

УДК 621.89.099.6, 532.135

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

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ С ПРИСАДКАМИ
ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

**REOLOGICAL PROPERTIES OF LUBRICATING OILS WITH THE
ADDITIVES OF CHOLESTERIC LIQUID CRISTALS**

Ивановский государственный университет, Трибологический центр
*НИИ наноматериалов, 153025, ул. Ермака, 39. E-mail: nov11kov@inbox.ru

Изучено влияние присадок некоторых холестерических жидких кристаллов на реологические свойства стандартных смазочных масел. Получены зависимости свойств масел от скорости сдвига и температурных условий. Обсуждены проблемы их практического использования.

The influence of the additives of some cholesteric liquid crystals on reological properties standard lubricating oil was studied. Dependencies of oil properties on velocity of the shift and warm-up conditions are received. The problems of their practical use are discussed.

Ключевые слова: реологические свойства, вязкость, присадки, холестерические жидкие кристаллы, смазочные масла

Key words: reological properties, viscosity, additives, cholesteric liquid crystals, lubricating oils

Введение

Жидкие кристаллы обладают эффективным смазочным действием, которое объясняется адсорбцией молекул жидкого кристалла на поверхности трения и существованием упорядоченного расположения молекул. Применение чистых жидких кристаллов в качестве смазок затруднено, так как большинство жидких кристаллов при комнатной температуре находится в твердофазном состоянии и имеет высокую стоимость. Поэтому они чаще применяют в качестве присадок к базовым смазочным маслам. Добавки жидких кристаллов в смазки различной природы в парах трения, образованных разными материалами, приводят к расширению диапазона нагрузок эксплуатации этих смазок, снижению коэффициента трения, повышению износостойкости пар трения, стойкости металлорежущего инструмента [1 – 5].

Важную информацию о трибологических свойствах масел могут дать реологические исследования. Изучение реологических характеристик позволяет расширить теоретические знания о возможности практического применения жидких кристаллов. Исследования кривых течения могут служить в качестве средства выявления внутренней структуры анизотропной жидкости, выявления и регистрации изменений этой структуры при изменении внешних условия [2].

Из-за большого разнообразия возможных соединений холестерических жидких кристаллов исследования их влияния на свойства масел далеки от завершения. Перспективным может быть исследование присадок жидких кристаллов с высокими температурами фазового перехода в изотропное состояние. В настоящей работе приведены данные по изучению влияния концентрации некоторых трибологически перспективных присадок холестерических жидких кристаллов на реологические свойства стандартных смазочных масел.

Экспериментальная часть

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

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

Данные соединения обладают повышенными температурами перехода в мезофазу и в изотропную жидкость по сравнению с другими кристаллами. Структурные формулы приведены на рис. 1, свойства – в табл. 1.

