



II Международная научно-практическая конференция
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов с присадками карбоксилатами меди(II)

А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко, Л.В. Ельникова

16-18 сентября 2020 г
Воронеж, Россия





«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Введение

Смазочные композиции с присадками находят широкое практическое применение в машиностроении в виду их улучшенных трибологических показателей по сравнению с бесприсадочными смазками:

Благодаря добавлению присадок уменьшается коэффициент трения, снижается износ и повышается долговечность деталей машин.

Методом диэлектрической спектроскопии (ДЭ) нами исследованы физические свойства синтетических пластичных смазок семейства Литол-24 и солидол, в которых присутствуют мезогенные добавки карбоксилаты меди(II) (КМ), валерат и изовалерат, в различных концентрациях (1, 5, 10, 20 масс.%) :

**ЕПШ// Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2018, (10-12) 60-69.
ЕПШ, Терентьев В.В., Акопова О.Б. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2019, Т. 19 (1)70-78.**



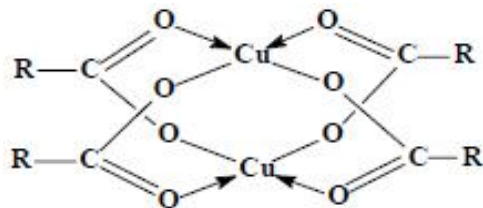
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Введение

Актуальность и мотивация исследований:

Требования оптимизации смазочной композиции по составу (концентрации присадки и числу углеводородных радикалов (КМ валерат (n=4), ундецилат (n=10), мирилат (n=13), стеарат (n=17), бенегат (n=21))

Построение фазовой диаграммы (определение характера мезоморфизма композита и из этого - оптимальных условий его эксплуатации)





«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами меди(II)

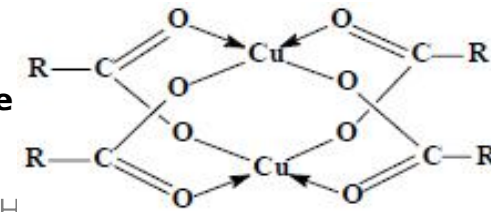
Материалы и методы

Базовая смазка Литол -24 ГОСТ 21150-87. Состав: смазочное масло (30-40 %) (молярная масса от 250 до 1000 г/моль и более), масло остаточное депарафинированное (50-60 %) (мол. мас. 390 000 г/моль), 12-гидроксистеарат лития (10-15%) мол. мас. 306, 41 г/моль, и дифениламин (до 0.5 %) (мол. мас. 169.227 г/моль). Всего 1 855 г/моль.

Аналогичная смазочная композиция составлена на основе синтетического солидола (производства фирмы «OILRIGHT»)

Присадки - гомологи карбоксилатов меди(II), валерат и изовалерат меди $Cu(C_4H_9COO)_2$ с концентрации 1,5,10,20 масс.%.

Структурная формула карбоксилатов меди (KM) R= C₄H₉, $Cu(C_4H_9COO)_2$ мол. мас. 435.546 г/моль



Присадки KM могут находиться, мезоморфном жидкокристаллическом состоянии, например, нематики, смектики.

Здесь присадки-дискотические мезогены





«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

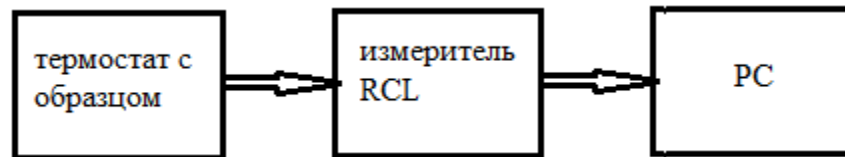
Материалы и методы

Метод диэлектрической спектроскопии (ДЭ). Схема эксперимента

Измеряемые величины: сопротивление R, емкость C, индуктивность L

Комплектация установки:

- Образец объемом $2,12 \text{ см}^3$ в измерительной ячейке емкостью 7 пФ и площадью электрода $7,07 \text{ см}^2$
- Блок термостатирования с воздушным термостатом
- RCL-meter PM 6303 Fluke
- Pcomputer
- Термометр Актаком АТТ-2002



Диапазон частот 100 Гц - 1 МГц, точность 0,1%

Диапазон температур 30-140 °С (303-413 К) для литиевой смазки, 30-90°С для смазки на осове солидола, точность 0.5 градуса

Эме. Ф. Диэлектрические измерения. – М.: Химия, – (1967).

