

## МАГНИТНЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРАМИ

А.Н. БОЛОТОВ, д-р техн. наук, Г.Б. БУРДО, д-р техн. наук

Тверской государственной технической университет,  
170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, e-mail: gbtms@yandex.ru

© Болотов А.Н., Бурдо Г.Б., 2022

Рассмотрена технология синтеза магнитных смазочных наномасел на основе диэфиров карбоновых кислот. Отличительная особенность процесса синтеза заключается в создании на дисперсных частицах защитных полимерных оболочек посредством поликонденсации мономера для повышения коллоидной стабильности наномасел в условиях граничного трения. Приведенные экспериментальные данные убедительно показывают, что смазочные свойства магнитных масел можно существенно улучшить введением в их состав присадок и наполнителей. При некоторых режимах трения магнитные масла показывают даже более высокие трибосвойства, чем традиционные немагнитные масла. Созданные магнитные наномасла с высокими антифрикционными и противоизносными свойствами могут использоваться при смазке магнитных подшипников, магнитожидкостных торцевых уплотнений, зубчатых передач с магнитной системой подачи смазки и т. д.

*Ключевые слова:* магнитное наномасло, трение, износ, магнитный коллоид, полимерные оболочки, вязкость, смазка.

**DOI: 10.46573/2658-5030-2022-2-30-37**

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из разновидностей магнитных наножидкостей являются магнитные смазочные наномасла, которые перспективны для применения в триботехнических системах [1–4]. Схематично технологии синтеза магнитных наножидкостей и наномасел в основном совпадают. Однако более высокие требования к коллоидной стабильности наномасел в условиях фрикционного контакта стимулируют поиск новых подходов к синтезу защитных оболочек на частицах. Одним из важных физико-механических свойств магнитных наномасел является вязкость, от которой зависят многие технические параметры трибоузлов. Так, например, для гидродинамических магнитожидкостных подшипников от значения коэффициента вязкости магнитных масел зависят такие основные характеристики подшипников, как несущая способность, сила внутреннего трения, толщина смазочного слоя, виброустойчивость, тепло-выделение и др. Регулировать вязкость наномасел на этапе получения также можно посредством изменения размеров и структуры сольватных оболочек.

В литературе описаны способы стабилизации коллоидных систем с помощью полимеров [5]. На практике для создания магнитных коллоидов такой подход используется редко из-за низкой намагниченности готового продукта. В связи с этим для получения коллоидно-стабильных наномасел нами предложено защищать магнитные частицы от агломерации полимерными оболочками, синтезированными в ходе получения наномасел [6].

Таким образом, цель работы заключалась в разработке основ технологии синтеза магнитного смазочного наномасла, в котором магнитные частицы защищены от агломерации полимерными оболочками. При этом магнитные наномасла должны обладать высокими антифрикционными и противоизносными свойствами и быть пригодными для смазки магнитных подшипников, магнитожидкостных торцевых уплотнений, зубчатых передач с магнитной системой подачи смазки и т. д.

### **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОМАСЕЛ**

Наиболее распространенным способом получения магнитных наножидкостей на основе магнетита является метод осаждения солей железа (двух- и трехвалентных) с последующей отмывкой и пептизацией [5, 7]. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков. Осажденный магнетит должен тщательно отмываться от солей, а промывка высокодисперсного осадка усложняет технологический процесс. Длительный контакт между частицами, не защищенными адсорбционными оболочками, в процессе удаления солей ведет к образованию конгломератов и ухудшению коллоидной стабильности магнитной наножидкости.

Для получения магнитных масел на основе диэфиров карбоновой кислоты использован метод синтеза в эмульсии. Сущность его заключается в следующем. В эмульсию, образованную диэфиром, ПАВ-стабилизатором (рицинолевой или другой высшей жирной кислотой) и водой, при перемешивании и температуре 70...90 °С вводятся последовательно аммиак (водн.) и раствор солей железа. На поверхности образующихся частиц магнетита адсорбируется ПАВ-стабилизатор и переводит его (магнетит) в органическую фазу [8]. Затем полученный коллоид декантируют и промывают несколькими порциями дистиллированной воды. Захваченная вода удаляется выпариванием при перемешивании. Для удаления крупных агрегатов из магнитных частиц коллоид загружают в центрифугу и выдерживают в поле центробежных сил при 5 600g в течение 2 ч.

