

Кириян С.В., Алтоиз Б.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физики твердого тела*

Влияние примеси воды на вязкость микронных прослоек синтетических масел на основе полиальфаолефинов и полигликоля

Примесь воды в синтетических маслах на основе полигликоля и полиальфаолефинов по-разному сказывается на реологии их микронных прослоек между стальными подложками. В таких прослойках вязкость заводских масел отличается от вязкости, указываемой в их паспортных данных, и зависит от скорости сдвиговой деформации. Это объясняется структурированностью масляных прослоек – наличием в них ориентированных приповерхностных полимолекулярных слоев, определяющих противоизносные свойства смазки в режимах смешанного трения. При добавлении воды (до $C_{об} \sim 1\%$) вязкость прослоек понижается, что связывается с разрушением таких слоев в них. Для лиофобного масла на основе полиальфаолефинов дальнейшее повышение концентрации воды понижает его вязкость, что может привести к резкому возрастанию износа трибоузла. Для масла на основе полигликоля такое повышение (до $C_{об} \sim 10\%$) приводит к образованию стойких эмульсий, вязкость которых не зависит от концентрации воды, не нарушая его нормальный эксплуатационный режим.

Содержание воды в маслах – один из основных их браковочных показателей, является важным фактором, существенно уменьшающим срок эксплуатации узлов трения [1 – 4]. Производители масел устанавливают строгие нормы максимально допустимой концентрации воды в них, однако, в зависимости от условий эксплуатации, эти нормы существенно отличаются. Так, в моторных маслах максимально допустимая концентрация содержания воды $C_{об} < 1\%$. Ее наличие значительно влияет на антифрикционные свойства масел, ускоряя процесс окисления, вызывает гидролиз гидролитически неустойчивых компонентов масла, в частности, присадок – солей металлов [5]. При взаимодействии масел с водой образуются неустойчивые смеси, опасность появления которых заключается в вымывании присадок и уменьшении вязкости за счет повышения температуры в зоне контакта, что может привести к продавливанию масляной пленки, катастрофическому износу трущихся деталей механизма и выходу его из строя. К таким маслам относятся, в частности, синтетические на основе полиальфаолефинов.

Однако существует и группа масел, вода в которых является неотъемлемым элементом [5]. Такие масла, помимо своего основного функционального назначения – предотвращения контакта трущихся деталей, еще служат и для теплоотвода из зоны взаимодействия. Обеспечение стойкости таких смесей происходит за счет ввода в масла эмульгаторов (соли жирных и нафтеновых кислот), в результате чего возникают устойчивые обратные эмульсии (в/м), стабилизированные мылами с поливалентным катионом – на поверхности капелек воды протекает адсорбция полярных концов длинных и гибких углеводородных

участков молекул мыл [6]. Такие дисперсные системы агрегативно устойчивы, т.к. капельки оказываются изолированными одна от другой, и при механическом перемешивании равномерно распределяются в воде, образуя стабильную эмульсию, в ряде случаев с повышенной, по отношению к компонентам системы, вязкостью [7]. Примером таких масел являются высоко гигроскопичные синтетические масла на основе полигликолей, широко применяющиеся в разных отраслях промышленности (СОЖ, для смазки подшипников, насосов, в циркуляционных системах смазки компрессоров). В системах смазки двигателей применение масел на основе полигликоля, однако, недопустимо ввиду высокой коррозионной активности в присутствии продуктов сгорания топлива.

