

И. А. Новаков¹, Ф. С. Радченко¹, А. С. Озерин¹, А. С. Чевтаев¹, О. А. Кротикова²

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ БАЗОВЫХ МАСЕЛ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ ОСНОВОЙ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

¹Волгоградский государственный технический университет

²ООО «Интесмо» (г. Волгоград)

E-mail: radchenko@vstu.ru

Найдены термодинамические характеристики процесса вязкого течения минеральных базовых смазочных масел (СГК марки АУ, нефтяного Т-110) и синтетического (Synfluid PAO 6 cSt). Найдено, что энергия активации и изменение энтропии активации вязкого течения минеральных масел, рассматриваемых торговых марок, выше, чем у синтетического масла. Полученные термодинамические данные, позволили установить механизм течения смазочных масел.

Ключевые слова: минеральное смазочное масло, синтетическое смазочное масло, энергия активации вязкого течения, энтропия вязкого течения.

Введение

Одним из наиболее эффективных способов уменьшения коэффициента трения в гидросистемах, узлах трения станков и механизмов, движущихся с большими скоростями, является ввод смазочных масел между трущимися поверхностями [1]. Смазочное масло, прилипая к поверхности, создает на ней прочную пленку, которая, разделяя детали, заменяет сухое трение между ними трением частиц смазки между собой. Так как во время работы пары трения масло непрерывно циркулирует, оно одновременно охлаждает трущиеся детали и уносит твердые частицы, образовавшиеся в результате их износа. Помимо того, детали, смазываемые маслом, меньше подвержены действию коррозии, а зазоры между ними значительно уплотняются [2].

Особый интерес представляет прогнозирование физико-химических свойств смазочных

масел в процессе их эксплуатации. В частности, прогнозирование вязкости и поиск термодинамических характеристик процесса вязкого течения при определенном интервале температур (298–333 К).

Вязкость вещества в значительной степени зависит от мольной массы, строения молекул, типа межмолекулярных взаимодействий и т. д. Согласно теории Г. Эйринга [3], которая подразумевает, что структура жидкости непрерывна, элементарный акт течения состоит в преодолении потенциального барьера молекулярно-кинетической единицей при ее переходе из исходного положения в конечное. Нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах, и рассматривается как активационный процесс, описываемый формулой:

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \cdot \exp(\Delta G^* / (RT)) = \frac{hN_A}{V} \cdot \exp(-\Delta S^* / R) \cdot \exp(\Delta H^* / (RT)), \quad (1)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с; h – постоянная Планка, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; N – число Авогадро, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; $V = V_0 = M / \rho$ – мольный (молярный) объем, м 3 /моль; ρ – плотность, г/см 3 ; ΔS^* – энтропия, кДж/(моль·К); R – газовая постоянная, Дж/моль·К; ΔH^* – теплота активации процесса вязкого течения (энтальпия), кДж/моль; T – абсолютная температура, К; ΔG^* – свободная энергия активации вязкого течения.

Согласно теории Г. Эйринга [4] энтальпия активации вязкого течения равна энергии активации вязкого течения ($\Delta H^* = E_a$), следовательно,

$$\Delta G^* = E_a - \Delta S^* \cdot T \quad (2)$$

Поскольку мольный объем изменяется незначительно в широком диапазоне температур, а величина ΔS^* не зависит от температуры, уравнение (1) можно переписать в виде формулы Аррениуса-Френкеля-Эйринга:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (3)$$

где A – константа, которая в первом приближении не зависит от температуры T (эмпирический параметр), Па·с; E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль.

Из приближенного уравнения (3) следует возможность нахождения энергии активации вязкого течения (E_a) и предэкспоненты (A) из температурной зависимости вязкости. Величина, рассчитанная по тангенсу угла наклона касательной графика зависимости логарифма вязкости от обратной температуры пропорциональна теплоте активации вязкого течения [4].

Сопоставляя формулы (1) и (3), получим уравнение для поиска предэкспоненты (A):

$$A = \frac{hN_A}{V} \cdot \exp\left(-\Delta S^* / R\right) \quad (4)$$

Из полученного уравнения (4) выразим энтропию активации вязкого течения (ΔS^*):

$$\Delta S^* = R \cdot \left(\ln\left(\frac{h \cdot N_A}{V}\right) - \ln A \right) \quad (5)$$

Как известно, энергия активации вязкого течения характеризует работу вязкого течения, которую необходимо затратить, чтобы переместить молекулу из определенной области в свободный объем жидкости. При этом значительный вклад для неполярных и слабополярных молекул вносят силы дисперсионного взаимодействия [5].

