

А.П. Ващишина¹, С.П. Ващишин²
^{1,2}ФГБОУ ВО Брянский государственный технический университет,
^{1,2}Брянск, Россия, vashhi.anya@yandex.ru

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УЗЛАХ ТРЕНИЯ

Аннотация

В работе рассматриваются основные компоненты пластичных смазочных материалов – виды загустителей, характеристики ионных жидкостей и их свойства, противоизносные присадки. Проведен анализ исходных компонентов при выборе сырья и для изготовления смеси при производстве пластичных смазок. Предложено изменение соотношения загустителя и присадок в пластичной смазке при реализации технологического процесса.

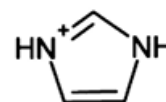
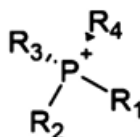
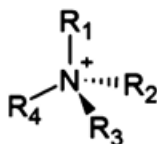
Ключевые слова: пластичные смазочные материалы, технология изготовления, присадки, загуститель.

Введение

Основным компонентом пластичных смазок являются базовые масла на минеральной и синтетической основе, прошедшие процесс очистки растворителями от парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Синтетические масла имеют более высокую стоимость в сравнении с минеральными, из-за специально направленного синтеза с использованием катализаторов. Важным свойством, определяющим трибологические характеристики пластичных смазочных материалов, является вязкость.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) классифицируются на ионогенные и неионогенные в зависимости от природы их гидрофильной группы. Ионогенные ПАВ имеют диссоциирующие группы, которые способны формировать заряженные ионы в водной среде, а также обладают выраженными электростатическими свойствами, что делает их чувствительными к изменениям pH среды и ионной силы. Неионогенные ПАВ не образуют ионов в растворе. Основной механизм их растворимости и активности обусловлен дипольно-дипольными и водородными связями, что обеспечивает стабильность к изменению параметров среды и меньшую критическую концентрацию мицеллообразования [1]. Ионогенные ПАВ формируют плотные и направленные граничные слои при трении, в то время, как неионогенные обеспечивают гибкие и устойчивые покрытия [2].

Катионы ионных жидкостей основаны на аммонии (рис.1 а), фосфонии (рис.1 б), имидазолии (рис.1 в), но также существует большее разнообразие анионов (рис.1 г–е), как органических, так и неорганических, как показано на рис.1.



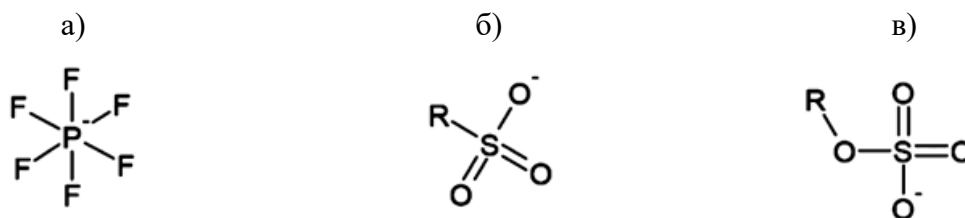


Рисунок 1 – Катионы и анионы ионных жидкостей: а–катион аммония; б–катион фосфония; в–имидозолий; г–фосфат; д–сульфонат; е–сульфат.

Анализ свойств присадок и ионных жидкостей (ИЖ) показал фундаментальные различия их свойств, таких как химическая природа, функциональные и трибологические свойства. ИЖ представляют собой термостойкие соли, обладающие высокой химической инертностью, стабильностью и возможностью формирования самоорганизующихся граничных слоёв, способных существенно снизить коэффициент трения и износ контактирующих поверхностей. В таблице 1 представлено сравнительное описание характеристик присадок и ионных жидкостей.

Таблица 1 – Сравнение свойств ионных жидкостей и традиционных присадок к смазкам

Свойства	Присадки	Ионные жидкости
Химическая природа	Нейтральные молекулы	Ионы (катион + анион)
Температурная стабильность	До 200–250 °С	До 400 °С
Функциональность	Ограничена (1–2 функции)	Многофункциональные
Поведение на поверхности	Ограниченная адсорбция	Формируют устойчивые слои
Концентрация в смазке	0,5–5 %	До 10–20 % и выше

