

УДК 620.178.162.43+621.892.84+532.783

В. В. Терентьев, О. Б. Аكوпова¹, И. А. Телегин

**ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ НА ОСНОВЕ ВАЛЕРИАНОВОЙ
И ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК**

Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д. К. Беляева,
ул. Советская, 45, 153012 Иваново, Россия. E-mail: vladim-terent@yandex.ru,
E-mail: telegin.igor1989@yandex.ru

¹НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: akopov@dsn.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по определению трибологических характеристик элементов пары трения в присутствии смазочных материалов на литиевой основе, включающих карбоксилаты меди различной структуры. Установлено, что введение карбоксилатов меди на основе валериановой и изовалериановой кислот в литиевые смазки позволяет снизить коэффициент трения в 2,7–5,11 раза, а износ элементов пары трения в 1,35–2,11 раза. Обнаружено, что карбоксилаты меди с углеводородными радикалами, находящимися в вытянутой транс-конформации, являются более эффективными антифрикционными и противоизносными присадками к пластичным смазкам на литиевой основе, чем карбоксилаты с разветвленной структурой молекулы. Полученные данные позволяют в дальнейшем моделировать и синтезировать более эффективные антифрикционные и противоизносные присадки на основе карбоксилатов меди.

Ключевые слова: трибология, карбоксилаты меди, валерат меди, изовалерат меди, коэффициент трения, износ, смазка, жидкие кристаллы.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.100

V. V. Terentyev, O. B. Akopova¹, I. A. Telegin

**INFLUENCE OF VALERIC AND ISOVALERIC ACIDS COPPER CARBOXYLATES
ON TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF PLASTIC GREASINGS**

Ivanovo State Agricultural Academy named after D. K. Belyaev,
45 Soviet St., Ivanovo, 153012, Russia. E-mail: vladim-terent@yandex.ru;
E-mail: telegin.igor1989@yandex.ru

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: akopov@dsn.ru

Experimental results on tribological characteristics of the friction elements in the presence of lithium-based lubricants including copper carboxylates of various structures are presented. It is established that introducing of the studied copper carboxylates into lithium grease reduces the friction coefficient by 2,7–5,11 times, and the wear of friction elements by 1,35–2,11 times. It is found that the copper carboxylates in which hydrocarbon radicals are elongated in trans-conformation used as antifriction and anti-wear additives to lithium based greases are more effective than carboxylates with branched structure. The data obtained will allow to simulate and synthesize more effective anti-friction and anti-wear additives based on copper carboxylates.

Key words: tribology, copper carboxylates, copper valerate, copper isovalerate, friction coefficient, wear, lubricant, liquid crystals.

Введение

Применение жидких кристаллов в трибологии является одним из перспективных направлений улучшения свойств серийных смазочных материалов. Многочисленные публикации результатов исследований различных ученых свидетельствуют об эффективности применения жидкокристаллических соединений как в качестве самостоятельных смазочных материалов, так и в качестве присадок к различным маслам и пластичным смазкам [1–5]. Исследования, проведенные ранее авторами [6–9], доказывают эффективность применения в качестве антифрикционных и противоизносных присадок к пластичным смазкам жидкокристаллических соединений (ЖК) из класса дискотических мезогенов – карбоксилатов меди (КМ). При этом

отмечено [8], что одним из перспективных ЖК-соединений, позволяющих значительно улучшать трибологические характеристики солидолов и литолов, является валерат меди. Строение молекулы валерата меди в виде модели, построенной и оптимизированной с помощью программы *HyperChem* методом молекулярной механики, приведено на рис. 1.

Как показали ранее проведенные исследования [6], введение валерата меди в литол-24 позволяет значительно улучшить противоизносные характеристики последнего. Перспективность использования КМ в качестве эффективных трибологических присадок и возможность изменения условий синтеза позволяет обосновывать, моделировать и получать новые трибологически эффективные соединения класса дискотических мезогенов.

