

УДК 621.892.5+532.783

Л. В. Ельникова¹, А. Т. Пономаренко², В. Г. Шевченко², В. В. Терентьев³, О. Б. Аكوпова⁴

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СОЛИДОЛА С ПРИСАДКАМИ МЕЗОГЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ

¹Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова НИЦ «Курчатовский институт», ул. Большая Черемушкинская, 25, 117218 Москва, Россия. E-mail: elnikova@itep.ru

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, 117393 Москва, Россия. E-mail: Anapon@ispm.ru, Shev@ispm.ru

³Ивановская государственная сельскохозяйственная академия ул. Советская, 45, 153012 Иваново, Россия. E-mail: vladim-terent@yandex.ru

⁴Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: ob_akopova@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по определению электрических характеристик смазочных композиций, состоящих из синтетического солидола с введенными в него изовалератом и валератом меди (II) в различных концентрациях (от 1 до 20 мас. %). Установлено, что в частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц при различных температурах и концентрациях в системах синтетический солидол – валерат меди (II) и солидол – изовалерат меди (II) проявилось два релаксационных механизма. Максимальное изменение температурной зависимости удельной электропроводности наблюдается для смесей с валератом меди при концентрации 5 и 10 мас. %, с изовалератом – 5 мас. %. По данным поляризационной микроскопии при указанных концентрациях валерата меди в солидоле при охлаждении возникают участки монотропной мезофазы. Представленные исследования позволяют в дальнейшем оптимизировать составы пластичных смазочных материалов для различных нагрузочно-скоростных режимов работы трибосопряжений машин и механизмов, выявлять зависимости характеристик смазочных композиций от изомерного строения присадок.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, электропроводность, карбоксилаты меди, валерат меди, изовалерат меди, смазка, жидкие кристаллы, мезофаза.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.70

L. V. Elnikova¹, A. T. Ponomarenko², V. G. Shevchenko², V. V. Terentyev³, O. B. Akopova⁴

DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLIDOL-BASED LUBRICANT COMPOSITIONS WITH MESOGENIC COPPER CARBOXYLATES ADDITIVES

¹ A. I. Alikhanov Institute of Theoretical and Experimental Physics of NRC «Kurchatov Institute», 25 Bolshaya Cheremushkinskaya St., Moscow, 117218, Russia. E-mail: elnikova@itep.ru

² N. S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, 70 Profsoyuznaya St., Moscow, 117393, Russia. E-mail: Anapon@ispm.ru, Shev@ispm.ru

³ Ivanovo State Agricultural Academy,

45 Soviet St., Ivanovo, 153012, Russia. E-mail: vladim-terent@yandex.ru

⁴ Ivanovo State University, 39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: ob_akopova@mail.ru

Experimental results on electrical characteristics of lubricant compositions consisting of synthetic solidol with additions of copper isovalerate or copper valerate (dopant concentrations were varied from 1 to 20 wt. %) are presented. It was found that in the frequency range of 100 Hz – 1 MHz at different temperatures and concentrations the synthetic solidol-valerate and solidol-isovalerate systems showed two relaxation mechanisms. Maximum changes of electric conductivity on temperature were observed for the mixtures with copper valerate (5 and 10 wt. %) and with copper isovalerate (5 wt. %). According to polarization microscopy, the mixtures show areas of monotropic mesophase. The data obtained in this study will be used further for optimization of plastic lubricant compositions for different load-speed operation modes of friction units and to identify dependence of lubricant composition properties on isomeric structure of additive.

Key words: dielectric permittivity, electrical conductivity, copper carboxylates, copper valerate, copper isovalerate, lubricant, liquid crystals, mesophase.