Изменяется с попаданием в смазочную жидкость воды и такое важнейшее эксплуатационное свойство масел как их вязкость [8]. Нормальный режим узлов трения возможен лишь в определенной области как температуры, так и вязкости (существенно зависимой от температуры) смазки. Поэтому рабочие параметры масла – вязкость и индекс вязкости – его обязательные паспортные данные. Естественно, что эти параметры характеризуют заводское масло только лишь до максимально допустимых посторонних примесей в нем, в частности, концентрации воды. Нормы ее допуска определяются производителями после установления степени влияния воды на эти параметры. Однако, как вязкость масла и индекс вязкости, так и установленное влияние на них примесей (и воды, в частности) действительны лишь для работы трибоузла в режиме жидкостного трения, когда трущиеся поверхности полностью разделены слоем масла толщиной $D > 1 \div 2$ мкм. В режимах смешанной смазки, когда толщина масляных прослоек незначительна ($\sim 0.1 \div 1$ мкм), вязкость и ее индекс отличаются от паспортных данных, полученных для «объемного» масла, свойства которого не изменены влиянием поверхностей, ее ограничивающих: в малом объеме жидкость, в результате действия стенок, изменяет свои физические свойства. Способность таких тонких масляных прослоек к структурированию и обуславливает необходимую антифрикционность поверхностей трения [9].

Структура в пленке изотропной жидкости может проявиться, в частности, вследствие наличия на ограничивающих ее подложках структурно измененных пристенных эпипетропно-жидкокристаллических (ЭЖК) слоев [10]. В ряде работ [9, 11, 12] была установлена взаимосвязь таких слоев со смазочной способностью и было показано, что последняя определяется не только присадками, вводимыми в масла для улучшения их эксплуатационных свойств [13], но и легированием ПАВ, способствующими организации ЭЖК в прослойках. Присадки ПАВ и соответствующая подготовка твердых подложек триады трения влияют и на тип ориентации (гомеотропный или планарный) молекул ЭЖК слоя [11].

Впоследствии была установлена [14, 15] прямая взаимосвязь между структурной упорядоченностью прослойки с ЭЖК слоями и ее вязкостью – появление ЭЖК слоев приводит к отличию эффективной вязкости такой неоднородной прослойки от вязкости масла в «объеме». Так, гомеотропная ориентация молекул ЭЖК слоя в прослойке повышает (и тем значительней, чем тоньше прослойка и, соответственно, выше доля ЭЖК в ней) ее вязкость, а планарная, напротив, понижает. Иная температурная зависимость вязкости структуриро-

ванных слоев определяет индекс вязкости прослойки, отличающийся от указанного для эксплуатации масла в его паспорте. Структурированность прослойки приводит и к неньютоновскому характеру ее течения – нехарактерной для масла в «объеме» зависимости вязкости от скорости сдвиговой деформации.

Поэтому измерение такого чувствительного к толщине прослойки, ее течению и температуре свойства масла как вязкость и установление влияния на нее этих и иных факторов (содержание механических примесей, воды, добавки серы и фосфора, прогрева и материала подложки) именно в тонких прослойках, «работающих» в реальных условиях эксплуатации, безусловно, актуально в прикладном отношении. Теоретическое значение таких исследований состоит в возможности использования результатов измерений структурно чувствительной вязкости прослойки с ЭЖК слоями для установления структурных особенностей последних, влияния на них тех же и др. факторов, уточнения представлений о природе и организации ЭЖК состояния.

С использованием метода [16] – измерения оптической анизотропии в тонких прослойках жидкости, С.А. Ханмамедовым с сотрудниками установлено, что вода отрицательно сказывается на ориентационной упорядоченности и толщине пристенных структурированных слоев минеральных масел. Однако существенным недостатком этих опытов было то, что они проводились в сравнительно толстых ($D \gtrsim 15$ мкм) прослойках и при отсутствии течения в них. Реальные же узлы трения работают в различных режимах смазки (в том числе и смешанном, при $D \lesssim 1$ мкм), при нормальных и тангенциальных напряжениях в прослойке (за счет сдвиговых деформаций, обусловленных перемещением трущихся поверхностей относительно друг друга).