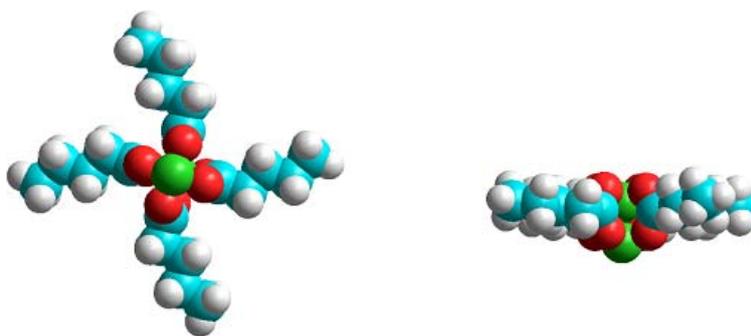


Рис. 1. Строение молекулы валерата меди, $E_{\text{опт.}} = 195,19$ ккал/моль

Эксперимент

Изменив условия синтеза валерата меди, авторы получили изовалерат меди. Синтез осуществлялся по методике [6]. Исследования, проведенные коллективом авторов [10], указывают на то, что изовалерат может формировать мезофазу.

Для данного соединения в процессе моделирования и оптимизации модели с использованием программы *HyperChem*, MM^+ , а также расчета молекулярных параметров была построена оптимизированная модель, которая представлена на рис. 2.

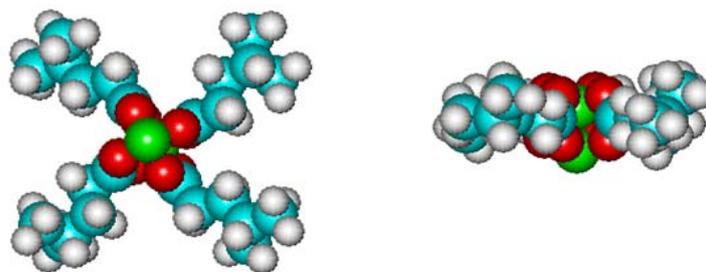


Рис. 2. Оптимизированная модель молекулы изовалерата меди, $E_{\text{опт.}} = 205,106$ ккал/моль

Как следует из рисунка 4, введение как валерата, так и изовалерата меди в литол-24 приводит к значительному снижению коэффициента трения. Так, по сравнению с чистым литолом максимальное снижение составило: для валерата меди в 5,11 раза, для изовалерата меди в 2,7 раза, что позволяет их рекомендовать в определенном процентном содержании в качестве антифрикционных присадок. При этом характерно, что максимальное снижение коэффициента трения

наблюдается при 10 мас. % содержании исследованных присадок в базовой смазке.

Ранее проведенные исследования указывают на эффективность применения металлмезогенных соединений в качестве противоизносных присадок, вследствие чего были изучены и противоизносные характеристики валератов меди (рис. 5, 6). Результаты определения износа неподвижного образца (шара) представлены на рис. 5, а подвижного образца (ролика) приведены на рис. 6.