Programmable Automatic RCL Meter PM 6306. User manual. FLUKE. 1996.

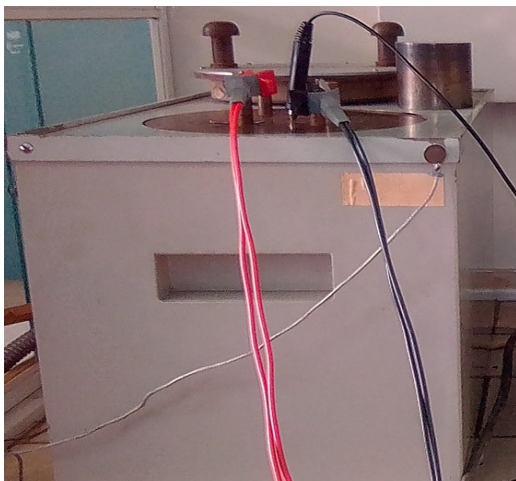
<http://www.download-service-manuals.com/en/manual.php?file=Fluke-4810.pdf>.



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами меди(II)

Элементы экспериментальной установки



Блок термостатирования



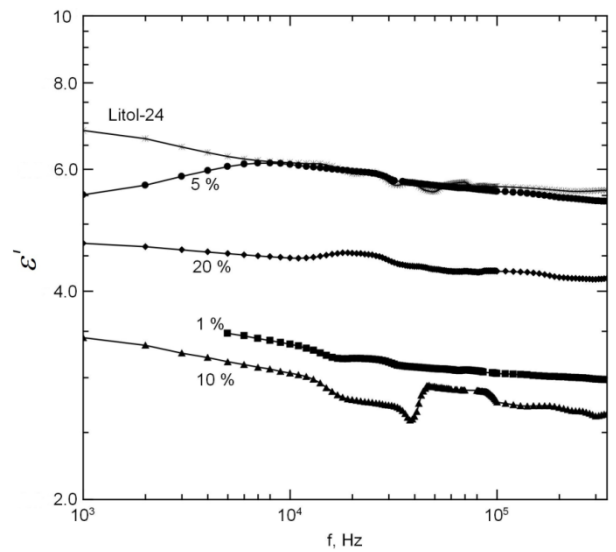
Измерительная ячейка для образца



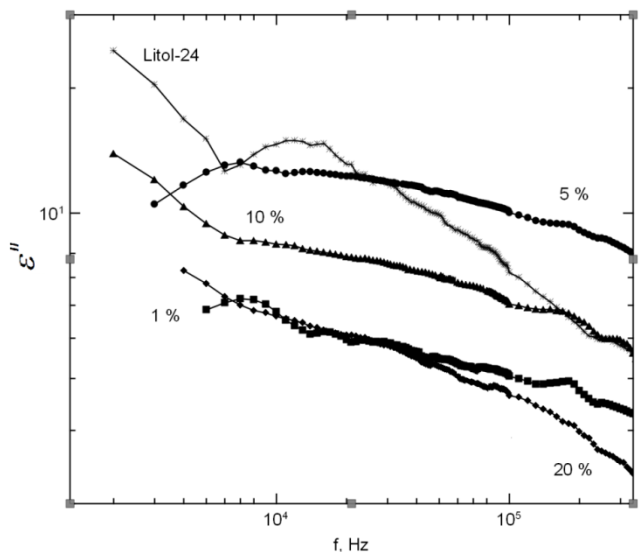
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов
присадками карбоксилатами меди(II)