Введение

Научно-технический прогресс и развитие машиностроения предъявляют все более высокие требования к применяемым смазочным материалам, позволяющим обеспечивать эффективную работу технических систем. Исследования, проведенные ранее [1–3], доказывают перспективность улучшения характеристик традиционно используемых смазочных материалов за счет применения различных жидкокристаллических соединений. При этом из существующих жидких кристаллов класс дискотических мезогенов, содержащих в центральном фрагменте дискотической молекулы атом металла, представляет несомненный интерес. Возможность данных соединений в смазочных композициях адсорбироваться на поверхности трения и образовывать в мезофазе упорядоченные структуры, которые позволяют надежно разделять трущиеся поверхности, делает их перспективными при создании эффективных смазочных композиций. Целенап-

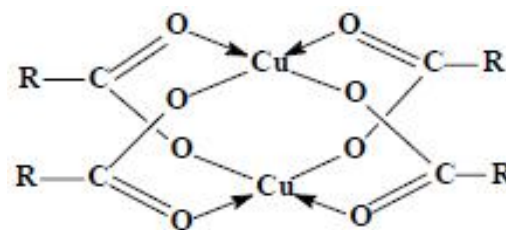
равленный синтез новых жидкокристаллических соединений дискотического типа, а также исследование их характеристик различными методами, направленными на установление взаимосвязи между структурой дискотического мезогена и его свойствами, является одним из быстро развивающихся в последнее время направлений в науке о жидкокристаллических соединениях. Известно, что при приложении электрического поля любые жидкокристаллические соединения изменяют свои проводящие и другие физические свойства. Из этого очевидно, что изучение их электрических характеристик в различных средах при изменении температуры позволяет установить термодинамические и концентрационные зависимости фазовых диаграмм композиционных смазочных материалов на основании соотношений электрических величин. Это позволяет оптимизировать новые составы смазочных материалов с заранее заданными характеристиками в зависимости от решаемых задач.

Ранее [4, 5] было установлено положительное влияние на трибологические характеристики пластичных смазочных материалов на литиевой основе при введении карбоксилатов меди – производных валериановой кислоты. Отмечена эффективность использования таких дискотических мезогенов для улучшения как антифрикционных, так и противоизносных характеристик серийно выпускаемых смазок. В рамках работы [6, 7] определены диэлектрические характеристики данных карбоксилатов меди в толуоле. Интересным представляется изучение электрических характеристик данных гомологов при введении их в различные серийно выпускаемые смазочные материалы. В пластичных смазочных материалах ориентация директора жидкого кристалла зависит от его взаимодействия как с дисперсионной, так и с дисперсной составляющей смазки. Это во многом определяет объемные характеристики самой смазочной композиции. В данной работе представлены результаты исследований электрических характеристик смазочных композиций на основе синтетического солидола, в который были введены валерат и изовалерат меди в различных концентрациях.

Эксперимент

Валерат и изовалерат меди (II) (рис. 1, *a*) синтезированы по методикам, изложенным в [8]. Результаты расчета геометрических молекулярных параметров оптимизированных моделей следующие: для валерата меди при $E_{opt} = 195,19$ ккал/моль $X = 12,80$ Å, $Y = 3,29$ Å, $Z = 11,95$ Å; для изовалерата меди при $E_{opt} = 205,11$ ккал/моль $X = 12,00$ Å, $Y = 3,99$ Å, $Z = 13,27$ Å [5]. Валерат меди плавится при $T = 175$ °C, переходя в колончатую мезофазу, которая существует вплоть до перехода в изотропную жидкость при $T = 274$ °C, при этом происходит частичное разложение соединения. Полученные значения температур фазовых переходов соответствуют температурам, приведенным в [8]. Изовалерат меди не плавится, при нагревании начинает разлагаться при $T = 225$ °C, что находится в согласии с результатами работы [9]. На рис. 1, *b* представлена негеометрическая

текстура чистого валерата меди, типичная для карбоксилата меди.



a



b

Рис. 1: *a* – структурная формула валерата и изовалерата меди (II), $R = C_4H_9$ [8], *b* – негеометрическая текстура валерата меди в цикле охлаждения, николи скрещены, $T = 150$ °C, $\times 250$

Fig. 1: *a* – structural formula of copper valerate and isovalerate, $R = C_4H_9$ [8], *b* – non-geometric texture of copper valerate in the cooling cycle, nicols are crossed, $T = 150$ °C, $\times 250$

Температуры фазовых переходов и текстура получены методом поляризационной оптической микроскопии с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного термостолком оригинальной конструкции и фотоаппаратом *Canon PowerShot A490*. Точность поддержания температуры ± 1 градус.