Влияние примеси воды на вязкость микронных прослоек смазочных синтетических масел в работе исследовалось установлением реологических кривых – зависимости «эффективной» вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ [15] таких прослоек от скорости сдвиговой деформации в них при разной объемной концентрации $C_{\text{об}}$ % воды, добавляемой в препарат. Измерения вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ прослоек (толщиной $D = 1.5 \div 50$ мкм) и установление ее зависимости от скорости сдвигового течения γ , с^{-1} проводилось ротационным вискозиметром по методике, описанной в [15]. Динамическую триаду трения моделировала прослойка масла в ротационной паре стальных коаксиальных цилиндров, при вращении одного из которых в прослойке устанавливалось куэттовское течение. Значения «объемной» η_0 вязкости препаратов, структурно не измененных поверхностными силами подложки, определялись капиллярными вискозиметрами ($\emptyset \sim \text{мм}$) и в «толстых» (40 ÷ 60 мкм) прослойках ротационного вискозиметра. Отличие $\eta_{\text{эфф}}$ от его значения η_0 в «объеме» – ($\eta_{\text{эфф}}/\eta_0 \neq 1$) свидетельствовало о наличии структуры (и, соответственно ЭЖК слоев) в прослойках исследуемых жидкостей. Зависимость относительной вязкости ($\eta_{\text{эфф}}/\eta_0$) прослоек различной толщины D от скорости деформации γ использовалась для оценки реологических характеристик ЭЖК слоя.

Одним из направлений повышения эксплуатационной надежности трибосопряжений является разработка и внедрение масел на синтетической основе,

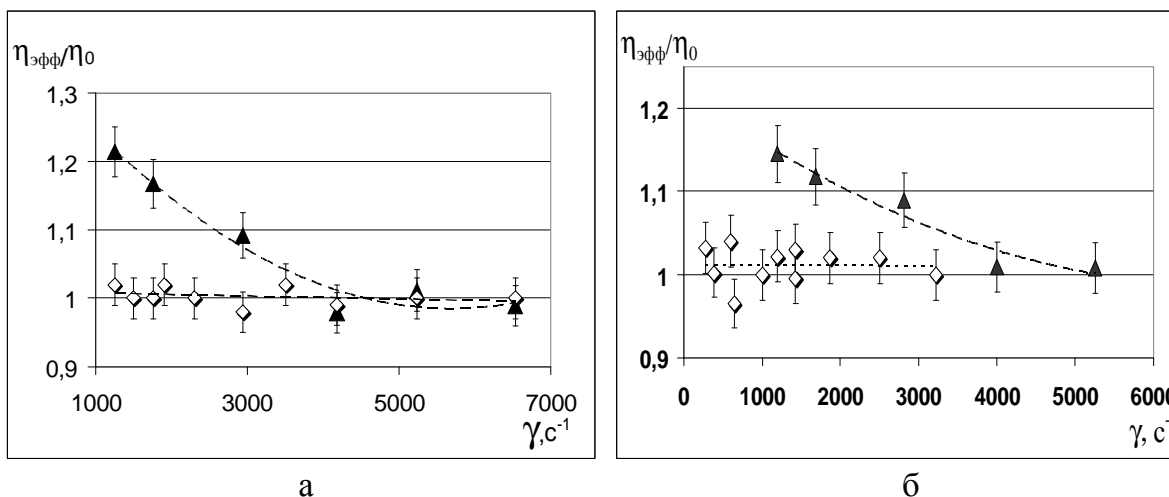


Рис.1. Зависимость относительной вязкости микронных прослоек заводских синтетических масел от приложенных скоростей деформаций:
а – масло SAE 5W40, *б* – масло BP 180.
 Толщина прослоек *D*: \blacktriangle – 1.5 мкм; \diamond – 4.5÷50 мкм. $T = 295 \div 297$ К.

обладающих лучшими, в сравнении с маслами минеральными, характеристиками. По отношению к содержанию воды в синтетических маслах, как было сказано выше, есть два типа таких масел. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны моторное синтетическое масло SAE 5W40 на основе полиальфаолефинов (PAO) и компрессорное масло BP180 на основе полигликоля.

На рис. 1 представлены реологические характеристики микронных прослоек ($D = 1.5 \pm 0.2$ мкм) таких двух заводских масел – исходных (без примеси воды).