Результаты эксперимента



$$\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$$



Образец : Литол-24-валерат меди

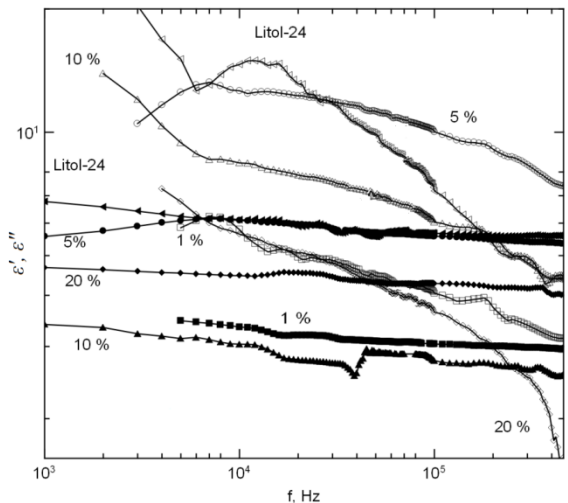


«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

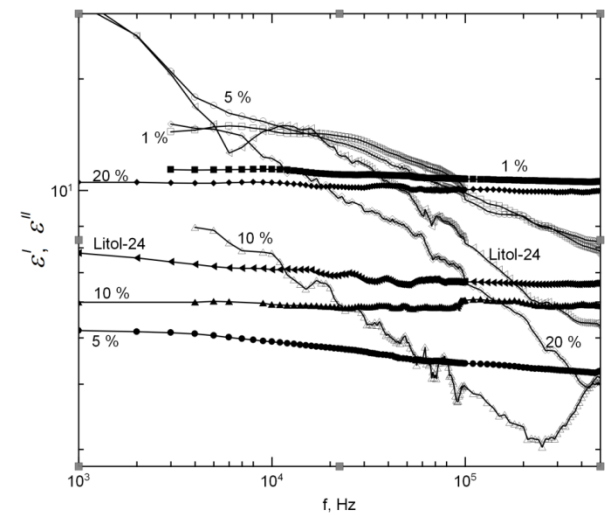
Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами меди(II)