Смазочные композиции были приготовлены посредством механического смешивания при температуре 60 °C синтетического солидола с порошками карбоксилатов в концентрациях 1, 5, 10 и 20 мас. %. В работе исследовался синтетический солидол производства фирмы «*Oilright*».

Измерения электрических величин, сопротивления, емкости, индуктивности проводились в соответствии со стандартной методикой [10] при помощи установки *PM 6303 Fluke* (измеритель емкости-сопротивления-индуктивности) в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц с точностью измерений 0,1% [11]. Программное обеспечение измерительного устройства *PM 6303 Fluke* позволяет задавать и регулировать параметры и фиксировать результаты измерений в текстовые файлы для последующей обработки.

Образцы в измерительных ячейках емкостью 7 пФ помещались в блок термостатирования, включающий в себя воздушный термостат с регулятором температуры, позволяющим менять скорость нагрева объектов измерений. Объем исследуемого вещества в ячейке составлял 2,12 см³, площадь электрода – 7,07 см². Температура образцов внутри термостата регистрировалась с помощью цифрового термометра Актаком АТТ-2002 с погрешностью измерений, не превышающей 0,5 °С. Измерение электрических характеристик проводи-

лось в режиме непрерывного нагрева и фиксировалось на данной частоте.

Диэлектрические (ДЭ) измерения проводились при нагреве с шагом 10 °С в два последовательных цикла от комнатной температуры до температуры плавления чистого солидола, охлаждение осуществлялось до комнатной температуры, последующий нагрев проходил до температур, превышающих температуру плавления на 10–30 °С. При измерении емкости образцов наблюдался температурный гистерезис. Для анализа ДЭ-спектров использовались данные повторного нагрева. ДЭ-измерения проводились по схеме идеального конденсатора, получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' и удельной электропроводности σ .

Результаты и обсуждение

Частотные и температурные зависимости диэлектрических величин солидола и смазочных композиций на его основе изображены на рис. 2–5.

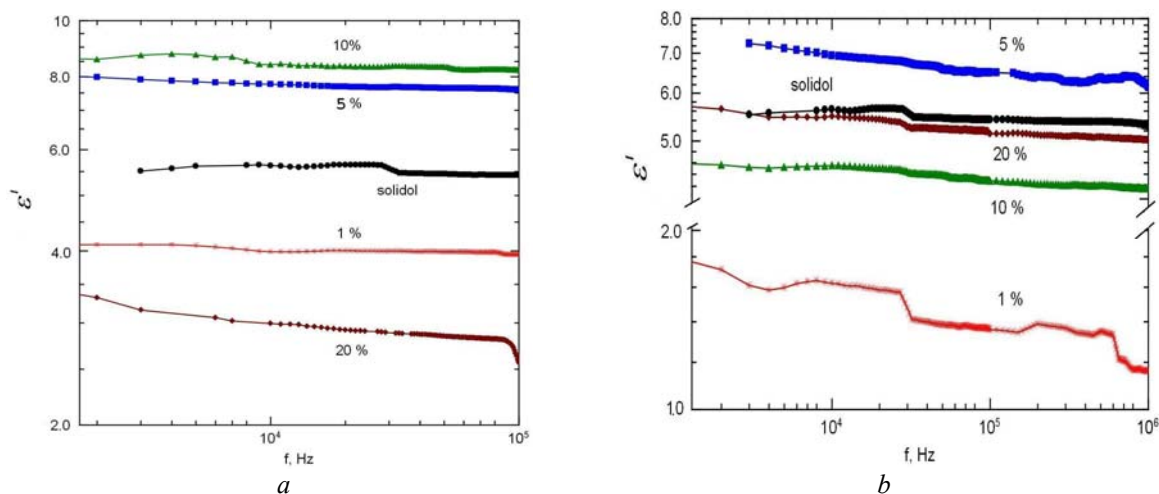


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' солидола с различными концентрациями при 60 °С: *a* – валерата меди, *b* – изовалерата меди (Обозначения на кривых приведены в массовых процентах)