Исходя из вышесказанного, целью данной работы является установление механизма вязкого течения смазочных масел, на основе исследования температурных зависимостей вязкости масел. Знание полученных результатов позволят прогнозировать свойства смазочных масел, что может быть использовано при разработке рецептур смазочных систем на их основе.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись смазочные масла: Synfluid PAO 6 cSt (Chevron Phillips Chemical International N.V.), масло базовое СГК марки АУ (ООО «ЛУКОЙЛ Волгограднефтепереработка») и Нафтенное Т-110 (Nynas AB).

Вискозиметрические исследования проводили на приборе Brookfield DV – ПТРVC с конус–плитой и шпинделем CPA – 40z.

Обсуждение результатов

Для установления механизма вязкого течения были найдены закономерности изменения динамической вязкости (η) смазочных масел от градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) с использованием вискозиметрического метода анализа. Кривые вязкости (при 40 °С) смазочных масел: Synfluid PAO 6 cSt, АУ и Нафтенного Т-110 представлены на рис. 1.

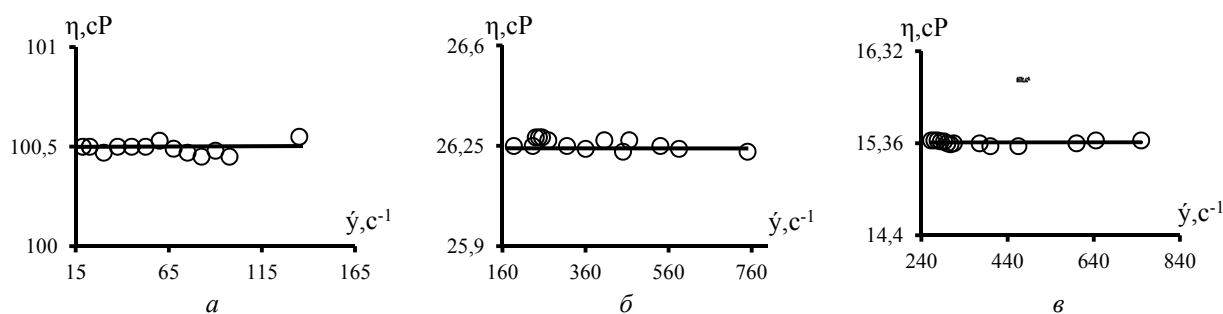


Рис. 1. Кривые вязкости смазочных масел при температуре 40 °С:
а – Нафтенное Т-110, б – Synfluid PAO 6 cSt, в – АУ

Кривые вязкости исследуемых смазочных масел соответствуют жидкостям, обладающим «ньютоновским характером течения», т. е. таким жидкостям, у которых значения динамической вязкости не зависят от градиента скорости сдвига [6].

Представленные в табл. 1 значения динамических вязкостей смазочных масел соответствуют нормативам ГОСТ 33 – 2016.

Для изучения механизма вязкого течения были исследованы зависимости динамической вязкости указанных масел от температуры. Полученные зависимости представлены на рис. 2 в координатах $\ln(\eta) - 1/T$. Значения энергий активации вязкого течения масел, рассчитанные как тангенс угла наклона прямых на рис. 2, представлены в табл. 1. Согласно теории Эйринга [3], энергия активации вязкого течения – это энергия необходимая для локального разрушения жидкости, образования молекулярной полости вокруг данной молекулы и перехода молекулы в эту полость во время течения жидкости. Значение величины энергии активации вязкого течения служит косвенной характеристикой энергии межмолекулярного взаимодействия веществ.