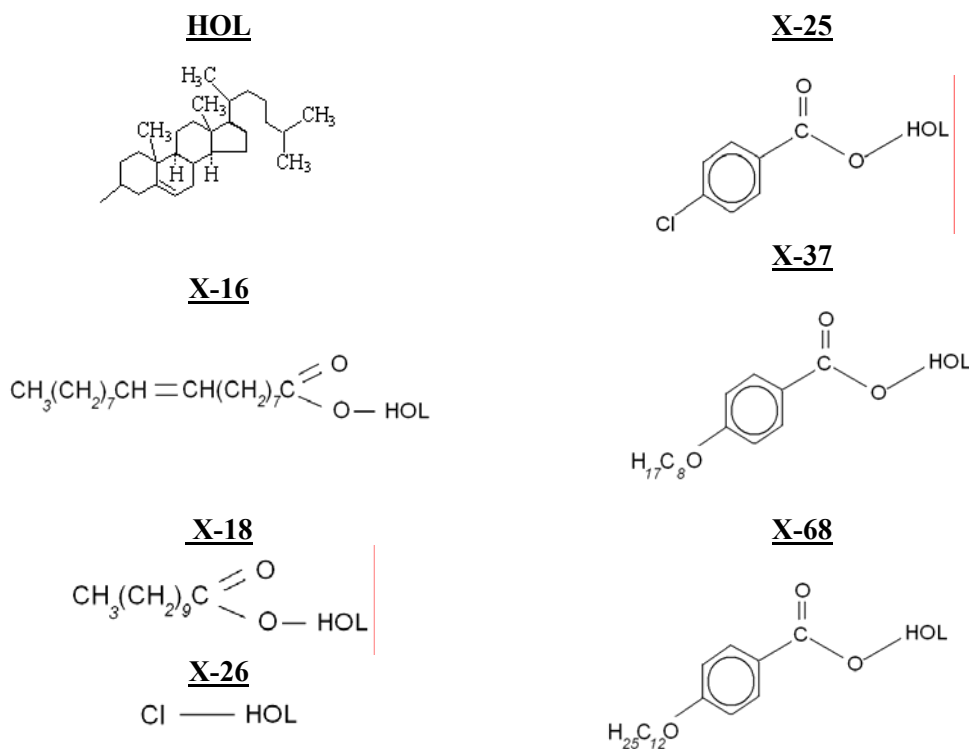


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых присадок

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. Холестерил эфир олеиновой кислоты (X-16), как производное олеиновой кислоты должен обладать сильными поверхностно активными свойствами и, следовательно, быть хорошей противоизносной присадкой [1, 3]. Холестерил эфир ундециловой кислоты (X-18) выбран в качестве сравнительной присадки. Подробное исследование присадок холестерил эфиров некоторых карбоновых кислот приведено в работе [2].

Таблица 1

Физико-химические свойства исследуемых присадок [5]

Промышленное наименование	Название соединения	Химическая формула	Температура плавления °С	Температура превращений в мезоморфной фазе, °С	Превращения в изотропную жидкость, °С	Молекулярный вес, а.е.м.
X-16	Холестерил эфир олеиновой кислоты	$C_{45}H_{78}O_2$	50,5	47,5 (I→Ch) 42 (Ch→S)	–	650
X-18	Холестерил эфир ундециловой кислоты	$C_{38}H_{66}O_2$	92,5	90 (I→Ch) 81,9 (Ch→S)	91,5	554
X-25	Холестерил эфир <i>n</i> -хлорбензойной кислоты	$C_{34}H_{49}ClO_2$	165,0	–	199,5	524
X-26	Холестерил хлористый	$C_{27}H_{45}Cl$	97 (C→Ch)	–	62	404
X-37	Холестерил эфир <i>n</i> -(октилокси)-бензойной кислоты	$C_{42}H_{66}O_3$	138 (C→S)	171,5 (S→Ch)	200,5	618
X-68	Холестерил эфир <i>n</i> -(додецилокси)бензойной кислоты	$C_{46}H_{74}O_3$	128,5 (C→S)	179,5 (S→Ch)	195,5	674

В качестве базовых смазочных масел были выбраны по два типа наиболее распространенных масел из каждой группы [1, 4]: индустриальные масла И-20А, И-40А и моторные М-8В, М-10Г2К, трансмиссионные ТМ-4-18, ТМ-5-18, режущие СП-4, ГСВ-1.

Для исследования растворимости присадок в базовом масле применена следующая методика. Путем растворения присадки в нагретом на водяной бане базовом масле при температуре 95...100 °С приготавливались растворы с концентрациями 1,0; 2,0 и 3,0 мас. %. На стадии охлаждения растворов до 0 °С со скоростью 1...2 град/мин фиксировались

сировали температуру начала выпадения осадка. По результатам исследований строилась фазовая диаграмма «температура-концентрация присадки», позволяющая прогнозировать концентрацию раствора при температурах ниже нуля.

Исследование реологических свойств смазочных композиций с присадками холестерилэфиров: скоростной и температурной зависимости вязкости проводилось при помощи программируемого вискозиметра Брукфилда DV-II+PRO с циркуляционной жидкостной баней модели Brookfield TC-102D. Каждый реологический эксперимент на ротационном вискозиметре приводили со свежеприготовленным образцом. Систему первоначально выдерживали на протяжении 10 минут при постоянной скорости сдвига. Измерения начинали при максимальной скорости сдвига и продолжали, ступенчато снижая её. В основном начинали с 200 с^{-1} и ступенчато снижали скорость как задано на приборе. Температурные режимы выбрали при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и в некоторых случаях при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. При каждом значении скорости сдвига регистрировали величины крутящего момента, вязкости, напряжения сдвига и температуры. Исходными экспериментальными данными для анализа реологического поведения исследуемых масел с присадками стали данные по скоростной зависимости вязкости образцов. Также производили измерения температурной зависимости вязкости.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований растворимости присадок в базовых маслах приведены в табл. 2.