Fig. 2. Frequency dependences of dielectric permittivity ϵ' of solidol and its compositions at different concentrations of: *a* – copper valerate, *b* – copper isovalerate, at $T = 60$ °С (Markings on the curves are shown in weight percent)

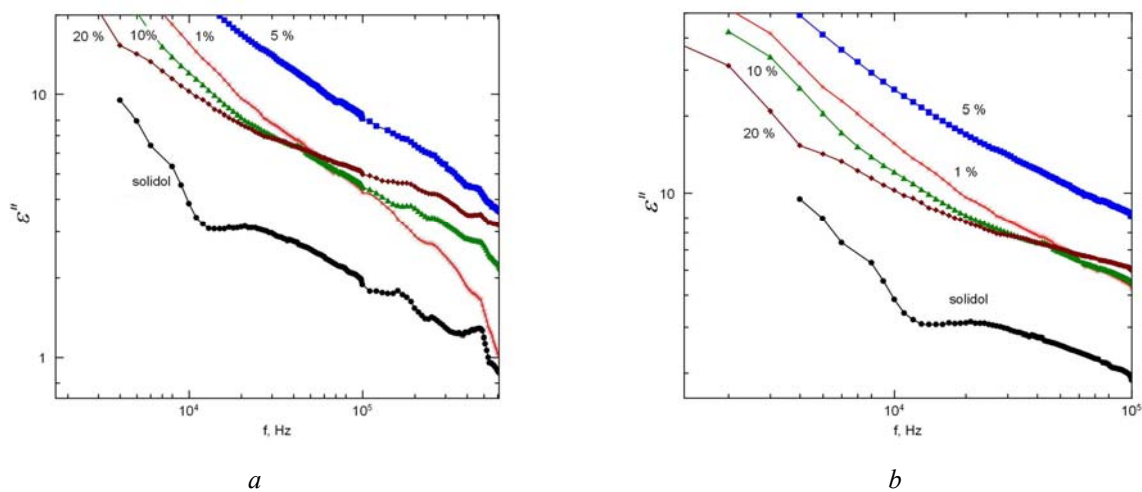


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрических потерь ε'' солидола с различными концентрациями при 60 °С: *a* – валерата меди, *b* – изовалерата меди (Обозначения на кривых приведены в массовых процентах)

Fig. 3. Frequency dependences of dielectric loss ε'' of solidol and its compositions at different concentrations of: *a* – copper valerate, *b* – copper isovalerate, at $T = 60$ °C (Markings on the curves are shown in weight percent)