Как следует из рис.1, вязкость тонких ($D \approx 1,5$ мкм) прослоек для масел SAE 5W40 (а) и BP 180 (б) при малых скоростях деформаций выше величины их вязкости в «объеме» η_0 ($\eta_{эфф}/\eta_0 \sim 1.2 \div 1.3$ при $\gamma \rightarrow 0$). С увеличением скорости сдвиговой деформации вязкость уменьшается и стремится к «объемному» значению ($\eta_{эфф}/\eta_0 \rightarrow 1$ при $\gamma \sim 4000 c^{-1}$).

В более «толстых» прослойках ($D = 4.5 \div 50$ мкм) такие закономерности для обоих масел отсутствовали: даже при малых скоростях сдвига ($\gamma = 50 \div 500 c^{-1}$) коэффициент вязкости соответствовал его значению в «объеме». Повышенное значение вязкости прослоек толщиной $D \approx 1.5$ мкм синтетических масел связано с наличием в них структурированных приповерхностных ЭЖК слоев с преимущественно гомеотропной ориентацией молекул. При возрастании скорости сдвиговой деформации (до $\gamma \sim 4000 c^{-1}$) вязкость прослоек уменьшается до ее «объемного» значения η_0 . Это свидетельствует о разрушении более вязких ЭЖК слоев – уменьшении их толщины и (или) упорядоченности и приближении прослойки жидкости к ее изотропному состоянию. Отсутствие таких закономерностей для прослоек толщиной $D > 5$ мкм связано с тем, что вклад тонких структурированных слоев, в силу их малой относительной доли в таких «толстых» прослойках, не оказывает заметного влияния на их реологию.

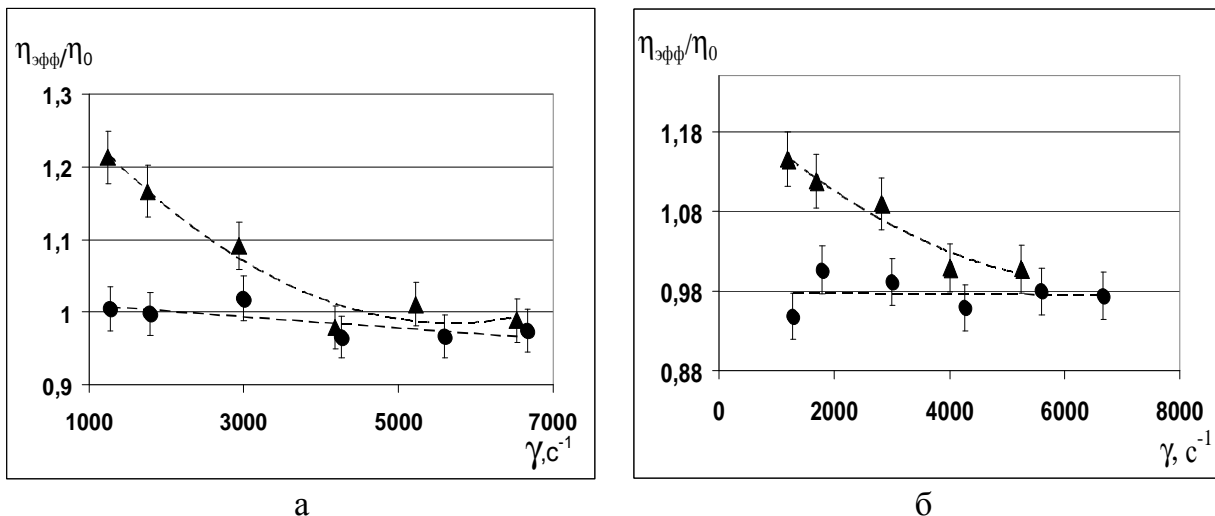


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости прослоек толщиной $D \sim 1.5$ мкм синтетических масел заводских и с добавкой воды ($\sim 1\%$) от приложенных скоростей деформаций: а – масло SAE 5W40, б – масло BP 180. \blacktriangle – $C_{\text{об}}=0\%$ (заводское); \bullet – $C_{\text{об}} \sim 1\%$. $T = 292 \div 300$ К.

Ввиду того, что наличие структурированных ЭЖК слоев было установлено в прослойках масел толщиной $D \approx 1.5$ мкм, исследование влияния концентрации воды на их свойства проводилось в прослойках именно таких толщин.