При выборе ИЖ необходимо учитывать их взаимодействие с водой и формирование адсорбционного слоя. Наиболее перспективно использование структур, обладающих полиморфизмом, зависящим от температуры. При низких температурах углеводородные цепи образуют прямые структуры, а при повышении цепочки формируют гибкие молекулярные слои. Таким образом, процесс нагревания и охлаждения поможет оценить стабильность ИЖ. Для определения вязкости смеси используется формула [3]:

$$\nu_{\text{смеси}} = \exp(\exp(\chi_{\text{масла}} \ln(\ln(\nu_{\text{масла}} + 0.8)) + \chi_{\text{ИЖ}} \ln(\ln \nu_{\text{ИЖ}} + 0.8)))) - 0.8 \quad (1)$$

где ν – кинематическая вязкость в сантистоксах, а $\chi_{\text{масла}}$ и $\chi_{\text{ИЖ}}$ – массовые доли масла и ИЖ в смеси.

Был проведен анализ сравнения коэффициента трения исследованных ранее присадок и ИЖ (рис.1). При добавлении ИЖ в базовое масло, коэффициент трения значительно уменьшается и составляет 0,04–0,05, что говорит о способности ИЖ образовывать прочные граничные слои и выраженными антифрикционным действием.

Важными свойствами смазочных материалов является их вязкость. Были проанализированы соединения пластичных смазок и присадками MoS_2 , графита, и Пума с сульфоприсадкой, а также ионные жидкости (рис.2). Исходя из рисунка 2, видно что смазочный материал с MoS_2 и графитом характеризуются наиболее высокой вязкостью, соединения с ИЖ показывают значение вязкости 10–18 Па·с, что обеспечивает им наибольшую стабильность в условиях высокоскоростного

трения и тонкоплёночной смазки. Особенно низкую вязкость показали ИЖ с протонными аммониевыми ионами, что коррелирует с их способностью к водородному связыванию и высокой подвижностью ионных компонентов.

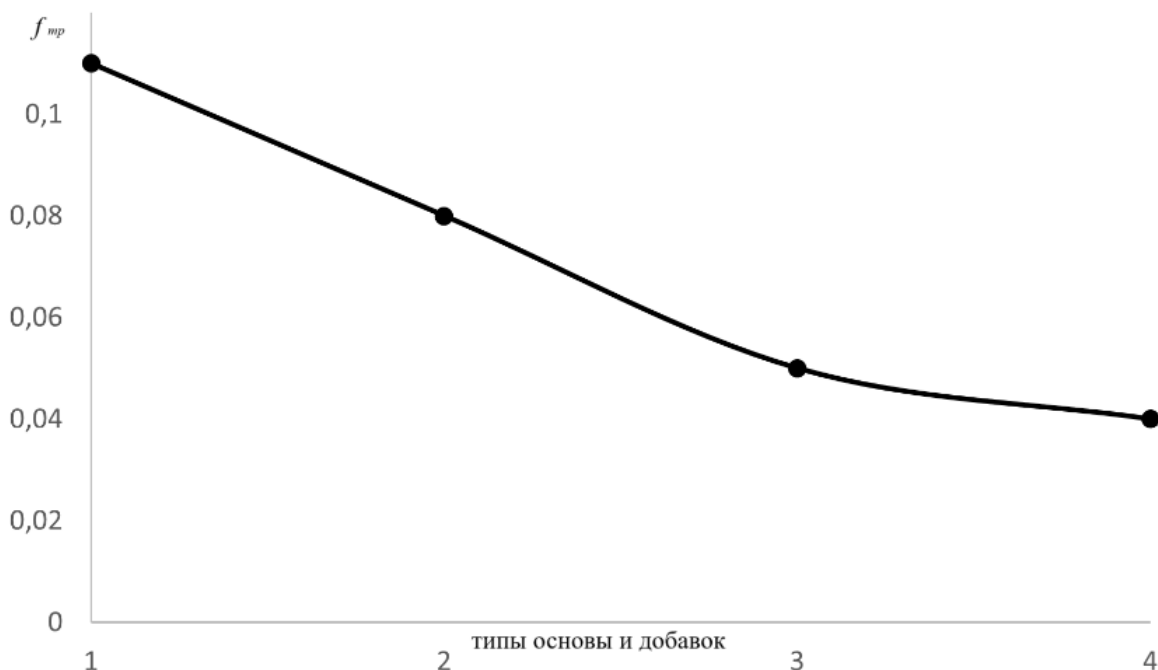


Рисунок 2—Сравнение коэффициентов трения смазочных материалов с различными модифицирующими компонентами: 1—базовое масло; 2—базовое масло+присадки; 3—минеральная основа+ИЖ; 4—синтетическая основа+ИЖ