Результаты эксперимента

Диэлектрическая проницаемость, Диэлектрические потери



Образцы : Литол-24-валерат меди



Литол-24-изовалерат меди

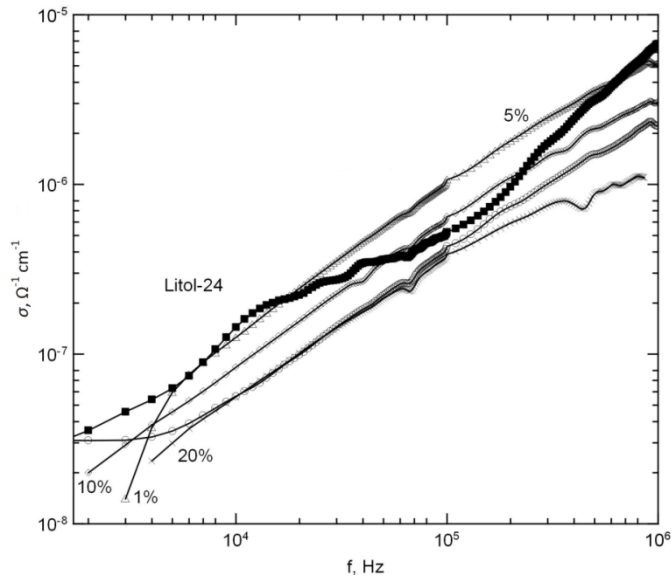


«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

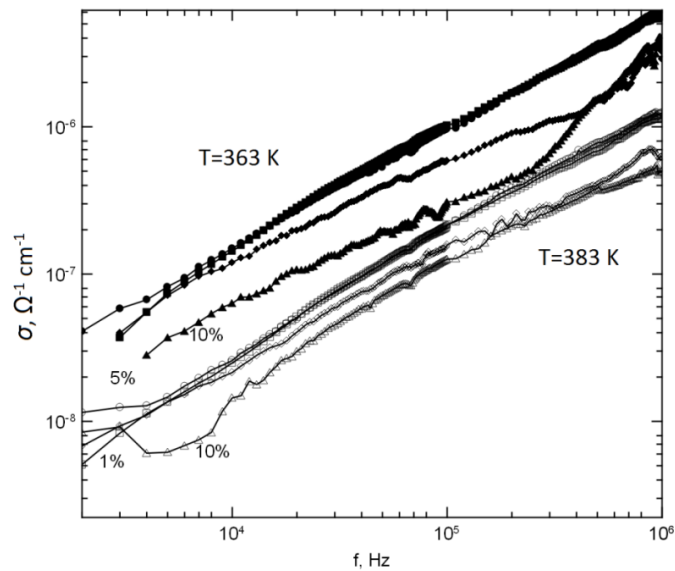
Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами меди(II)

Электропроводность и функции Аррениуса

Частотные зависимости удельной электропроводности



Литол-24-валерат меди $T=363 \text{ K}$



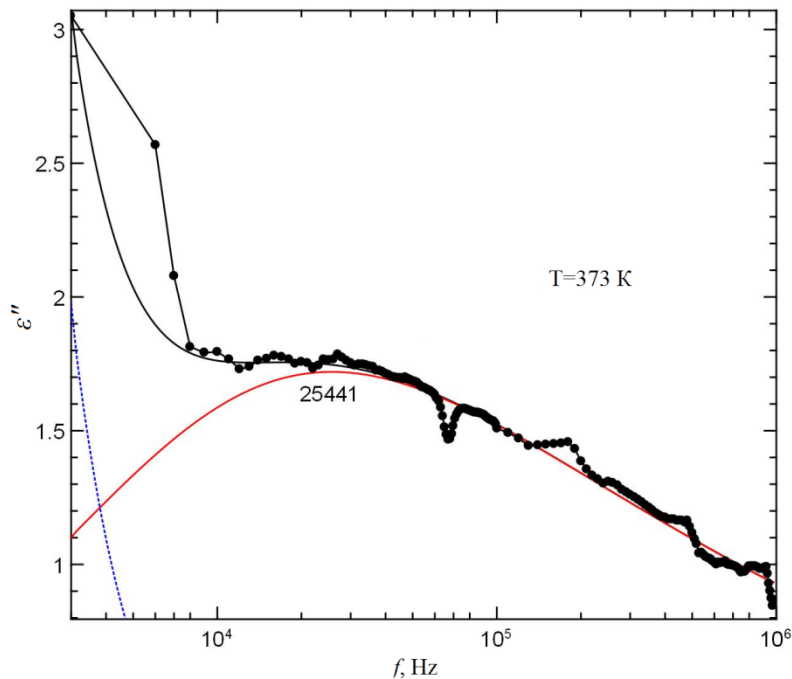
Литол-24-изовалерат меди $T=363 \text{ K}, 383 \text{ K}$



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами манн(III)

Диаграммы Коула-Коула. Приближение Хаврилиака-Негами



$$\operatorname{tg} \delta = 1 / \omega C R = \varepsilon'' / \varepsilon'$$

$$\varepsilon = \varepsilon' + i \varepsilon''$$

$$\varepsilon_{HN}'' = \Im \left[\frac{\Delta \varepsilon}{1 + (if / f_0)^a} \right]^b$$

где $\Delta \varepsilon$ – проводимость, зависящая от T , значения параметров a, b ($0 < a, b < 1$) соответствуют как релаксации Коула-Давидсона, так и Коула-Коула

Havriliak S., Negami S. J. Polym. sci. C. 14 (1966) 99
 Cole K.S., Cole R.H. J. Phys. Chem. 19 (1941) 341
 Davidson D.W., Cole R.H. J. Chem. Physics. 19 (1951)1484