Низкие вязкость и испаряемость полученных магнитных коллоидов, сочетающиеся с удовлетворительной агрегативной устойчивостью, позволяют использовать их в высокоскоростных узлах трения. Вместе с тем из-за малой толщины сорбционных оболочек эти наномасла недостаточно устойчивы в сильных магнитных полях.

Для повышения устойчивости магнитных наномасел в магнитных полях было разработано масло, где в качестве стабилизатора используется олигоэфир ОЭ-3 на основе 12-оксистеариновой кислоты или 12-гидрокси-9-цис-октадеценовой кислоты. Олигоэфир на основе гидроксикарбоновых кислот жирного ряда обеспечивает надежную защиту от агрегирования и седиментации магнитных частиц. Известно, что десорбция жирных кислот с поверхности частиц происходит при температуре 100...110 °С. Олигомеры надежно стабилизируют коллоид до температуры около 200 °С, поэтому магнитные наномасла, в которых они содержатся, могут использоваться в тяжело нагруженных узлах трения.

В мировой практике известны способы стабилизации коллоидных систем с помощью полимеров [9]. Коллоидные дисперсии такого типа устойчивы в магнитных и гравитационных полях. Однако они не получили широкого распространения из-за низкой намагниченности коллоида. Причина кроется в том, что для создания защитных оболочек на частицах применяли полимеры с большой молекулярной массой, при этом адсорбция на поверхности частиц из-за больших размеров молекул пространственно затруднена, что приводит к увеличению содержания полимера (олигомера) в свободном состоянии, росту вязкости коллоида и уменьшению объемной доли магнитных частиц.

Разработана технология получения магнитных наномасел путем синтеза полимерных сольватных оболочек непосредственно на магнитных частицах. Преимущество разработанного способа получения магнитного наномасла состоит в том, что синтез стабилизатора (например, ОЭ-3) ведется непосредственно на магнитных частицах, при этом практически исключается стерический фактор, приводящий к затруднениям при образовании защитных оболочек. Кроме того, изменяя концентрацию мономера и время синтеза сольватных оболочек, можно регулировать вязкость магнитного наномасла в широком пределе в зависимости от триботехнического назначения.

Технологическая схема получения магнитного наномасла следующая. В реактор загружается рассчитанная навеска солей железа и растворяется при температуре  $\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В эмульгатор загружаются мономер (гидроксикислота жирного ряда), рассчитанный на образование мономолекулярного насыщенного слоя, диоктиловый эфир себациновой кислоты, дистиллированная вода. Эмульсия нагревается до температуры  $70\text{...}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из мерника при перемешивании вводится аммиак. Соли железа вводятся при перемешивании. Синтез коллоида ведется в течение 5 мин. Полученная эмульсия охлаждается до температуры  $30\text{...}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , водный раствор соли после разделения сливается на водоочистку. Затем магнитный коллоид промывается несколькими порциями воды. Полученный промежуточный коллоид с намагниченностью насыщения  $35\text{...}37\text{ кА/м}$  помещают в трехгорлую колбу, снабженную затвором с мешалкой, ловушкой с обратным холодильником и термометром. В реакционную смесь вводят дополнительное количество мономера и проводят окончательную стабилизацию путем синтеза олигоэфира при перемешивании. Вода, выделяемая в ходе реакции поликонденсации гидроксикислоты, конденсируется в холодильнике и собирается в ловушке.

