

П. И. САНИН

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 23 VI 1948)

Исследование механических свойств минеральных смазочных масел при низких температурах показало, что в потоке они ведут себя не как истинно вязкие ньютоновские жидкости; при достаточно низких температурах масла характеризуются наличием аномалии вязкости (вязкость является функцией градиента скорости) и предельного напряжения сдвига. Таким образом, с точки зрения механических свойств, в зависимости от температуры (при понижении температуры) минеральное масло может вести себя как нормальная ньютоновская жидкость (кривая 1, рис. 1), как неньютоновская жидкость, обнаруживающая аномалию вязкости (кривая 2) и, наконец, как пластичное тело, обладающее предельным напряжением сдвига (кривая 3). Любое минеральное смазочное масло при охлаждении проходит указанные состояния; различие заключается лишь в том, что, в зависимости от состава масел, структурно-механические свойства у различных масел выражены в различной степени и, соответственно, температурные пределы, в которых проявляются эти свойства для различных масел, различны. Указанные соотношения (рис. 1) были нами установлены с помощью уже описанной ранее методики⁽¹⁻³⁾ для ряда минеральных масел*.

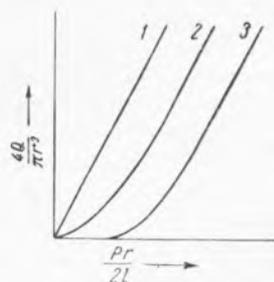


Рис. 1

Вследствие наличия у минеральных смазочных масел аномалии вязкости, которая обнаруживается уже при температурах, близких к 0° , и предельного напряжения сдвига такого рода масла теряют подвижность при относительно высокой температуре. Температуры „застывания“ известных сортов отечественных минеральных смазочных масел, как правило, лежат выше -30° и их применение при более низких температурах затруднено.

С точки зрения сказанного выше, значительный интерес представляют произведенные нами исследования при низких температурах вязкостных свойств индивидуальных углеводородов и синтетических масел.

Были исследованы 15 углеводородов различного строения (предельные углеводороды жирного ряда, нормальные и с разветвленной цепью; ароматические углеводороды — алкилбензол, бензол с нафтеновыми циклами, соединения типа тетрагидронафталина и инда-

Были исследованы 15 углеводородов различного строения (предельные углеводороды жирного ряда, нормальные и с разветвленной цепью; ароматические углеводороды — алкилбензол, бензол с нафтеновыми циклами, соединения типа тетрагидронафталина и инда-

** Достаточно полный обзор литературы по вязкости смазочных масел при низких температурах можно найти в (4). Об аномалии вязкости масел см. также (5).

на), а также смеси углеводородов, содержащих углеводороды одного типа; некоторые из этих смесей представляли собой синтетические масла*.

Применявшаяся нами методика исследования заключалась в следующем. В стандартных капиллярных вискозиметрах типа Уббелоде — Гольде измерялась вязкость данного вещества при различных температурах, вплоть до температур, близких к его температурам „застывания“. Таким образом, устанавливалась зависимость вязкости от температуры в области низких температур. Вместе с тем, путем определения зависимости градиента скорости от напряжения сдвига, устанавливалось, ведет ли себя данное вещество в потоке как нормальная, ньютоновская жидкость (вязкость не зависит от градиента скорости) или для нее при данной температуре характерно наличие аномалии вязкости („вязкость“ зависит от градиента скорости).

Напряжение сдвига ($pr/2l$) и „средние“ градиенты скорости ($4Q/\pi r^3$, где $Q = v/\tau$) вычислялись из размеров вискозиметра (r — радиус капилляра, l — длина капилляра и v — емкость шарика вискозиметра — соответствует объему вещества, протекающего через капилляр в течение времени τ) и экспериментально найденных величин p (перепад давления) и τ .

Численные значения напряжений сдвига в большинстве опытов, проведенных при низких температурах, изменялись в пределах 10—500 дин/см², „средние“ градиенты скорости — в пределах 100—10000 сек.⁻¹. В единичных случаях (весьма широкие значения вязкости) приходилось применять и большие напряжения сдвига до нескольких тысяч дин/см², и, соответственно, значительно меньшие значения „средних“ градиентов скорости, 0,1—4,0 сек.⁻¹.