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

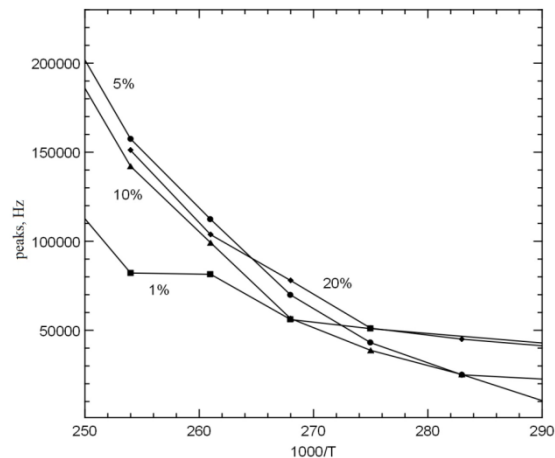
Функции Аррениуса. Энергия

активации

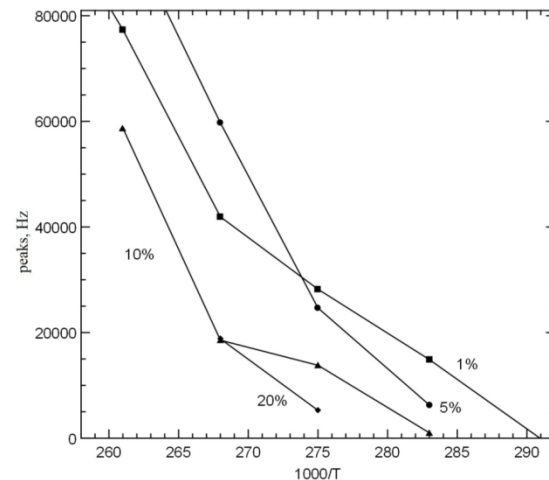
$$1/\tau = Ae^{-Q/RT}$$

$$\ln \omega_2/\omega_1 = Q/k(1/T_{\max 1} - 1/T_{\max 2})$$

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов
присадками карбоксилатами меди(II)



Литол-24-валерат меди
 1% Q = 1.132 эВ
 5% Q = 1.083 эВ



Литол-24-изовалерат меди
 1% Q = 1.115 эВ
 5% Q = 1.053 эВ



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Фазовая диаграмма

Из факта смены типа проводимости (слайд 7) следует наличие в системе двух типов релаксационных процессов и протекание фазовых переходов.

[I.I. Smalyukh, O.D. Lavrentovich, p. 205, in "Topology in Condensed Matter." Ed. M. I. Monastyrsky, Springer 2006]: переходы плавления из фазы гексатика могут классифицироваться как переходы типа БКТ, связанные с эволюцией дислокаций.

Березинский В. Л. ЖЭТФ 1970, Т. 59, С. 907-920

Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Journal of Physics C: Solid State Physics. 1972. 5 (11) L124-L126;
ibid.1973. 6 (7) 1181-1203; ibid.1974. 7 (6) 1046-1060



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами меди(II)

Фазовые диаграммы с дискотиками

$K \leftrightarrow D \leftrightarrow N_D \leftrightarrow I$ полная фазовая диаграмма

K – кристаллическая фаза

D – дискотик, D_0 , D_t – дискотики ортогональный и наклонный с углом θ

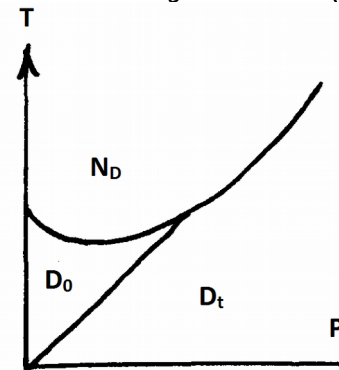
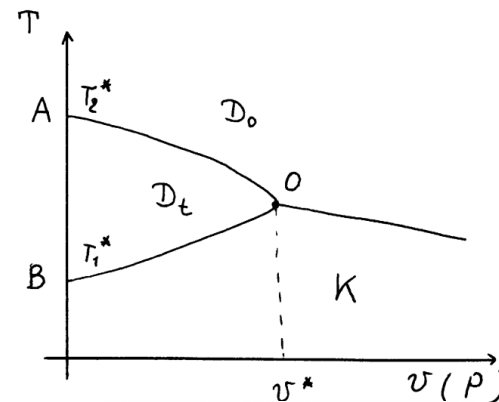
N_D – нематик с обратным знаком анизотропии ДЭ и вязко-упругих характеристик