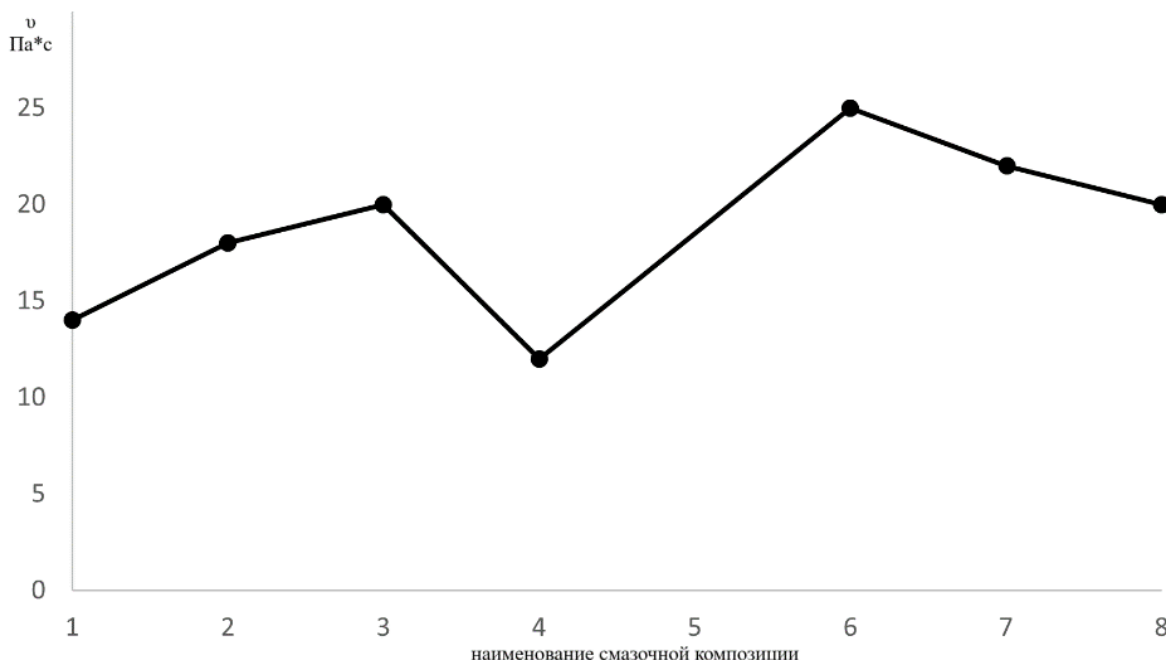


Рисунок 3 – Изменение вязкости смазочных материалов в зависимости от типа модифицирующего компонента: 1—Фосфоний; 2—Аммоний; 3—Фосфинат; 4—Карбоксилат; 5—модификатор MoS_2 ; 6—графит; 7—Пума+сульфо-присадка [4]

При изготовлении пластичных смазочных материалов применяется сложная химико-технологическая операция, состоящая из термической обработки базового масла, диспергирования загустителя, введения присадок. Рассмотрим основные этапы процесса на примере присадок и ИЖ. Процесс изготовления пластичных

смазочных материалов включает в себя загрузку базового масла в реактор-смеситель при 120–160 °С, в зависимости от типа базового масла и требуемой степени дисперсии загустителя. Введение загустителя, в основном представленного литиевым мылом, осуществляется при постоянном перемешивании при заданной температуре, затем полученная смесь охлаждается для образования смазочной матрицы. При температуре 80–100 °С добавляются присадки в определенной последовательности и с учетом совместимости компонентов [4]. Технология изготовления смазок с ионными жидкостями отличается спецификой совместимости фаз и необходимостью обеспечения **молекулярной дисперсии ИЖ** в базовом масле. Предпочтение при изготовлении отдается синтетической базе, имеющей низкую полярность, обеспечивающую стабильность ИЖ в масле. Температура ввода не превышает 80 °С. Перемешивание ИЖ и масла осуществляется с применением ультразвукового диспергирования для формирования упорядоченного межфазного слоя. Стабилизация смазочной композиции проводится при 50 °С и сопровождается определенным временем выдержки, обеспечивающей завершение физико-химических взаимодействий между ИЖ и матрицей смазки. Ключевым отличием способа изготовления смазочных композиций с присадками и ИЖ является различный температурный режим, схема перемешивания и различные концентрации ИЖ. Необходимо отметить, что при изготовлении смазочных материалов с ИЖ, обладающих явными преимуществами, их применение ограничивается рядом технологических и химических факторов. ИЖ имеют различную совместимость с исходным базовым маслом, что объясняется их полярностью и наличием определенных катионов (табл.2) [5].