Таблица 2

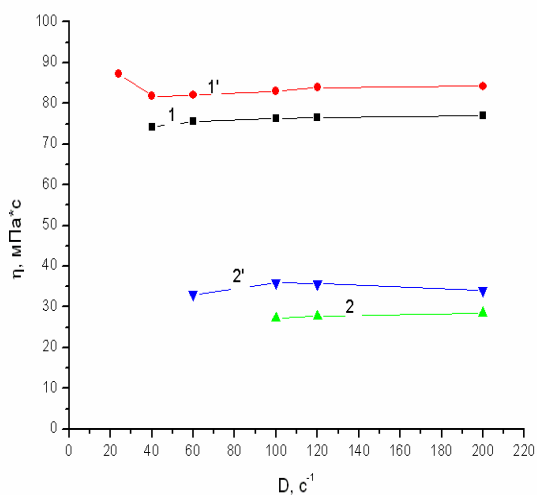
Предельные концентрации исследуемых присадок в базовых маслах при температуре застывания и $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Базовое масло	Температура застывания, $^\circ\text{C}$	Оценка предельной концентрации присадки при температуре застывания, мас. %				Оценка предельной концентрации присадки при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, мас. %			
		X-18	X-25	X-37	X-68	X-18	X-25	X-37	X-68
И-20А	- 15	Р	0,6	0,5	0,6	Р	1,5	1,5	1,25
И-40А	- 15	Р	0,1	0,25	0,5	Р	2	1,75	1,5
М-8В	- 25	Р	Н	0	0,3	Р	1,8	2,1	1,5
М-10Г2К	- 18	Р	Н	0,25	0,2	Р	1,9	1,75	1,6
ТМ-4-18	- 20	Н	Р	Н	Н	2,1	Р	2,25	2
ТМ-5-18	- 25	Н	Р	Н	Н	2,2	Р	2,25	2
СП-4	нет данных	Р	Р	Р	Р	Р	2,25	2,5	2,1
ГСВ-1	нет данных	Р	Р	Р	Р	Р	1,6	1,75	1,5

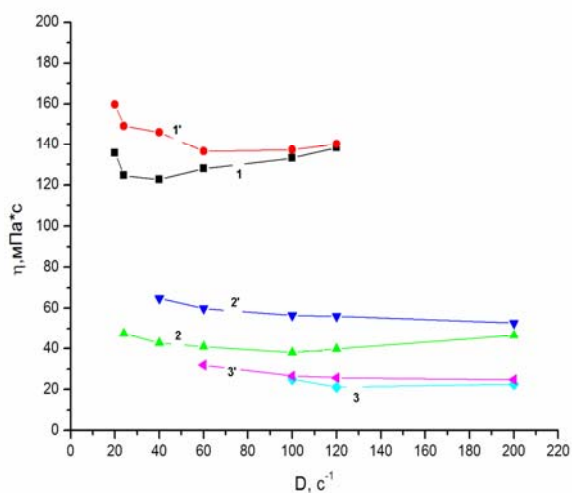
Р – присадка растворима в области исследованных концентраций до 3 мас. %

Н – присадка нерастворима при указанных температурах

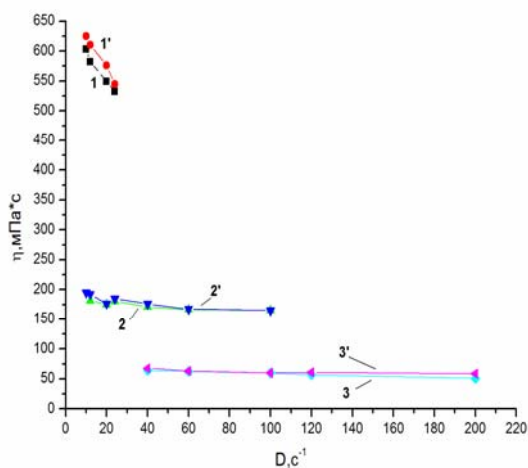
Оказалось, что два холестерилвых эфира X-16, X-26 хорошо растворяются в базовых маслах во всем исследуемом температурном диапазоне. Холестерилвые эфиры бензойных кислот X-25, X-37, X-68 напротив, имеют ограниченную растворимость. Присадка X-18 ограниченно растворима только в трансмиссионных маслах. На основании анализа фазовых диаграмм были установлены предельные концентрации присадки при температурах застывания базового масла и комнатной температуре.