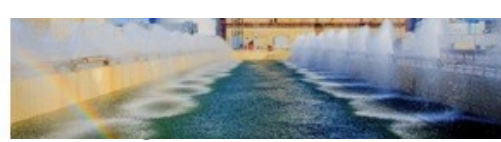
I – изотропная жидкость

Возможна серия фазовых переходов:

- 1) D_t, D_0, K
- 2) D_t, D_0, N_D
- 3) K, D_0, D_t

Кац Е.И., Монастырский М.И. Письма в ЖЭТФ 34(1981) 543,
Kats E.I. and Monastyrsky M.I. J. de Phys. 45 (1984) 709





«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Фазовая диаграмма с дискотиками

Полный термодинамический потенциал теории Ландау

$$\Phi = \Phi_1(Q_{ik}) + \Phi_2(\psi) + \Phi_3(\psi, Q_{ik}) + \Phi_4(\chi) + \Phi_5(Q_{ik}, \chi)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(\psi) = & \frac{1}{2}a_2 \sum_{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{p})\psi(-\mathbf{p}) + \frac{1}{3}b_2 \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3} \psi(\mathbf{p}_1)\psi(\mathbf{p}_2)\psi(\mathbf{p}_3)\delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) + \\ & + \frac{1}{4}c_2 \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4} \psi(\mathbf{p}_1)\psi(\mathbf{p}_2)\psi(\mathbf{p}_3)\psi(\mathbf{p}_4)\delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4) + \\ & + D_{\parallel} \sum_{\mathbf{p}} \left| \left(\frac{\partial}{\partial z} + i\delta \mathbf{n} \mathbf{p} \right) \psi(\mathbf{p}) \right|^2 + D_{\perp} \sum_{\mathbf{p}} |Q_{\perp} \psi(\mathbf{p})|^2 + \Phi_{el}. \end{aligned}$$

$$\delta\rho_2 = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} + \text{c.c.} \right\}$$

$$\Phi_{el} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \delta \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla(\delta \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n}_0 \times \nabla(\delta \mathbf{n}))^2$$

$a_2, b_2, c_2, D_{\parallel}, D_{\perp}$ – коэффициенты разложения Ландау

K_{ii} – модули Франка.

$$\Phi_3 = - \sum_{\mathbf{p}} |\psi(\mathbf{p})|^2 f(Q_{ij}), f(Q_{ij}) > 0,$$



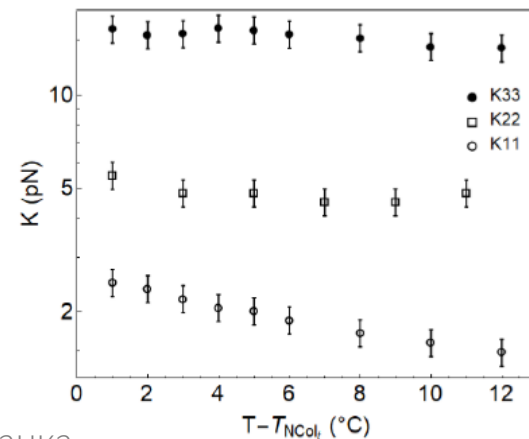
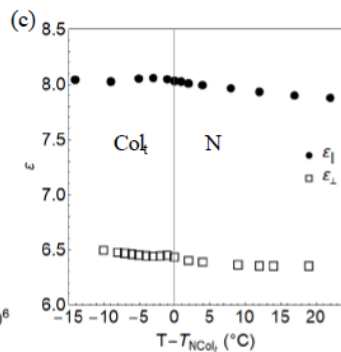
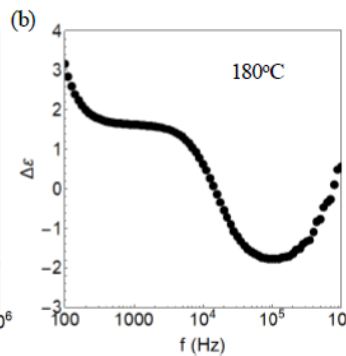
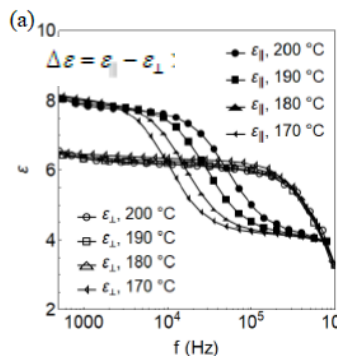
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов присадками карбоксилатами меди(II)