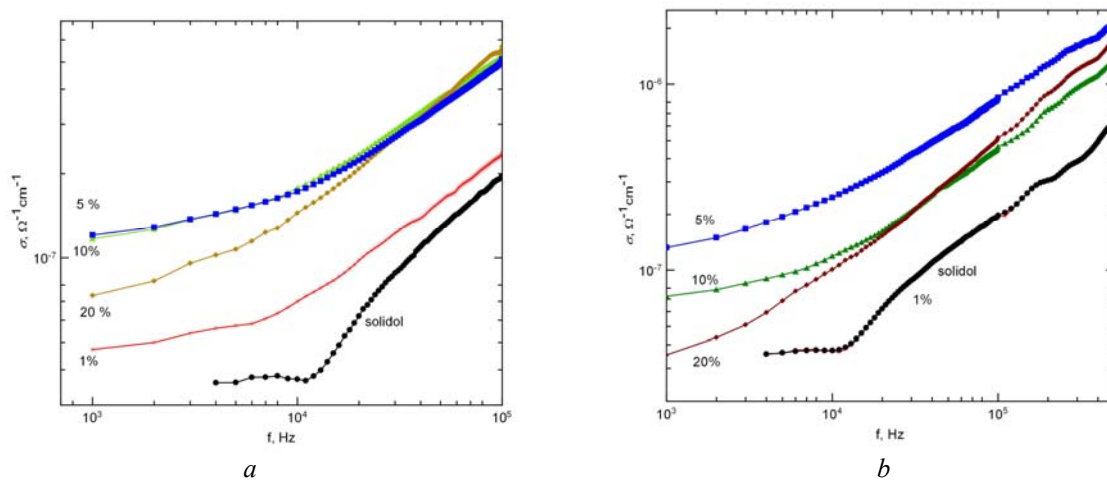


Рис. 4. Удельная электропроводность солидола и систем солидол – валерат меди, солидол – изовалерат меди с различными концентрациями присадок при температуре 60 °С: *a* – валерата меди, *b* – изовалерата меди (Обозначения на кривых приведены в массовых процентах)

Fig. 4. Specific electrical conductivity of solidol and its compositions with additives at different concentrations of: *a* – copper valerate, *b* – copper isovalerate, at $T = 60$ °C (Markings on the curves are shown in weight percent)

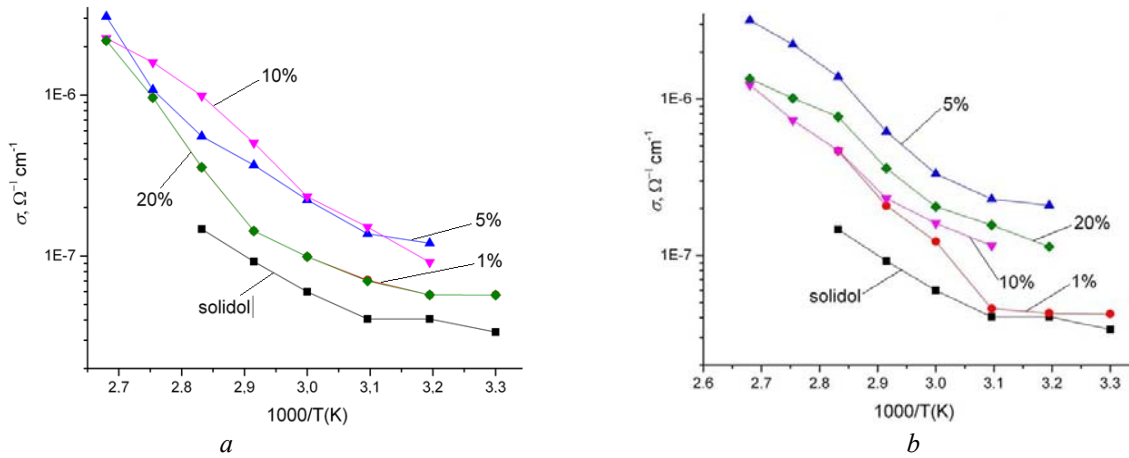


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности солидола и систем солидол – валерат меди, солидол – изовалерат меди при 20 кГц: *a* – валерата меди, *b* – изовалерата меди (Обозначения на кривых приведены в массовых процентах)

Fig. 5. Temperature dependences of specific electrical conductivity of solidol and its compositions with additives at different concentrations of: *a* – copper valerate, *b* – copper isovalerate, at 20 kHz (Markings on the curves are shown in weight percent)

В присутствии добавок в соотношениях 1, 5, 10 и 20 мас. % при воздействии частот от 100 Гц до 1 МГц проявилось изменение характера диэлектрической проницаемости $\epsilon' + i\epsilon''$ и электропроводности.

Для анализа полученных спектров потерь использовалась модель Хаврилиака – Негами [12] в виде приближения:

$$\epsilon''_{HN} = \Im \left\{ \frac{\Delta\epsilon}{\left[1 + (jf/f_0)^a\right]^b} \right\}, \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon$ – проводимость, зависящая от температуры, значения параметров a, b ($0 < a, b < 1$) соответствуют как релаксации Коула – Давидсона, так и Коула – Коула [13, 14].