На рис.2 представлены экспериментальные реологические кривые – зависимости относительной вязкости препаратов от скорости сдвиговой деформации, характеризующие такие микронные прослойки заводских синтетических масел и с примесью воды (объемной концентрацией $C_{\text{об}} \sim 1\%$).

Как следует из рис. 2, добавление $\sim 1\%$ воды приводит к существенному изменению реологии прослоек исследуемых препаратов. Для прослойки масла с водой коэффициент относительной вязкости уже не зависит от скорости сдвиговой деформации, и вязкость прослоек соответствует ее значению в «объеме» – $\eta_{\text{эфф}}/\eta_0 \approx 1$. Такой ньютоновский характер течения жидкости с коэффициентом, соответствующим ее вязкости в «объеме», свидетельствует о разрушении структурной упорядоченности пристенных слоев и их изотропности. Деструкция структуры слоев может быть обусловлена пространственной переориентацией их молекул, следствием которой является ухудшение триботехнических характеристик масляной прослойки.

Дальнейшее увеличение концентрации воды в препаратах, однако, по-разному отразилось на реологических характеристиках микронных прослоек ($D \approx 1.5$ мкм) масел на основе PAO и полигликоля. На рис.3 представлены их зависимости вязкости от скорости деформаций для концентрации воды $C_{\text{об}} \approx 5\%$.

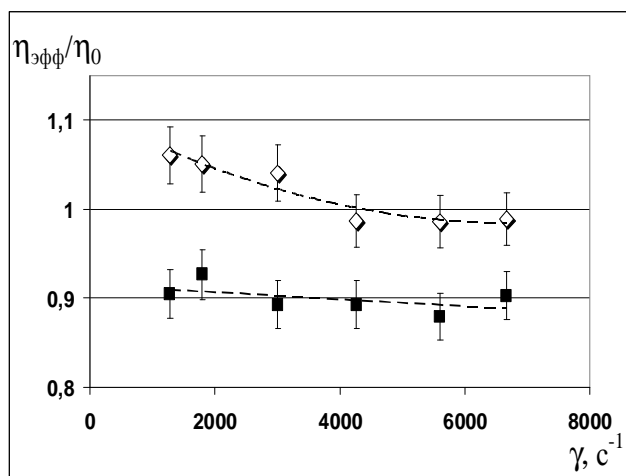


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости микронных прослоек толщиной $D \gg 1.5$ мкм синтетических масел с добавкой воды ($C_{об} \gg 5\%$) от приложенных скоростей деформаций: \diamond - масло BP 180; \blacksquare - масло SAE 5W40. $T = 292 \div 300$ K.

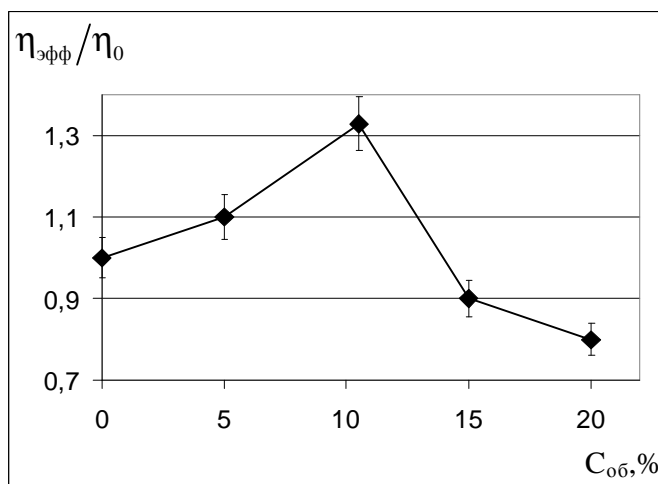


Рис. 4. Зависимость коэффициента относительной вязкости прослойки толщиной $D \gg 1.5$ мкм синтетического масла на основе полигликоля от объемной концентрации добавленной воды. $T=292 \div 298$ K.