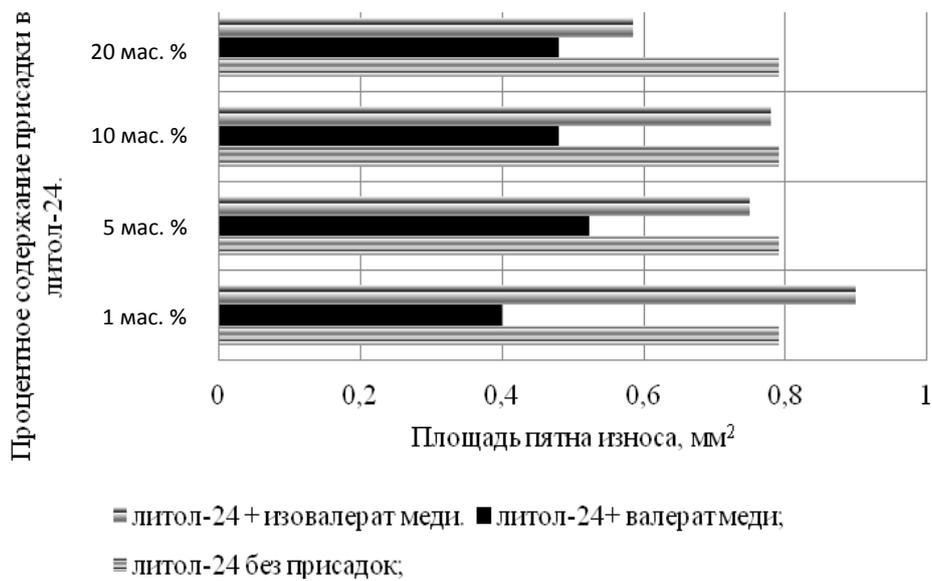


Рис. 5. Результаты определения износа шара

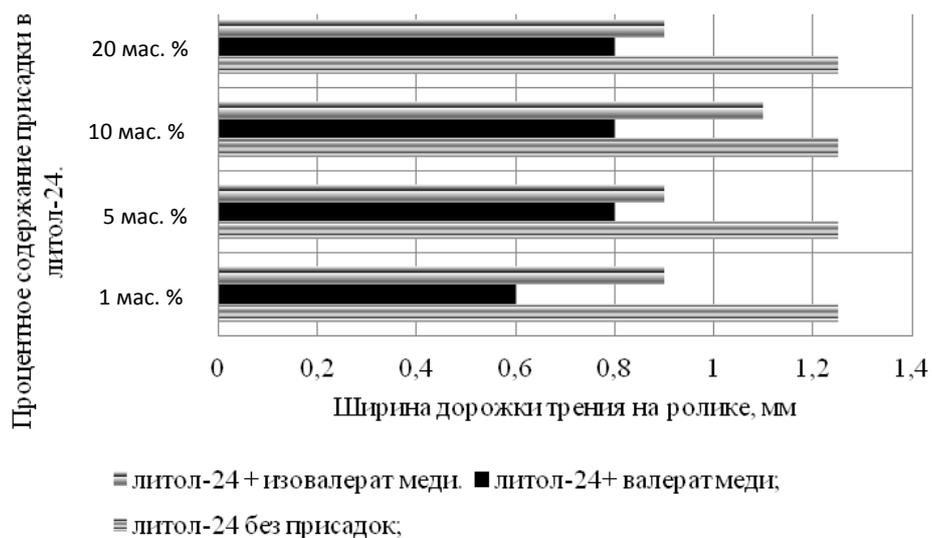


Рис. 6. Результаты определения износа ролика

Анализируя представленные зависимости (рис. 3–6), можно отметить, что введение карбоксилатов меди на основе валериановой и изовалериановой кислот улучшает противоизносные характеристики литола. При этом также существует определенное процентное содержание присадки в базовой смазке, при котором улучшение противоизносных свойств максимальное. Для валерата меди это 1 мас. %, для изовалерата меди – 20 %. Снижение износа элементов пары трения для данных концентраций по сравнению с чистым литолом составляет: для валерата в 2 раза, для изовалерата в 1,35 раза.

Сравнивая эффекты от введения присадок валерата или изовалерата меди в литол-24, мы обнаружили, что валерат меди является более эффективной антифрикционной и противоизносной присадкой для данного базового смазочного материала, чем его изомерный аналог изовалерат меди.

Заключение

Установлено, что введение как валерата, так и изовалерата меди в литол-24 позволяет улучшать его антифрикционные и противоизносные свойства.

Коэффициент трения снижается в 2,7 раза для изовалерата меди и в 5,11 раза – для валерата меди. Износ подвижного образца снижается в 2,11 раза для валерата меди и в 1,38 раза – для изовалерата меди. Износ неподвижного образца снижается в 2 раза для валерата меди и в 1,35 раза для изовалерата меди.

На основании проведенных исследований установлено, что мезогенные карбоксилаты меди, у которых углеводородные радикалы находятся в вытянутой *транс*-конформации, являются более эффективными антифрикционными и противоизносными присадками к пластичным смазкам на литиевой основе, чем те карбоксилаты, которые имеют разветвленную структуру периферии молекулы.