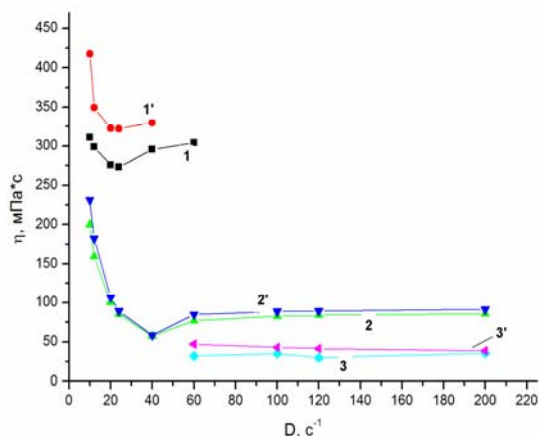
И-20А + 1,25 мас. % X-68



М-8В + 1,5 мас. % X-68



ТМ-5-18 + 2 мас. % X-68



М-10Г2К + 1,6 мас. % X-68

Рис. 2. Влияние температуры на свойства смазочных масел (без штриха) с присадкой X-68 (со штрихом): 1, 1' – $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2, 2' – $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3, 3' – $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

В результате исследования вязкости масел с присадками были установлены следующие закономерности. Введение присадок холестериков в маловязкие индустриальные, режущие и моторные масла изменяет вязкость масел. Степень влияния тем больше, чем меньше других присадок в исходном масле. На рис. 2 представлены характерные кривые зависимости вязкости исходного масла и масла с присадкой X-68 от скорости сдвига при различных температурах. Аналогичные графики получены и для других исследованных веществ.

Показано, что для более вязких трансмиссионных масел введение новых присадок практически не оказывает влияния на реологические свойства. Это связано с тем, что данные масла уже содержат определенный пакет базовых присадок, который и формирует их реологические свойства.

Установлено, что влияние присадок проявляется только в области низких температур – 20 и 40 °С. При 60 °С добавление присадок практически не изменяет величину вязкости и характера течения масла. Для индустриальных и режущих масел при содержании присадок до 1...2 мас. % вязкость жидкости растет пропорционально содержанию присадки. Так при температуре 40 °С содержании присадки около 1 мас. % приводит к увеличению вязкости индустриальных масел на 10...15 % (рис. 3).