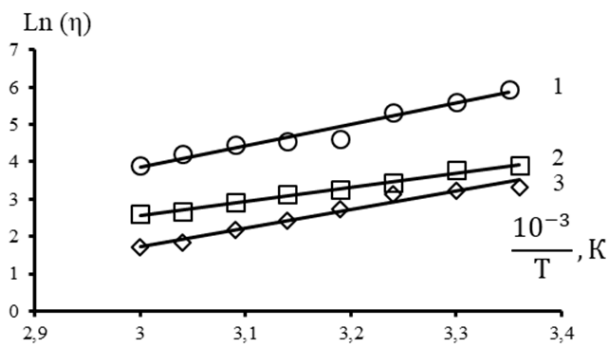


Рис. 2. Кривые зависимости изменения логарифма динамической вязкости от обратной температуры смазочных масел в температурном интервале 298–333 К:
1 – Нафтенное Т-110, 2 – АУ, 3 – *Synfluid PAO 6 cSt*

Результаты расчетов показывают, что энергии активации вязкого течения у минеральных масел (нафтенного Т-110 и АУ) отличаются

незначительно и их величина соответствует энергиям π – π взаимодействий жидких ароматических углеводородов [7]. Энергия активации вязкого течения для синтетического масла *Synfluid PAO 6 cSt* характеризуется гораздо более низким значением, характерным для дисперсионных взаимодействий. Полученные результаты хорошо согласуются с составами представленных масел.

Для расчета энтропии активации вязкого течения масел по уравнению (4, 5), графическим методом были определены значения предэкспоненциальных множителей (А). Значения предэкспоненциальных множителей (А) и энтропий активации вязкого течения масел представлены в таблице.

Из расчетов следует, что энтропии активации вязкого течения минеральных масел (нафтенного Т-110 и АУ) имеют положительные значения, а синтетического (*Synfluid PAO 6 cSt*) – отрицательное.

Энтропия активации вязкого течения представляет собой разность энтропии активированного и исходного состояния. Следовательно, положительные значения энтропии вязкого течения означают, что молекулы в активированном состоянии менее упорядочены, чем в исходном. Подобное может происходить, если течение сопровождается разрывом межмолекулярных связей в минеральном масле. Отрицательное значение изменения энтропии активации вязкого течения синтетического масла на основе поли- α -олефинов объясняется тем, что при приложении сдвигового напряжения увеличивается упорядоченность системы, доминируют ориентационные процессы, сопровождающиеся распрямлением поли- α -олефинов и образованием новых упорядоченных структур.

На основании проведенных экспериментальных исследований по определению энергии активации и энтропии активации вязкого течения, были найдены зависимости энергий Гиббса активации вязкого течения смазочных масел в интервале температур 298–333 К (рис. 3).

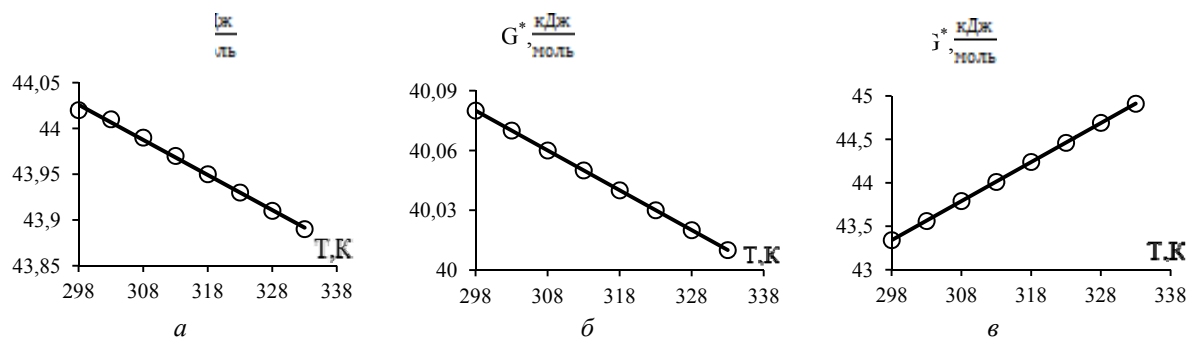


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения смазочных масел:
 а – Нафтеноевое Т-110, б – АУ, в – Synfluid PAO 6 cSt от температуры

Значения вязкостных и термодинамических параметров смазочных масел

Наименование смазочного масла	η , сР (40°C)	E_a , кДж/моль	$A \cdot 10^{-3}$	ΔS , кДж/моль*К
Нафтеноевое Т-110	100,53	45,13	0,0019	0,0037
Synfluid PAO 6 cSt	26,28	29,93	0,150	-0,045
Масло базовое СГК марки АУ	15,33	40,73	0,002	0,0022

С ростом температуры ΔG^* возрастает в случае синтетического масла *Synfluid PAO 6 cSt* и уменьшается в случае минеральных масел нафтеноевое Т-110 и АУ. Линейный характер зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения от температуры связан с небольшим диапазоном исследуемых температур.