Концентрация олигоэфира зависит от концентрации магнетита и необходимой вязкости масла. При концентрации магнетита 15 % масс. концентрация олигоэфира составляет не менее 10 % масс., в противном случае резко снижается коллоидная устойчивость из-за неполной защиты всей поверхности частиц. При концентрации магнетита 30 % масс. концентрация олигоэфира составляет 40 % масс., при дальнейшем увеличении резко возрастает вязкость, а масло теряет магнитную подвижность. Температура в реакторе повышается до  $140\text{...}180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при температуре  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  реакция протекает медленно, при температуре  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  постепенно образуются пространственно сшитые полимерные структуры).

После окончания синтеза в реактор подаются диоктилсебацинат (ДОС) и присадки. В качестве дисперсионной среды могут быть использованы диоктилсебацинат (ДОС), дибутилсебацинат (ДБС), диоктилфталат (ДОФ), динонилфталат (ДНФ), диоктиладипинат (ДОА) и др.

### **ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАСЕЛ**

Исследования смазочных свойств магнитных наножидкостей при высоких контактных давлениях проводились по схеме трения «шар – плоскость» на установке МТШ-М [9]. Для удержания магнитной наножидкости на дорожке трения использовали постоянные магниты. Магнитная наножидкость собиралась и удерживалась неоднородным полем около полюса магнита, а затем намазывалась на плоскую поверхность в области дорожки трения. Для опытов применяли шаровые образцы диаметром 8 мм и цилиндрические контрообразцы. И те и другие были выполнены из стали ШХ-15.

Триботехнические испытания магнитных наножидкостей при средних давлениях на контакте проводились по схеме трения «диск – торец цилиндра» на установке МТП [9]. Дисковые и цилиндрические образцы изготавливались из разных по твердости магнитных и немагнитных материалов. Необходимое для испытаний количество магнитной наножидкости объемом 1...3 см<sup>3</sup> наносилось на диск. Под действием магнитного поля цилиндрического магнита наномасло удерживается в виде половинки тора на дорожке трения.

Исследовалась магнитная смазочная наножидкость, полученная на основе диоктилсебагината (ММ-ДОС).

Магнитная наножидкость ММ-ДОС характеризуется вязкостью, лежащей в диапазоне 0,05...1,5 Па·с, точное значение которой зависит от концентрации магнетита и ПАВ-стабилизатора. В связи с этим наножидкость может применяться для смазывания гидродинамических узлов трения, работающих при высоких и низких скоростях скольжения. Магнитное масло имеет намагниченность насыщения 20...30 кА/м, обладает хорошей коллоидной устойчивостью в градиентных магнитных полях и может длительно сохранять структуру и свойства при температуре до 170 °С. Благодаря низкому давлению насыщенных паров наножидкость можно использовать в условиях пониженного давления газовой окружающей среды. В отличие от многих магнитных масел на силоксановой и углеводородной основе, смазочные свойства диэфирных магнитных масел не хуже, чем у чистых дисперсионных сред. Тем не менее даже такой относительно высокий уровень смазочных свойств оказывается недостаточным в современных условиях, поэтому следует найти присадки и наполнители для повышения смазочных свойств в широком диапазоне условий трения скольжения.

Для улучшения смазочных свойств магнитного наномасла ММ-ДОС в его состав вводили следующие присадки: ТКФ – широко распространенную фосфорсодержащую противоизносную присадку на основе трикрезилфосфата; ЗН2ТЭ – противоизносную хлорсодержащую присадку; РК – рицинолевую кислоту, снижающую трение; МКФ-18 – металлоплакирующую присадку, содержащую атомарную медь (может стимулировать избирательный перенос при трении).

Присадки, снижающие трение и износ, эффективны лишь в определенном диапазоне значений параметров трения, таких как скорость скольжения, давление на контакте и температура. Наполнители на основе мелкодисперсных пластичных металлов работоспособны в более широком диапазоне, но имеют весьма низкую коллоидную устойчивость, а также могут значительно увеличить вязкость магнитных масел. С учетом этого был разработан наполнитель на основе мелкодисперсной меди.