Такое приближение базируется на представлениях об ориентационной и вращательной дипольной релаксации молекул ЖК и аналогичных наблюдениях многокомпонентных ЖК-нематогенов при низких частотах [15]. Мы предполагаем, что исследуемые многокомпонентные системы проявляют по меньшей мере два типа релаксационных процессов. Свободные объемы и анизотропия формы мезогенной присадки позволяют приближенно ассоциировать параметр порядка колончатых фаз с параметром порядка нематиков [16, 17].

В случаях смазки без присадки и смазки с присадками концентрации 1 мас. % валерата или изовалерата меди наблюдается низкочастотный выход удельной электропроводности на плато (рис. 4) – зонная проводимость, а на частотах выше 3,7–4 кГц возникает прыжковая проводимость. Смена типа проводимости может быть обусловлена орбитальными связями КМ – валерата и изовалерата.

Наличие присадки в солидоле усиливает температурную зависимость электропроводности (рис. 5), для смазки без присадки электропроводность мало зависит от температуры. При этом можно отметить, что максимальное изменение температурной зависимости электропроводности наблюдается для смесей с валератом меди при концентрациях 5 и 10 мас. %, с изовалератом – 5 мас. %. Очевидно, что при данных процентных соотношениях исследуемых металло-мезогенов в солидоле и наложении электрического поля наилучшим образом стабилизируются участки упорядоченной фазы (рис. 6).

Известно, что подобные смазочные композиции при проявлении мезоморфизма, вызванного изменением концентрации присадок, образуют мезофазы с негеометрической текстурой [7, 8]. В смеси валерата меди с солидолом в определенных концентрационных и температурных интервалах

также наблюдается формирование фазы, которая представляется в поле зрения поляризационного микроскопа в виде анизотропных участков, погасающих при повороте поляроидов и имеющих подвижность и характерную структуру при надавливании. В качестве примера на рис. 6 приведены фотографии текстур чистого синтетического солидола и композиции, состоящей из синтетического солидола с добавкой 10 мас. % валерата меди. До нагрева в смеси наблюдается

значительное количество кристаллитов исходного валерата меди. После нагрева и охлаждения смеси видны ориентационно упорядоченные спиралевидные участки (рис. 6, *b*, *c*), т. е. в процессе нагрева и охлаждения смазочной композиции с присадкой металломезогена проявляются участки упорядоченной фазы (возможно мезофазы), которая по всей вероятности и способствует улучшению трибологических характеристик смазочного материала.

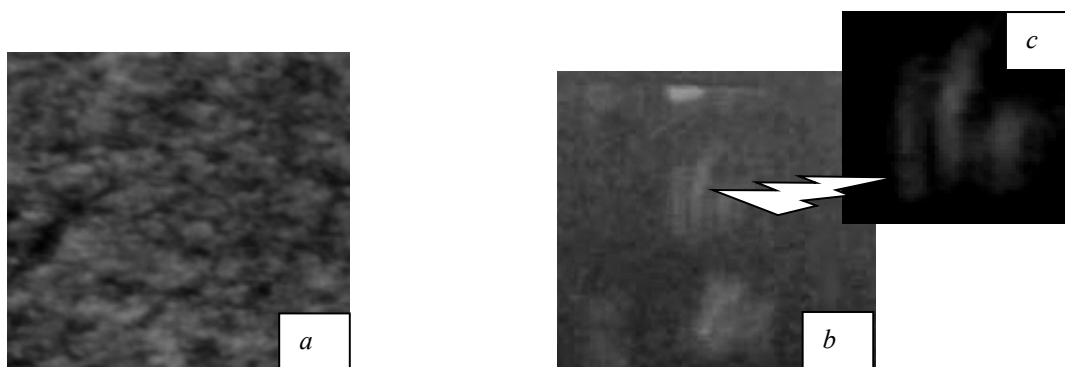


Рис. 6. Текстура образцов, температура 20 °С, поляроиды скрещены, $x \sim 500$:
a – чистый солидол; *b* – солидол с 10 мас. % валерата меди в цикле охлаждения образца;
c – выделен отдельный участок мезофазы со спиралевидным упорядочением, $x \sim 1000$