Как следует из рис. 3, повышение концентрации воды для масла на основе PAO приводит к уменьшению (на $\sim 10\%$) его «объемной» вязкости в сравнении с заводским (без примеси воды) маслом ($\eta_{\text{эфф}}/\eta_0 \approx 0.9$). Напротив, для масла на полигликолевой основе, увеличение в нем концентрации воды повышает вязкость прослойки по отношению к ее «объемному» значению. С ростом скорости сдвигового течения, как и ранее, «эффективная» вязкость $\eta_{\text{эфф}}$ уменьшается и стремится к «объемному» значению.

Снижение вязкости смеси масла на основе PAO с водой может быть объяснено существенным влиянием маловязкого (в сотни раз меньшей вязкости) компонента на общую вязкость системы. Повышенное же значение вязкости прослойки масла на основе полигликоля и слабовыраженный неньютоновский

характер течения эмульсии может быть описан в рамках классической реологической модели Эйнштейна для течения водно-масляной эмульсии [6]: наличие частиц дисперсной фазы (микрокапель воды) ведет к увеличению вязкости.

Для установления максимально допустимой концентрации воды в масле на основе полигликоля, при которой проявляются наблюдаемые реологические особенности, исследовалось влияние на его вязкость содержания воды. На рис.4 представлена зависимость коэффициента относительной вязкости $\eta_{\text{эфф}}/\eta_0$ прослойки масла толщиной $D \approx 1.5$ мкм от концентрации ($C_{\text{об}}$, %) содержащейся в ней воды.

Наблюдаемое (рис.4) возрастание вязкости прослойки при увеличении примеси воды (до $C_{\text{об}} \sim 10\%$) может быть связано с появлением ее микрокапелек (коалесценция) и их укрупнением. Дальнейшее рост концентрации (начиная с $C_{\text{об}} > 10\%$) приводит к понижению вязкости, что может быть объяснено переходом коалесценции к расслоению и образованию двух макрофаз: масло и вода.

Стабильное значение вязкости масла на основе полигликоля, даже при значительном отличии от допустимого (условиями эксплуатации) содержания в нем воды, выгодно отличает этот тип масла в сравнении с минеральными и синтетическими на основе РАО. Однако, как было отмечено выше, использование гигроскопичных масел на основе полигликолей в качестве моторных недопустимо.

Таким образом, в исследованиях вязкостных характеристик тонких прослоек синтетических масел на основе РАО и полигликоля установлено, что содержание воды ($C_{\text{об}} \sim 1\%$) отрицательно сказывается на свойствах их приповерхностных ЭЖК слоев, вызывая уменьшение как толщины, так и структурной упорядоченности в них. Это влечет за собой ухудшение трибологических параметров узлов трения, работающих в режимах граничной смазки. Последующее возрастание примеси воды в лиофобном масле на основе РАО ведет к дальнейшему понижению его вязкости. Для масла на основе полигликоля такое возрастание примеси воды (до $C_{\text{об}} \sim 10\%$) приводит к образованию устойчивых водно-масляных эмульсий со стабильными вязкостными характеристиками, и потому слабо отражается на исходных эксплуатационных параметрах узлов трения, в частности, при их выходе на гидродинамический режим.

Литература:

1. *Кожекин А.В., Лаихи В.Л., Виннер А.Б.* Влияние воды на противоизносные и противозадирные свойства трансмиссионных масел // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1978. – №4. – С. 18–20.
2. *Корнеев С.В., Дудкин В.М., Колунин А.В.* Обводнение и коллоидная стабильность моторных масел // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №4. – С. 33–34.
3. *Кожекин А.В., Лаихи В.Л., Виннер А.Б.* Влияние воды на эффективность противоизносных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №4. – С. 33–35.