В табл. 1 представлены значения коэффициента трения  $f$  и интенсивности линейного изнашивания  $I_h$  пары трения, полученные при скорости скольжения 0,25 м/с и давлении на контакте 4,24 МПа, окружающая температура – комнатная. Материалы трения указаны в таблице.

В табл. 2 приведены данные, показывающие свойства наномасел (коэффициент трения  $f$  и диаметр пятна износа  $d$ ) при высоких контактных давлениях. Начальное давление на контакте составляло 1,25 ГПа, скорость скольжения была постоянной – 0,32 м/с. Испытания проводились при комнатной температуре. В силу конструктивных особенностей трибометров температура на фрикционном контакте незначительно отличалась от окружающей температуры.

Таблица 1. Триботехнические свойства модифицированных магнитных масел при средних давлениях

Смазочный материал	$f$	$I_h \cdot 10^9$	Материалы пары трения
ДОС	0,07	1,2	Сталь 20 – бронза ОЦС-4-4-2,5
ДОС + 5 % масс. ЗН2ТЭ	0,12	1,2	То же
ДОС + 5 % масс. РК	0,07	1,5	То же
ДОС + 1 % масс. МКФ-18	0,07	0,5	То же
3 % масс. медного наполнителя	0,08	0,7	То же
ММ-ДОС	0,11	2,7	То же
ММ-ДОС + 10 % масс. ТКФ	0,07	1,3	То же
ММ-ДОС + 1 % масс. МКФ-18	0,1	2,6	То же
ММ-ДОС + 3 % масс. медного наполнителя	0,11	2,1	То же
ТАД-17	0,08	0,4	То же
ДОС	0,02	1,7	Сталь У9А – хромовое покрытие
ММ-ДОС	0,08	0,9	То же
ММ-ДОС +10 % масс. ЗН2ТЭ	0,05	1,8	То же
ММ-ДОС	0,09	0,2	Корунд – корунд

Таблица 2. Триботехнические свойства модифицированных магнитных масел при высоких контактных давлениях

Смазочный материал	$d$ , мм	$f$
ДОС	0,4	0,17
ММ-ДОС	0,38	0,17
ММ-ДОС +3 % масс. медного наполнителя	0,3	0,1
ТАД-17	0,35	0,15

Результаты исследований при умеренных контактных давлениях (см. табл. 1) подтвердили хорошие смазочные свойства основы магнитного масла – диоктилсебагината. Только присадка МКФ-18 и медный наполнитель несколько улучшили противоизносные свойства диоктилсебагината.

Введение в магнитное масло на основе ДОС присадок также позволило улучшить противоизносные свойства, но все же они оказались хуже, чем у классического трансмиссионного масла ТАД-17. По антифрикционным свойствам магнитные масла несколько уступают традиционным немагнитным. Наиболее существенный эффект получен от применения присадки ТКФ, которую и следует рекомендовать для практического использования. Общим недостатком всех присадок

является то, что их оптимальное для трения содержание должно быть значительным, а это может ухудшить реологические свойства масла.

Металлоплакирующие свойства медного наполнителя при умеренном давлении проявились слабо, наличия регулярной медной пленки на поверхностях трения не наблюдалось. По-видимому, сольватный слой, образованный молекулами поверхностно-активного вещества ЗН2ТЭ на поверхности медных частиц, не позволяет им создавать сильные металлические связи с поверхностью трения и тем самым модифицировать поверхность для изменения фрикционного взаимодействия. Небольшое изменение трения, происходящее после введения в состав магнитного и немагнитного масла медного наполнителя, объясняется влиянием молекул ЗН2ТЭ, которые образуются в результате десорбции с поверхности меди и повторно адсорбируются на трущихся поверхностях.