Fig. 6. Textures of the samples at 20 °C, crossed polarizers, $x \sim 500$:
a – pure solidol, *b* – mixture of solidol with copper valerate (10 wt. %), on cooling,
c – separate section of the mesophase with a spiral ordering, $x \sim 1000$

Результаты ДСК не выявили наличия температурного перехода при нагреве смазочных композиций ни в случае базовой смазки, ни при добавлении в нее исследуемых карбоксилатов меди в интервале температур, в которых проводились ДЭ-измерения (от 26 до 76 °С). С другой стороны, в этой температурной области термополяризационные исследования в цикле нагрева также не обнаружили мезоморфного поведения данных смазочных композиций.

Выводы

Проведены исследования диэлектрических характеристик смазочных композиций на основе солидола с мезогенным валератом меди (II) и его немезогенным аналогом – изовалератом меди (II). В частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц при различ-

ных температурах и концентрациях в системах с синтетическим солидолом и валератом меди (II) или изовалератом меди (II) проявилось по меньшей мере два релаксационных механизма.

Из приведенных результатов без дополнительных структурных исследований и теоретических расчетов еще нельзя сделать заключение о наличии фазовых переходов в изученных смазочных композициях.

Максимальное изменение температурной зависимости удельной электропроводности наблюдается для смесей с валератом меди при концентрации 5 и 10 мас. %, с изовалератом – 5 мас. %. Вероятно, это можно связать с возникновением в солидоле при данных процентных соотношениях исследуемых металломезогенов упорядоченных участков монотропной мезофазы (рис. 6).

Представленные исследования позволяют в дальнейшем оптимизировать составы пластичных смазочных материалов для различных нагрузочно-скоростных режимов работы трибосопряжений машин и механизмов, выявлять зависимости характеристик смазочных композиций от изомерного строения присадки. Перспективным также является исследование диэлектрических характеристик токопроводящих смазочных материалов с жидкими кристаллами – металломезогенами.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ № 16.1037.2017/4.6.