Параметры порядка

Порог напряжения в переходе Фридерикса

$$U_{\Delta} = \pi \sqrt{K_{11} / \epsilon_0 \Delta \epsilon}$$



Экспериментальный метод определения модулей Франка

Li B.X., Nastishin Yu.A., Wang H., Gao M., Paladugu S., Li R., Fukuto M., Li Q., Shiyankovskii S.V., Lavrentovich O.D., ArXiv 2008.07818v1



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Моделирование мезоморфизма смазочных материалов с присадками карбоксилатами меди(II)

Модель Штокмаера

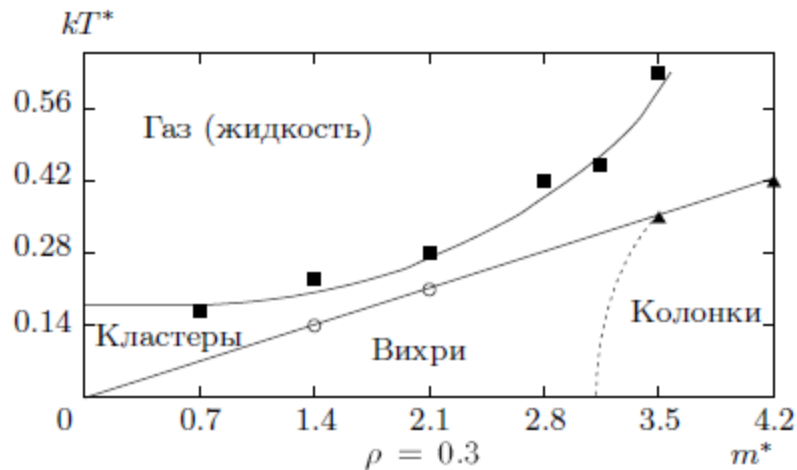
Решеточное моделирование методом Монте-Карло;
Оценка температур переходов через
энергию диполь-дипольного взаимодействия

$$T_{tr} = \frac{U_{dd}}{5.21k_B}$$

$$U_{tot} = U_{dd}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2) + U_{short}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

$$U_{short}(r_{12}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{12}} \right)^6 \right]$$

$$U_{dd}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2) = \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{|\mathbf{r}_{12}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{|\mathbf{r}_{12}|^5}$$



Блинов В.Н. ЖЭТФ 144 (2013) 397; Блинов В. Н. и Голо В. Письма в ЖЭТФ 96 (2012) 523



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Выводы

На основании имеющихся экспериментальных результатах ДЭ-спектроскопии задача определения температур переходов $D \leftrightarrow N_D \leftrightarrow I$ удовлетворительно реализуется в модели Штокмаера.

Эта модель оставляет проблему дальнего порядка,

Но имеет преимущество в возможности расчета кластеров, соответствующих фазе наклонного дискотика



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Благодарности

Авторы выражают благодарность О.Б. Акоповой¹, В.В.Терентьеву²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново;

²ФГБОУ ВО Ивановская ГСХА, Иваново, Российская Федерация

за предоставленные образцы, литературные данные и помощь в исполнении экспериментальной части работы

Литература

Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново: Иван. гос. ун-т. 2004.

Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука. 1981.

Ельникова Л.В., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Препринт ИТЭФ 3-20. М.:ИТЭФ



Спасибо за внимание