Ранее нами было показано, что повышенный износ трущихся поверхностей при смазывании магнитным маслом обусловлен слабым абразивным действием магнитных дисперсных частиц и их агрегатов. Из этого можно сделать важный вывод, которым следует руководствоваться при выборе материалов пар трения. Сущность его сводится к тому, что твердость материалов (поверхностей) трения должна по крайней мере в 1,5...1,7 раза превышать твердость материала дисперсного наполнителя. Для дисперсных частиц из магнетита микротвердость поверхностей трения должна превышать 7 ГПа. Справедливость данного утверждения подтверждают данные табл. 1, из которой следует, что скорость изнашивания поверхностей из  $\alpha$ -оксида алюминия на порядок ниже, чем из бронзы. Сила трения от материалов контактирующих поверхностей зависит не так существенно, как от состава смазочной среды.

Приведенные в табл. 2 триботехнические данные получены при высоких контактных давлениях, характерных, например, для зубчатых передач. В этих условиях медный дисперсный наполнитель зарекомендовал себя положительно. Не только интенсивность изнашивания, но и сила трения существенно снизилась. Микротвердость поверхностей трения, выполненных из стали ШХ-15, превышает 8 ГПа, поэтому изнашивание объясняется в основном усталостным и адгезионным разрушением поверхностей, находящихся в контакте.

После введения наполнителя триботехнические свойства магнитного масла стали ощутимо превышать свойства трансмиссионного масла ТАД-17.

Наличие в магнитном масле наполнителя приводит к повышению вязкости масла на 20...30 % в зависимости от исходной вязкости (по сути – в основном от содержания магнетита), но при режиме граничного трения это не столь важно. Повышение вязкости масла лишь несколько затрудняет его регенерацию в зоне трения под влиянием магнитостатических сил.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные экспериментальные данные убедительно показывают, что смазочные свойства магнитных масел можно существенно улучшить введением в их состав присадок и наполнителей. При некоторых режимах трения магнитные масла показывают даже более высокие трибосвойства, чем традиционные немагнитные.

Таким образом, предложена технология получения магнитных масел путем синтеза полимерных сольватных оболочек непосредственно на магнитных частицах. Описанный способ позволяет изменять вязкость синтезированного магнитного наномасла с намагниченностью насыщения 25...35 кА/м в диапазоне 0,06...0,6 Па·с. Наномасла устойчивы в неоднородных магнитных полях с градиентом  $\leq 5 \cdot 10^7$  А/м<sup>2</sup> и в условиях граничного трения.

Разработанные магнитные наномасла, содержащие антифрикционные и противоизносные присадки, могут быть успешно применены для смазки магнитных подшипников, магнитожидкостных торцевых уплотнений, зубчатых передач с магнитной системой подачи смазки и в других подобных устройствах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болотов А.Н., Новикова О.О., Новиков В.В. Магнитные силоксановые наножидкости, адаптированные для условий граничного трения // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. № 12. С. 546–556.
2. Qiu H.Z., Yan H., Zhang P., Liu Q., Tang L. Friction properties of carbonyl iron-based magnetorheological fluid // *Tribology*. 2009. V. 29. № 1. P. 61–67.
3. Uhlmann E., Spur G., Bayat N., Patzwald R. Application of magnetic fluids in tribotechnical systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. V. 252. P. 336–340.
4. Chen S.F., Zheng M.H., Wang Z.L., Wang Y.B. Research on anti-wear property of synthetic oil-based polymeric  $\alpha$ -olefin nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ferrofluids // *Acta Armamentarii*. 2009. V. 30. № 4. P. 457–460.
5. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир. 1986. 487 с.
6. Патент РФ 2016055. *Магнитное масло и способ его получения* / Болотов А.Н., Сазонтов К.К., Хренов В.Л. Заявл. 01.07.1991. Опубл. 15.07.1994. Бюл. № 13.
7. Байбуртский Ф.С. Магнитные жидкости: способы получения и области применения. URL: <http://magneticliquid.narod.ru/autoritv/008.htm> (дата обращения: 03.01.2022).
8. Бибики Е.Е., Грибанов Н.М. Условия перехода магнетита из водной суспензии в углеводород // *Сборник тезисов докладов 5-й Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям*. 1985. Т. 1. С. 4–6.
9. Болотов А.Н., Новикова О.О., Новиков В.В. Исследование триботехнических свойств наноструктурных магнитных смазочных масел с различными дисперсионными средами // *Трение и износ*. 2017. Т. 38. № 2. С. 107–113.