Найдены наиболее эффективные концентрации исследованных присадок в литоле: для валерата меди – 1 мас. %, для изовалерата – 20 мас. %, соответственно.

Перспективным является поиск еще более эффективных дискотических мезогенных присадок на основе карбоксилатов металлов различной молекулярной структуры, содержащих, например,

атомы азота, оксадиазольные или тетразольные фрагменты.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Минобрнауки РФ (проектная часть) № 4.106.2014К.

Список литературы / References

1. Ермаков С. Ф. Трибофизика жидких кристаллов. Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2008. 232 с. [Ermakov S.F. Tribophysical liquid crystals. Gomel: Institute of the NAS of Belarus, 2008, 232 p. (in Russian)].
2. Аكوпова О. Б. Влияние молекулярного и надмолекулярного строения дискотически 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. *Uspehi v izuchenii jidkokristallicheskih materialov = Advances in the study of liquid crystal materials*. Ed. by N. V. Usol'tseva. Ivanovo: Ivanovo State University, 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. *Phizika, himiya i mehanika tribosistem = Physics, chemistry and mechanics tribosystems*. 2011, 10, 14–23 (in Russ.)].
4. Попова М. Н., Жарова М. А., Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Богданов В. С. Реологические и триботехнические свойства индустриального масла с мезогенными присадками и углеродными нанотрубками // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 1. С. 52–61 [Popova M.N., Zharova M.A., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Bogdanov V.S. Rheological and tribological properties industrial oils with mesogenic additives and carbon nanotubes. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2014, 14 (1), 52–61 (in Russ.)].
5. Терентьев В. В., Лапшин В. Б., Субботин К. В., Богданов В. С. Повышение ресурса узлов трения почвообрабатывающей техники // *Научное обозрение*. 2011. № 6. С. 27–31 [Terentyev V.V., Lapshin V.B., Subbotin K.V., Bogdanov V.S. Increase of a resource of knots of a friction of technics for soil processing. *Nauchnoe obozrenie = Scientific review. Russ. J.* 2011, 6, 27–31 (in Russ.)].
6. Аكوпова О. Б., Лапшин В. Б., Терентьев В. В., Богданов В. С. Карбоксилаты меди. Моделирование, синтез, мезоморфизм и трибологические свойства // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 2.

- C. 20–28 [Akopova O.B., Lapshin V.B., Terent'yev V.V., Bogdanov V.S. Copper carboxylates. Simulation, synthesis, mesomorphism and tribological properties. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, 2, 20–28 (in Russ.)].
7. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Телегин И. А., Боброва Н. В. Повышение надежности сельскохозяйственной техники за счет использования пластичных смазочных материалов с мезогенными присадками-карбоксилатами меди // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 4. С. 97–102 [Terentyev V.V., Akopova O.B., Telegin I.A., Bobrova N.V. Increasing reliability of agricultural machinery by using plastic lubricant additives with mesogenic-copper carboxylates. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, 14 (4), 97–102 (in Russ.)].
8. 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., Bausov 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. *Izvestiya Samarskoy GSKhA = Bulletin Samara State Agricultural Academy. Russ. J.* 2014, 3, 53–56 (in Russ.)].
9. Аكوпова О. Б. Закономерности связи молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма : дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2009. 502 с. [Akopova O. B. Legitimacies of the molecular structure of discotic compounds with the manifestation of thermotropic mesomorphism. Doctoral Thesis (Chem.). Ivanovo, 2008, 502 p. (in Russ.)].
10. Мирная Т. А., Токменко И. И., Яремчук Г. Г., Пономаренко А. А. Синтез, строение и некоторые свойства изовалератов 3d-переходных металлов // *Украинский химический журн.* 2009. Т. 75, № 1. С. 16–19 [Mirnaya T.A., Tomenko I.I., Yaremchuk G.G., Ponomarenko A.A. Synthesis, structure and some properties of isovalerate 3d-transition metals. *Ukrainskiy himicheskij zhurnal = Ukrainian chemical journal.* 2009, 75 (1), 16–19 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 6.12.2015 г.
Received 6 December, 2015