Таблица 2 – Степень совместимости различных типов ионных жидкостей и традиционных присадок с базовыми маслами (0 — несовместимы, 0,5 — частично совместимы, 1 — полностью совместимы)

Модификатор трения	Минеральное масло	Синтетическое масло	Сложные эфиры	Полиалкиленгликоли
Имидазолиевые ИЖ	0,5	1	1	0,5
Фторсодержащие ИЖ	0	1	1	0,5
Карбоксилатные ИЖ	0	0,5	1	1
MoS ₂	1	0,5	0,5	0,5
Сульфонол	1	1	0,5	0,5
Графит	1	0,5	0,5	0,5

Наличие определенных ионов, а именно [BF₄]⁻ и [PF₆]⁻, приводит к активной коррозии из-за образования HF при контакте с влагой. Поэтому особое применение нашли ИЖ без галогенсодержащих компонентов (карбоксилаты, фосфонаты). Из-за низкой летучести ИЖ склонны к **перераспределению неоднородных частиц смеси вследствие различной полярности с загустителями. Поэтому при совместимости с ИЖ используют** органогели на основе кремниевых и полиуретановых матриц, а также полиэтилен низкого давления [6].

Закключение.

Использование ионных жидкостей обеспечивает снижение коэффициента трения и улучшение защитных свойств в условиях трения и износа. Реологические и трибологические свойства ИЖ зависят от химической структуры. Длинный

углеродный и разветвленный скелет обеспечивает высокую вязкость смазочных композиций. Анализ показал, что совместимость базового масла, присадок, ИЖ и загустителей значительно варьируется и определяется

термодинамической совместимостью и стабильностью ионных систем. Традиционные присадки, проанализированные в работе, показывают высокую совместимость с минеральной базой, но значительно уступают по функциональным свойствам ИЖ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaramillo P., Schlenoff J.B. Adsorption and desorption behavior of ionic and nonionic surfactants // *Soft Matter*. –2016. –Vol. 12. –P. 7848–7854. DOI: 10.1039/C6SM01878E.
2. Bai X., Zhang G., Wang Z. Synergy of lithium salt and non-ionic surfactant for significantly improved tribological properties // *Tribology International*. –2016. –Vol. 103. –P. 459–468. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.07.040.
3. Carnes K. The Ten Great Events in Tribology History // *Tribol. Lubr. Technol.* –2005. –P. 61,38–39.
4. M. G. Shalygin, I. A. Buyanovsky, V. D. Samusenko, A. P. Vashchishina Tribological Properties of a Semi-Liquid Lubricant with Surfactant Additives // *Journal of Friction and Wear*. – 2023. – Vol. 44, No. 5. – P. 279-285. – DOI 10.3103/S1068366623050094.
5. Zhou, F., Liang, Y., & Liu, W. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. // *Chemical Society reviews*. –2009. –№38(9). –P.2590–2599. <https://doi.org/10.1039/b817899m>
6. Texter J. Ionic Liquids and Polymeric Ionic Liquids as Stimuli-Responsive Functional Materials. // *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*. –2015. –P.103–134. doi:10.1007/978-3-662-44903-5_5

A.P. Vashchishina¹, S.P. Vashchishin²
^{1,2} Bryansk State Technical University,
^{1,2}Bryansk, Russia, vashhi.anya@yandex.ru

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF IONOGENIC AND NONIONOGENIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES OF LUBRICANTS IN FRICTION UNITS

Abstract

The paper examines the main components of plastic lubricants - types of thickeners, characteristics of ionic liquids and their properties, antiwear additives. The analysis of the initial components when choosing raw materials and for the manufacture of a mixture in the production of plastic lubricants is carried out. A change in the ratio of thickener and additives in plastic lubricant during the implementation of the technological process is proposed.

Keywords: plastic lubricants, manufacturing technology, additives, thickener.