**Для цитирования:** Болотов А.Н., Бурдо Г.Б. Магнитные нанодисперсные смазочные масла, стабилизированные полимерами // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2022. № 2 (14). С. 30–37.

#### MAGNETIC NANODISPERSIVE LUBRICANT OILS STABILIZED WITH POLYMERS

A.N. BOLOTOV, Dr. Sc., G.B. BURDO, Dr. Sc.

Tver State Technical University, 22, Af. Nikitin emb., 170026, Tver,  
Russian Federation, e-mail: gbtms@yandex.ru

The technology of synthesis of magnetic lubricating oils based on carboxylic acid diesters is considered. A distinctive feature of the synthesis process is the creation of protective polymer shells on dispersed particles by means of monomer polycondensation to increase the colloidal stability of nano oils under boundary friction conditions. The experimental data presented convincingly show that the lubricating properties of magnetic oils can be significantly improved by introducing additives and fillers into their composition.

*Вестник Тверского государственного технического университета.  
Серия «Технические науки». № 2 (14), 2022*

In some friction modes, magnetic oils show even higher tribo-properties than traditional non-magnetic oils. The created magnetic nano oil with high anti-friction and anti-wear properties can be used to lubricate magnetic bearings, magnetic-liquid mechanical seals, gears with a magnetic lubrication system, etc.

*Keywords:* magnetic nano oil, friction, wear, magnetic colloid, polymer shells, viscosity, lubrication.

## REFERENCES

1. Bolotov A.N., Novikova O.O., Novikov V.V. Magnetic siloxane nanofluids adapted for boundary friction conditions. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. 2020. No. 12, pp. 546–556. (In Russian).
2. Qiu H.Z., Yan H., Zhang P., Liu Q., Tang L. Friction properties of carbonyl iron-based magnetorheological fluid. *Tribology*. 2009. V. 29. No. 1, pp. 61–67.
3. Uhlmann E., Spur G., Bayat N., Patzwald R. Application of magnetic fluids in tribotechnical systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. V. 252, pp. 336–340.
4. Chen S.F., Zheng M.H., Wang Z.L., Wang Y.B. Research on anti-wear property of synthetic oil-based polymeric  $\alpha$ -olefin nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ferrofluids. *Acta Armamentarii*. 2009. V. 30. No. 4, pp. 457–460.
5. Nepper D. Stabilizaciya kolloidnyh dispersij polimerami [Stabilization of colloidal dispersions by polymers]. Moscow: Mir. 1986. 487 p.
6. Patent RF 2016055 *Magnitnoe maslo i sposob ego polucheniya* [Magnetic oil and method of its production]. Bolotov A.N., Sazontov K.K., Hrenov V.L. Declared 01.07.1991. Published 15.07.1994. Bulletin No. 13.
7. Bajburtskij F.S. Magnitnye zhidkosti: sposoby polucheniya i oblasti primeneniya. URL: <http://mainetiquid.narod.ru/autoritv/008.htm> (date of access: 03.01.2022). (In Russian).
8. Bibik E.E., Griбанov N.M. Conditions for the transition of magnetite from an aqueous suspension to a hydrocarbon. *Collection of abstracts of the 5th All-Union Conference on Magnetic Fluids*. 1985. V. 1, pp 4–6. (In Russian).
9. Bolotov A.N., Novikova O.O., Novikov V.V. Investigation of tribological properties of nanostructured magnetic lubricating oils with various dispersion media. *Trenie i iznos*. 2017. V. 38. No. 2, pp. 107–113. (In Russian).

Поступила в редакцию/received: 12.03.2022; после рецензирования/revised: 22.03.2022;  
принята/accepted: 31.03.2022