Ниже сообщаются результаты исследований, проведенных согласно описанной методике.

1. Индивидуальные углеводороды различного строения, в пределах примененных градиентов скорости, ведут себя как нормальные ньютоновские жидкости; аномалия вязкости не была обнаружена в широком интервале температур, вплоть до температур, лежащих лишь на 1—2° (в некоторых случаях на 0,2—0,5°) выше температуры кристаллизации или „застывания“ углеводородов. В том случае, если углеводород не кристаллизовался, сохраняя свойства нормальной жидкости при низких температурах, мы имели чисто „вязкостное застывание“; численное значение вязкости вблизи температуры „застывания“ в этом случае было огромным (десятки тысяч пуазов).

Многие высокомолекулярные углеводороды при низких температурах обладают большой вязкостью и поэтому весьма трудно (медленно) кристаллизуются; при охлаждении ниже температуры кристаллизации они часто образуют стекловидные тела, которые следует рассматривать как переохлажденные жидкости. Прежде чем исследовать механические свойства указанных углеводородов, необходимо также убедиться в том, что они действительно являются индивидуальными углеводородами, а не представляют собой смеси изомеров. Смеси изомеров, естественно, могут обладать аномалией вязкости.

Для двух индивидуальных углеводородов (относительно невысокого молекулярного веса, 160 и 200) нам удалось измерить вязкость при температурах, заведомо ниже их температуры кристаллизации; аномалии вязкости при этом не было обнаружено.

2. Смеси углеводородов одного типа (одного строения и относительно близкого молекулярного веса) в области температур, близких

* Автор пользуется случаем выразить свою глубокую признательность Е. С. Покровской, Д. Н. Андрееву и Л. Г. Жердевой за предоставление препаратов и образцов.

к их температурам „застывания“, также не обнаруживаю: аномалии вязкости. В качестве примера можно привести результаты, полученные при исследовании парафина и церезина; последние, как известно, являются общепризнанными структурообразующими компонентами минеральных смазочных масел.

Хорошо очищенные нами фракции нефтяного парафина (грозненский) и нефтяного церезина (сураханский), состоящие из твердых парафиновых углеводородов (температура плавления парафина по методу Жукова $53,0^\circ$, температура плавления церезина $83,8^\circ$), не обнаруживают аномалии вязкости во всем интервале температур, от $+150^\circ$ до $+54^\circ$ для парафина и от $+150^\circ$ до $+85^\circ$ для церезина. Парафин, например, при температуре $+54^\circ$ имел вязкость, равную $0,0572 \pm 0,0002$ пуазов, независимо от изменения „средних“ градиентов скорости в интервале $225\text{—}2660$ дин/см², при напряжениях сдвига $13\text{—}152$ сек.⁻¹.

3. Нами было получено также 5 образцов синтетических масел. Образец № 1 представлял собой смесь полиизобутиенов среднего молекулярного веса 384 (вязкость при 50° 41,4 сантипуазов, $E_{50} = 7,41$); образец № 2 — смесь гидрированных полиизобутиенов, полученных из образца № 1 (вязкость при 50° 40,6 сантипуазов, $E_{50} = 6,57$). Образец № 3 представлял собой синтетическое масло среднего молекулярного веса 300 (вязкость при 50° 7,78 сантипуазов, $E_{50} = 1,80$). Все образцы синтетических масел теряли подвижность при очень низких температурах. Так, температура „застывания“ образца № 1 была равна -47° , образца № 2 -48° и образца № 3 -64° .

Кривые зависимости вязкости от температуры для указанных образцов масел даны на рис. 2.

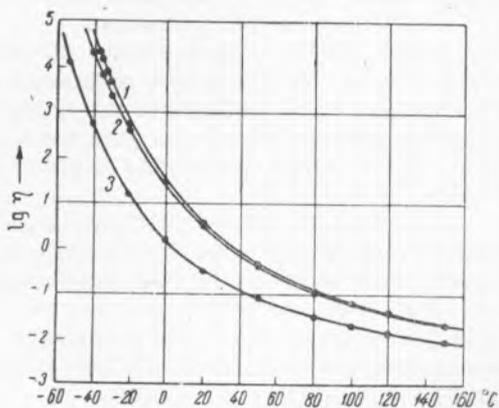


Рис. 2

Кривые зависимости вязкости от температуры для указанных образцов масел даны на рис. 2.