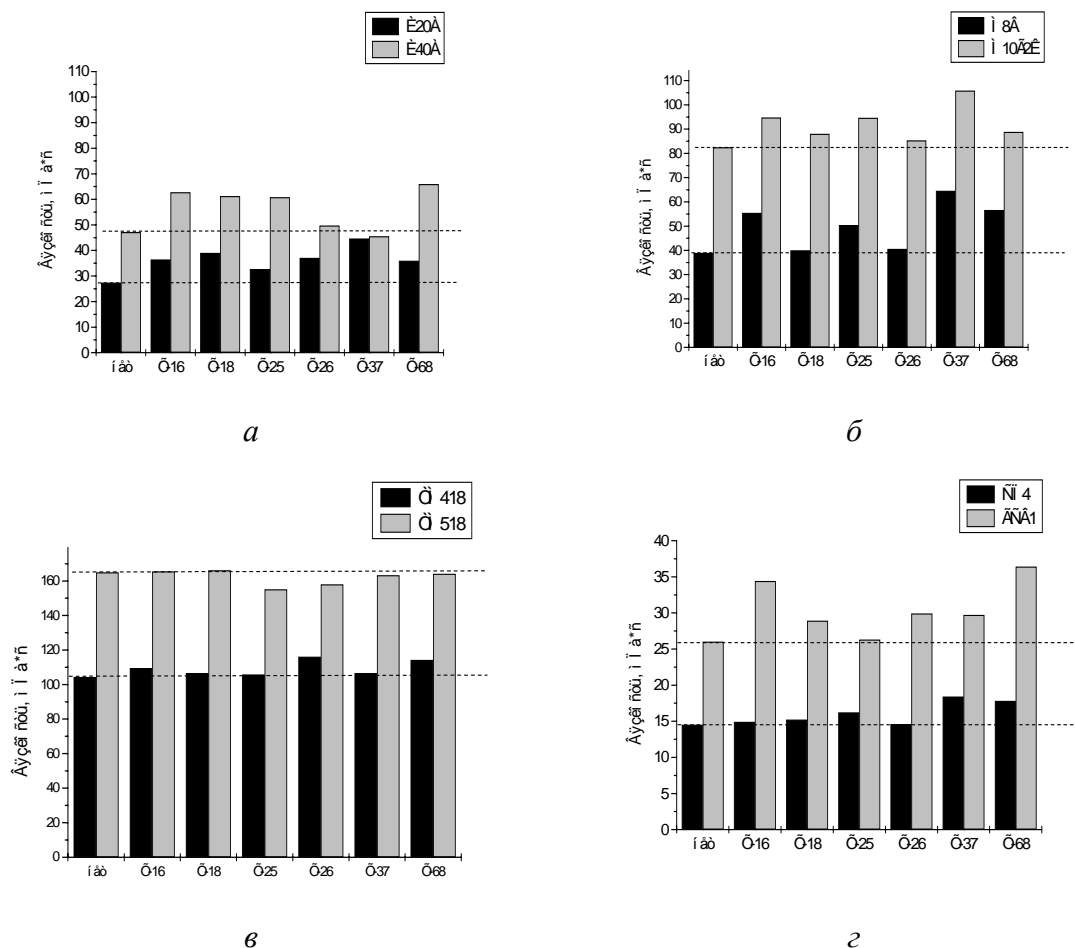


Рис. 3. Влияние вида присадки на свойства смазочных масел при температуре 40 °С и скорости сдвига 100 с⁻¹:

а – индустриальные, б – моторные; в – трансмиссионные, г – режущие

Присадки с большим молекулярным весом, как правило, более сильно увеличивают вязкость по сравнению с присадками меньшего веса.

Анализ влияния присадок на зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига (рис. 4) показывает, что при введении присадки характер течения также существенно не изменяется. Отмечается незначительное увеличение степени псевдопластичности, что подтверждается данными литературы [2].

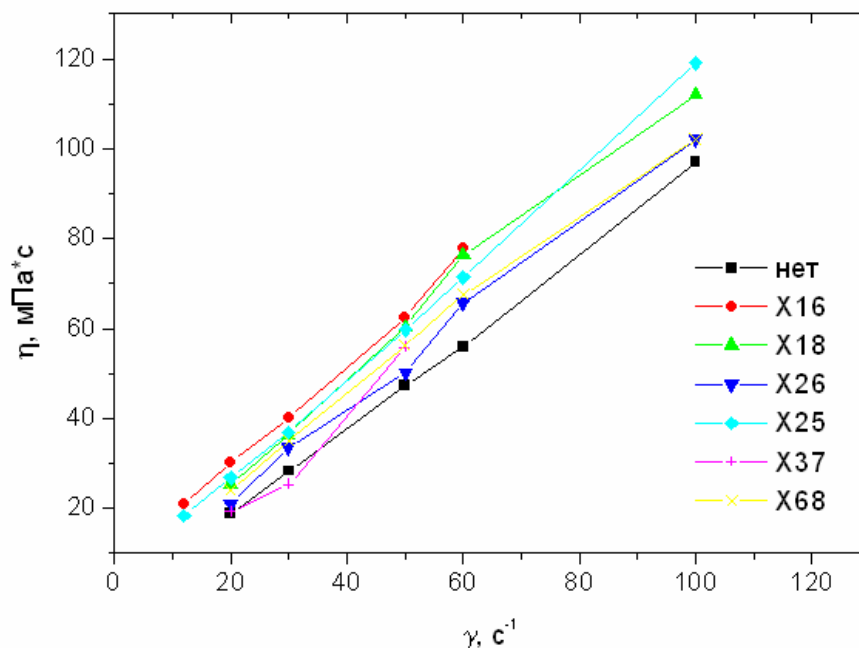


Рис. 4. Влияние присадок на зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в масле И-40А при температуре 40 °С

Выводы

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. Поэтому их применение в качестве трибологических присадок является проблематичным.

В тоже время присадки других холестериков – X-16, X-18 и X-25 являются полностью совместимыми с базовыми маслами, что подтверждает их перспективу для успешного применения в составе смазочных материалов на нефтяной основе.

Введение присадок в маловязкие промышленные и режущие масла незначительно на величину 10 % увеличивает вязкость, не меняя характер реологии жидкости. Для более вязких трансмиссионных масел влияние присадок незначительное.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования и науки Российской Федерации (грант РНП.2.2.1.1.7280).



Список литературы

1. Справочник по триботехнике / Под общ. ред. М. Хебды и 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. Школьникова.* М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. 596 с.
5. *Demus D., Demus H., Zschke H.* Flussige Kristalle in Tabellen. Leipzig. VEB Deut. Sch. Verlag, 1974. 356 с.

Поступила в редакцию 17.06.2008 г.