизотропные производные фенилбензоата как стабилизаторы композиций на основе пластифицированного поливинилхлорида // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 2. С. 325–331. [Kuvshinova S.A., Syrbu E.S., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Phenyl Benzoate Derivatives with Anisotropic Molecular Structure as Stabilizers for Formulations Based on Plasticized Polyvinyl Chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, **88** (2), 325–330. DOI: 10.1134/S1070427215020214].
12. Новиков В. В., Лисицын Р. Ю., Бурченков К. С., Афанасьева О. В., Сырбу С. А. Трибометр лабораторный поступательный термостабилизированный // Труды XI международной научно-технической конференции «Трибология – машиностроению». М. : 2016. С. 144–146. [Novikov V.V., Lisitsyn, R.Y., Burenkov K.S., Afanasyeva O.V., Syrbu S.A. laboratory Tribometer in stately heat stabilized. *Proceedings of the XI international scientific-technical conference «Tribology mechanical engineering»*. M. : 2016, 144–146 (in Russ.)].
13. Патент на полезную модель № 169882. Устройство для измерения силы трения / Новиков В. В., Сырбу С. А., Бурченков К. С., Титов В. Н., Лисицын Р. Ю., Заботкин Д. Д.; выдан Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам; опубл. 05.04.2017. М. : 2017. [Patent for useful model № 169882. Device for measuring friction forces / Novikov V.V., Syrbu S.A., Burchenkov K.S., Titov V.N., Lisitsyn R.Yu., Zabotkin D.D., issued by the Federal service for intellectual property, patents and product-NYM signs; publ. 05.04.2017. M. : 2017 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 16.06.2017 г.  
Received 16 June 2017