Исследование полученных образцов синтетических масел, по уже описанной выше методике, показало, что последние не обладают аномалией вязкости вплоть до температур, практически допустимых для определения вязкости. Аномалия вязкости не была обнаружена при температурах, соответствующих вязкости порядка 20 000 пуазов. Специальными опытами было также установлено, что синтетические масла не обладают статическим предельным напряжением сдвига. Соответствующие определения, произведенные капиллярным методом, показали, например, что образец № 2 при -40° (вязкость превышает 20 000 пуазов) течет как вязкая ньютоновская жидкость при напряжениях сдвига, составляющих всего $0,002$ г/см².

Вывод относительно отсутствия аномалии вязкости у исследованных углеводородных синтетических масел может быть распространен и на неуглеводородные синтетические масла при том условии, что эти масла представляют собой смеси, содержащие соединения одной и той же структуры и относительно близкого молекулярного веса. Сложные смеси, содержащие структурообразующие компоненты, естественно, при низких температурах будут обладать аномалией вязкости так же, как и минеральные смазочные масла.

Отсутствие структурообразования (аномалии вязкости, статического предельного напряжения сдвига) при низких температурах, наблюдае-

мое для синтетических масел, во-первых, объясняет то обстоятельство, что известные синтетические масла, как правило, характеризуются низкими температурами „застывания“, и, во-вторых, делает их весьма ценными с точки зрения применения при низких температурах. В принципе можно считать, что и из нефтяных дистиллатов можно выделить фракции, не обладающие аномалией вязкости, но практически это невозможно. Будущее в области применения масел при низких температурах, несомненно, принадлежит синтетическим маслам.

Следует отметить то обстоятельство, что рассмотренные нами образцы синтетических масел характеризуются низким индексом вязкости; индекс вязкости по Дину и Девису образца № 2 составляет 45. Тем не менее, такого рода масла, как уже указывалось, сохраняют подвижность при значительно более низких температурах, чем соответствующие минеральные масла, даже если последние и обладают более высокими индексами вязкости. Таким образом, если применение индексов вязкости для характеристики температурной зависимости вязкости в области положительных температур, как отмечалось рядом исследователей, является весьма условным, то тем более затруднительно, вернее невозможно, оценивать по такого рода индексам масла, применяемые и при низких температурах. Синтетическое масло, обладающее низким индексом вязкости, может оказаться значительно более приемлемым, чем минеральное масло с высоким индексом вязкости, но обладающее аномалией вязкости и, следовательно, теряющее свою подвижность при относительно более высоких температурах.

4. Получение синтетических смазочных масел, с точки зрения их применения при низких температурах, должно основываться на наших знаниях о свойствах индивидуальных углеводородов различного строения. Важнейшими характеристиками в этом отношении являются температура кристаллизации углеводорода (в случае, если углеводород кристаллизуется) и зависимость вязкости от температуры в широком интервале температур. Отыскание типов углеводородов, характеризующихся наиболее низкой температурой кристаллизации и наиболее пологой кривой зависимости вязкости от температуры, является основной задачей в этой области.

В экспериментальной части настоящей работы принимали участие Н. В. Мелентьева и В. В. Шер.

Автор выражает свою глубокую признательность акад. С. С. Наметкину за ценные указания, сделанные при проведении работы.

Институт нефти
Академии Наук СССР

Поступило
15 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. И. Санин, Н. В. Мелентьева, Е. В. Поткова, сб. Присадки к смазочным маслам, М. — Л., 1946, стр 97. ² П. И. Санин и Н. В. Мелентьева, Тр. ИГи АН СССР, 3 (1948). ³ П. И. Санин, там же, 3 (1948). ⁴ М. П. Вола-рович, Вязкость смазочных масел при низких температурах, АН СССР, М. — Л., 1944, ч. 1. ⁵ M. M. Jordachescu, Ann. de l'Office National des combustibles liquides, No. 4, 735 (1937)