Выводы

В ходе проведенных исследований было установлено, что энергия активации и изменение энтропии активации вязкого течения, рассматриваемых минеральных масел (нафтеноевое Т-110 и АУ) выше, чем у синтетического масла (*Synfluid PAO 6 cSt*) на основе полиальфаолефинов.

Энергия Гиббса активации вязкого течения с ростом температуры возрастает для синтетического масла и уменьшается для минеральных масел.

Полученные данные по термодинамике вязкого течения смазочных масел могут быть использованы для разработки рецептур смазочных композиций на их основе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Школьников, В. М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / В. М. Школьников, И. Г. Анисимов, К. М. Бадыштова и др. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.

2. Немец, П. Учебник по смазке – введение в сервис масел / П. Немец, Р. Мирек, М. Дембинский, С. Пошеленжний. – Гданьск: LOTOS Oil S.A., 2013. – 57 с.

3. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 600 с.

4. Новоселов, А. Г. Справочник по молекулярной диффузии в системах газ – жидкость и жидкость – жидкость. В кн.: Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / А. Г. Новоселов, В. Б. Тишин, А. Б. Дужий. – СПб.: НПО «Профессионал». 2006. – 916 с.

5. Доломатов, М. Ю. Исследование взаимосвязи реологических, квантовых и структурно-химических характеристик жидких ароматических углеводородов / М. Ю. Доломатов, Э. А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52. – № 11. – С. 35–41.

6. Шрам, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрам. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

7. Starhel S., Rich A., Egli M. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – V.125, №30. – С.8998-8999.

REFERENCES

1. Shkolnikov, V.M. Fuels, lubricants, technical fluids. Range and application / V.M. Shkolnikov, I. G. Anisimov, K.M. Badyshtova et al. - 2nd ed. revised and add. - M.: Tekhinform, 1999. - 596 p.

2. Nemets, P. Textbook on lubrication - an introduction to the service of oils. / P. Nemets, R. Mirek, M. Dembiński, S. Poshelenzhny. - Gdansk: LOTOS Oil S.A., 2013. - 57 p.

3. Glesston, S. The theory of absolute speeds / S. Glesston, K. Leidler, G. Eyring - M.: Publishing house of foreign lit., 1948. - 600 p.

4. Novoselov, AG Handbook of molecular diffusion in gas – liquid and liquid – liquid systems. In the book: A new reference book of a chemist and technologist. Processes and appa-

ratures of chemical technologies / A. G. Novoselov, V. B. Tishin, A. B. Duzhiy. - SPb. : NPO Professional. 2006.- 916 p.

5. *Dolomatov, M. Yu.* Study of the relationship of rheological, quantum and structural-chemical characteristics of liquid aromatic hydrocarbons // *Butlerov Communications* /

M. Yu. Dolomatov, EA Kovaleva. - 2017. - Т. 52 - No. 11. - P. 35 - 41

6. *Shram, G.* Fundamentals of practical rheology and rheometry / G. Shram. - M.: KolosS, 2003.- 312 p.

7. *Starhel S., Rich A., Egli M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* - 2003. - V.125, No. 30. - S. 8998-8999.

I. A Novakov¹, F. S. Radchenko¹, A. S. Ozerin¹, A. S. Chevtaev¹, O. A. Krotikova²

RESEARCH THERMODYNAMICS OF VISCOUS FLOW OF BASE OILS THAT ARE THE BASIS FOR LUBRICANT COMPOSITIONS

¹ **Volgograd State Technical University**

² **LLC INTESMO (Russia, Volgograd)**

Abstract: The thermodynamic characteristics of the process of viscous flow of mineral base lubricating oils (SGK grade AU, naphthenic T-110) and synthetic (Synfluid PAO 6 cSt) were found. It was found that the activation energy and the change in the activation entropy of the viscous flow of mineral oils, considered trade marks, are higher than that of synthetic oil. The obtained thermodynamic data made it possible to establish the mechanism of the flow of lubricating oils.

Keywords: mineral lubricating oil, synthetic lubricating oil, activation energy viscous flow, activation entropy of viscous flow.