Список литературы / References

1. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Лапшин В. Б., Субботин К. В. Влияние строения дискотических мезогенных присадок – карбоксилатов меди на свойства синтетических кальциевых смазок // *Ремонт, восстановление, модернизация*. 2011. № 4. С. 31–33. [Terentyev V. V., Akopova O. B., Lapshin V. B., Subbotin C.V. Structure influence of disk-like mesogene additives – copper carboxylates on properties synthetic calcium greases. *Repair, recondition, modernization*, 2011, 4, 31–33 (in Russ.)].
2. Аكوпова О. Б. Влияние молекулярного и надмолекулярного строения дискотических мезогенов на их трибологические характеристики // *Успехи в изучении жидкокристаллических материалов* / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. С. 73–79. [Akopova O.B. Effect of molecular and supramolecular structure of discotic mesogens in their tribological characteristics. *Advances in the study of liquid crystal materials* / ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo : ISU, 2007, 73–79 (in Russ.)].
3. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б. Трибология и мезоморфизм // *Физика, химия и механика трибосистем*. 2011. Вып. 10. С. 14–23. [Usol'tseva N.V., Akopova O.B. Tribology and mesomorphism. *Physics, chemistry and mechanics tribosystems*, 2011, 10, 14–23 (in Russ.)].
4. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Баусов А. М., Герасимов А. И., Телегин И. А. Разработка и исследование антифрикционных и противоизносных дискотических мезогенных присадок для пластичных смазок машин и оборудования // *Известия Самарской ГСХА*. 2014. № 3. С. 53–56. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Vausov A.M., Gerasimov A.I., Telegin I.A. Developing and research of antifrictional and non-wear disk-like mesogene additives for plastic greasings of machines and equipment. *Bulletin Samara State Agricultural Academy. Russ. J.*, 2014, 3, 53–56 (in Russ.)].
5. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Телегин И. А. Влияние карбоксилатов меди на основе валериановой и изовалериановой кислот на трибологические характеристики пластичных смазок // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2016. Т. 16, № 2. С. 100–105. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Telegin I.A. Influence of valeric and isovaleric acid copper carboxylates on tribological characteristics of plastic greasings. *Liq. Cryst. and their Appl. Russ. J.*, 2016, 16 (2), 100–105 (in Russ.)].
6. Ельникова Л. В., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г. Диэлектрические характеристики растворов карбоксилатов меди в толуоле // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика*. 2017. № 4. С. 95–102. [Elnikova L.V., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G. Dielectric characteristics of toluene solutions of copper carboxylates. *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2017, 4, 95–102 (in Russ.). DOI: 10.18384/2310-7251-2017-4-95-102].
7. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Телегин И. А. Влияние мезогенной присадки бегената меди на реологические и триботехнические характеристики пластичных смазок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 1. С. 93–100. [Terentyev V. V., Akopova O. B., Telegin I. A. Influence of the copper behenate mesogenic additive on rheological and tribotechnical characteristics of plastic lubricants. *Liq. Cryst. and their Appl. Russ. J.*, 2017, 17 (1), 93–100 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.93].
8. Аكوпова О. Б., Лапшин В. Б., Терентьев В. В., Богданов В. С. Карбоксилаты меди. Моделирование, синтез, мезоморфизм и трибологические свойства // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2012. Вып. 2. С. 20–28. [Akopova O.B., Lapshin V.B., Terentyev V.V., Bogdanov V.S. Copper carboxylates. Simulation, synthesis, mesomorphism and tribological properties. *Liq. Cryst. and their Appl. Russ. J.*, 2012, 2, 20–28 (in Russ.)].
9. Мирная Т. А., Токменко И. И., Яремчук Г. Г., Пономаренко А. А. Синтез, строение и некоторые свойства изовалератов 3d-переходных металлов // *Укр. хим. журн.* 2009. Т. 75, № 1. С. 16–19. [Mirnaya T.A., Tokmenko I.I., Yaremchuk G.G., Ponomarenko A.A. Synthesis, structure and some properties of 3d-transition metal isovalerates. *Ukrain. Chem. J.*, 2009, 75 (1), 16–19 (in Russ.)].
10. Эме. Ф. Диэлектрические измерения. М. : Химия, 1967. 224 с. [Éme F. Dielectric Measurements. Moscow : Khimiya, 1967. 224 p. (in Russ.) (Oehme F. Dielectrische messmethoden. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1967)].
11. Programmable Automatic RCL Meter PM 6306. User manual. FLUKE. 1996. <http://www.download-service-manuals.com/en/manual.php?file=Fluke-4810.pdf>.
12. Havriliak S., Negami S.A. A complex plane analysis of

- a dispersion in some polymer systems. *J. Polym. Sci. C*, 1966, **14**, 99–117.
13. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. *J. Phys. Chem.*, 1941, **9**, 341–351.
 14. Davidson D.W., Cole R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and *n*-propanol. *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1484–1490.
 15. Yano S., Hayashi Y., Aoki K. Dielectric relaxations in a few binary mixtures of *p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline and a nematogenic or nonmesogenic compound. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 5214–5218.
 16. Martin A.J., Meier G., Saupe A. Extended Debye Theory for Dielectric Relaxations in Nematic Liquid Crystals. *Symp. Far. Soc.*, 1971, **5**, 119–133.
 17. Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М. : Физматлит, 2002. 224 с. [Belyaev V.V. Viscosity of nematic liquid crystals. М. : Fizmatlit, 2002, 224 p. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 25.10.2018 г.
Received 25 October 2018