4. *Заскалько П.П., Пучков В.Н.* Изменение свойств трансмиссионных масел при длительной бессменной работе // Трение. Износ. Смазка. – 2008. – Т 10. – №2. – С. 41–44.
5. *Кокорин В.Н.* Применение смазочно–охлаждающих технологических жидкостей в производстве прокатки листового материала / *Кокорин В.Н., Титов Ю.А.* – Ульяновск, 2004. – 57 с.
6. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 511 с.
7. *Кламманн Д.* Смазки и родственные продукты. – М.: Химия, 1988. – 488 с.
8. *Фукс Г.И.* Вязкость и пластичность нефтепродуктов. – М., 2003. – 327 с.
9. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения. – М.: Наука, 1964. – 541 с.
10. *Алтоиз Б.А.* Физика приповерхностных слоев жидкости / *Б.А. Алтоиз, Ю.М. Поповский.* – Одесса: Астропринт, 1996. – 153 с.
11. *Поповский Ю.М., Сагин С.В., Гребенюк М.Н.* Влияние ориентационной упорядоченности в граничных смазочных слоях на триботехнические характеристики узлов трения // Судовые энергетические установки: науч.-техн. сб. – 1998. – № 1. – С.102 – 104.
12. *Иванов В.Е., Золотовицкий Я.М., Иванова Н.И.* Структурирование смазочных композиций жидкокристаллическими соединениями // ХТТМ. – 1998. – №2. – С.17 – 19.
13. *Беркович И.И.* Трибология / *Беркович И.И., Громаковский Д.Г.* – Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2000. – 267 с.
14. Поверхностные силы / *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* – М.: Наука, 1985. – 398с.
15. *Алтоиз Б.А., Асланов С.К., Бутенко А.Ф.* Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек// Физика аэродисперсных систем. – 2005.– №. 42. – С. 53 – 65.
16. *Дерягин Б.В., Силенко Г.П., Поповский Ю.М.* Оптическая анизотропия граничных слоев, образованных на поверхности стекла // Доклады АН СССР. – 1972. – Т.207. – №5. – С.1153–1156.

Sergiy V. Kiriyan, Boris A. Altoiz

Water additive effect upon micron interlayer viscosity of fully synthetic polyglycol and polyalphaolefin oils

SUMMARY

Water additive in fully synthetic polyglycol and polyalphaolefin oils differently affects rheology of their micron interlayers between steel substrates. Such industrial oil interlayers viscosity differs from value stated in published data and depends on deformation rate. This may be explained as oil interlayers structurization due to orientation wall-adjacent multilayers presence. These layers determine lubricant antiwear properties especially for compound lubrication rates. Water additive (up to $C_{vol} \sim 1\%$) results in interlayer viscosity reducing. This may be explained as structural wall-adjacent layer destruction. Further viscosity reduction of lyophobic fully synthetic polyalphaolefin oil, connected with water additive percentage increase, leads to abrupt tribotechnical wear growth. Such water percentage increase (up to $C_{vol} \sim 10\%$) in polyglycol oils results in trice emulsion formation. Its viscosity doesn't depend upon water additive percentage; thus normal operating conditions are provided.

Кіріяч С.В., Алтоїз Б.А.

Вплив домішки води на в'язкість мікронних прошарків синтетичних мастил на основі поліальфаолефінів і полігліколя

АНОТАЦІЯ

Домішка води в синтетичних мастилах на основі полігліколя й поліальфаолефінів по-різному відбивається на реології їх мікронних прошарків між сталевими підкладками. У таких прошарках в'язкість заводських мастил відрізняється від в'язкості, яка вказується в паспортних даних, і залежить від швидкості зсувної течії. Це пояснюється структурованістю мастильних прошарків – наявністю в них орієнтованих приповерхніх полімолекулярних шарів, які обумовлюють протизношувальні властивості змащення в режимах змішаного тертя. При додаванні води (до $C_{об} \sim 1\%$) в'язкість прошарків знижується, що зв'язується з руйнуванням таких шарів. Для ліофобного мастила на основі поліальфаолефінів подальше підвищення концентрації води знижує його в'язкість, що може привести до різкого зростання зношування трибовузла. Для мастила на основі полігліколя таке підвищення (до $C_{об} \sim 10\%$) приводить к утворенню стійких емульсій, в'язкість яких не залежить від концентрації води, не порушуючи його нормальний експлуатаційний режим.