

УДК 544.723+546.284-31+546.824-31+546.831.4+546.655+665.765

НАНОКОМПОЗИТЫ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ – ЗАГУСТИТЕЛИ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Л.И. Борисенко¹, Г.Г. Мнищенко², К.С. Кулик¹, Л.В. Петрусь¹, И.Я. Сулим¹,
Н.В. Борисенко¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина

²УкрНИИИП "МАСМА", пр. Палладина 46, Киев 03142, Украина

Нанокмозиты MO_2/SiO_2 ($M=Ti, Zr$ и Ce), полученные методом молекулярного наслаивания и пропитки, исследованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии и низкотемпературной десорбции аргона. MO_2/SiO_2 , содержащие 5 % масс. MO_2 , были использованы в качестве загустителей пластичных смазок на основе полиэтилсилоксана ПЭС-5. Полученные смазки отличаются хорошей механической стабильностью и работоспособны до температуры 200 °С.

ВВЕДЕНИЕ

Силикагелевые смазки - это пластичные смазки, в качестве загустителя которых применяют пирогенные и осажденные кремнеземы, а также их модифицированные производные. Такие смазки широко используются в различных узлах трения машин и механизмов. Отсутствие вредного воздействия на организм и экологическая безопасность позволяют применять силикагелевые смазки в пищевой промышленности; их целесообразно использовать в механизмах, работоспособных при высоких температурах, в агрессивных средах, в условиях вакуума и воздействия радиации [1].

В Институте химии поверхности им. А.А. Чуйко были разработаны смазки, где загустителем служил высокодисперсный гидрофобный кремнезем, модифицированный соединениями титана [2]. Однако за последнее десятилетие был создан целый ряд нанокмозитов – потенциальных кандидатов на роль загустителей таких смазок. Наиболее перспективные из них – это кремнеземы, содержащие наночастицы диоксидов титана, циркония и церия [3–6] и обладающие высокой дисперсностью, термо- и радиационной стойкостью. Данные нанокмозиты были дополнительно модифицированы полидиметилсилоксаном для придания им олеофильных свойств. Известно также, что диоксиды титана, циркония и церия повышают термостойкость диметилсилильного покры-

тия, что может улучшить термические характеристики смазок [7, 8].

Цель представленной работы – получение и исследование физико-химических свойств нанокмозитов на основе кремнезема, модифицированного диоксидами титана, циркония и церия, с последующим использованием их в качестве загустителей смазок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный кремнезем SiO_2 "Биосил" (КОЭЗ ИХП НАН Украины) с удельной поверхностью 290 м²/г, ацетилацетонат циркония (Aldrich, >98% $Zr(acac)_4$), ацетилацетонат церия(III) гидрат (Aldrich, $Ce(acac)_3 \cdot H_2O$), тетраизопропоксид титана(IV) (Aldrich, >97% $Ti(i-Pr)_4$), полидиэтилсилоксан ПЭС-5 (плотность = 0,986 г/см³, вязкость при 20 °С = 241 мм²/с) и полидиметилсилоксан ПМС-1000 (молекулярный вес ~7960) (Кремнийполимер, г. Запорожье).

Нанокмозиты MO_2/SiO_2 получены методом молекулярного наслаивания ($M - Ce, Zr$) или пропитки ($M - Ti$). Модифицирование кремнезема проводили в стеклянном двугорлом реакторе с механической мешалкой и обратным холодильником. В реактор помещали навеску SiO_2 (предварительно прокаленную при 550 °С для удаления адсорбированной воды и органических примесей) и порции растворов $Zr(acac)_4$ или $Ce(acac)_3$. Реакцию ацетилацетонатов циркония или церия с силанольными группами SiO_2 проводили при температуре кипения растворителя (76 °С) 1 ч

при постоянном перемешивании. Полученный модифицированный кремнезем отфильтровывали и промывали двумя порциями CCl_4 . Образец сушили, затем прокаливали при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Операции модифицирования – прокаливания чередовали от 1 до 4 раз, чтобы получить наноккомпозит с различным содержанием CeO_2 или ZrO_2 . Наноккомпозиты $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ были получены методом пропитки кремнезема раствором тетраизопророксида титана в CCl_4 . Пропитку и после-

дующую сушку осуществляли при комнатной температуре, а деструкцию адсорбированного $\text{Ti}(\text{i-Pr})_4$ при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. ПМС-1000 наносили на исходный и модифицированные кремнеземы из раствора в гексане. Затем образцы сушили и прокаливали при $350\text{ }^\circ\text{C}$.

В качестве дисперсной фазы использовали SiO_2 ; SiO_2 , модифицированный ПМС-1000, а также диоксидами церия, циркония и титана в комбинациях, указанных в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики кремнеземов, модифицированных диоксидом титана, циркония, церия и ПМС

Наноккомпозит	C_{MO_2} , % масс	$C_{\text{ПМС}}$, % масс	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
SiO_2	0	0	290
$\text{SiO}_2/\text{ПМС}$	0	5	287
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ПМС}$	5	5	283
$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{ПМС}$	5	5	282
$\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$	5	0	265

Смазки получали путем диспергирования загустителя в дисперсионной среде при комнатной температуре с последующей гомогенизацией. Дисперсионной средой служила полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5. Выбор дисперсионной среды обусловлен тем, что смазки данного типа предполагается использовать в условиях широкого диапазона температур, в том числе, и свыше $200\text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что смазочную композицию также получали при нагревании до различных температур, при этом оказалось, что свойства смазок не зависят от температуры приготовления.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре в диапазоне углов 2Θ от 10 до 70 градусов. Использовали CuK_α -излучение и никелевый фильтр.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) полученных образцов измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона.

Термические исследования выполняли на дериватографе марки Q-1500D фирмы MOM (Венгрия) с компьютерной регистрацией данных в области температур 20 – $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость нагрева образца составляла $10\text{ }^\circ\text{C}$ в минуту. Одновременно регистрировали кривые ДТА, ТГ и ДТГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были получены и исследованы новые силикагелевые смазки, загустителем которых служил SiO_2 , содержащий наночастицы CeO_2 , TiO_2 и ZrO_2 . Такие наноккомпозиты получали модифицированием SiO_2 ацетил-ацетонатами церия, циркония или тетраизопророксидом титана с последующей термообработкой в окислительной атмосфере воздуха.

На рис. 1 приведены дифрактограммы наноккомпозитов MO_2/SiO_2 , прокаленных при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что нанесенная фаза, в основном, является рентгеноаморфной. С увеличением содержания диоксидов в образцах в дифрактограммах наблюдаются уширенные пики, которые можно отнести для церийкремнеземов к наноразмерным кристаллам CeO_2 кубической модификации (JCPDS # 75-76). В случае титанокремнеземов фаза TiO_2 представлена анатазом (# 86-157), а в цирконийсодержащем кремнеземе ZrO_2 находится в тетрагональной модификации (# 79-1769), что хорошо согласуется с результатами работ [3–6].

Как видно из рис. 1, для TiO_2 , ZrO_2 и CeO_2 существует концентрационный предел ниже которого эти диоксиды находятся в рентгеноаморфном состоянии – $10,0$; $10,2$ и $6,6\text{ \% масс.}$, соответственно. Исходя из

того, что аморфные загустители для смазок будут работать лучше кристаллических, количество модификатора подбирали таким

образом, чтобы содержание диоксида металла в нанокмпозитах составляло 5 % масс. (табл. 1).

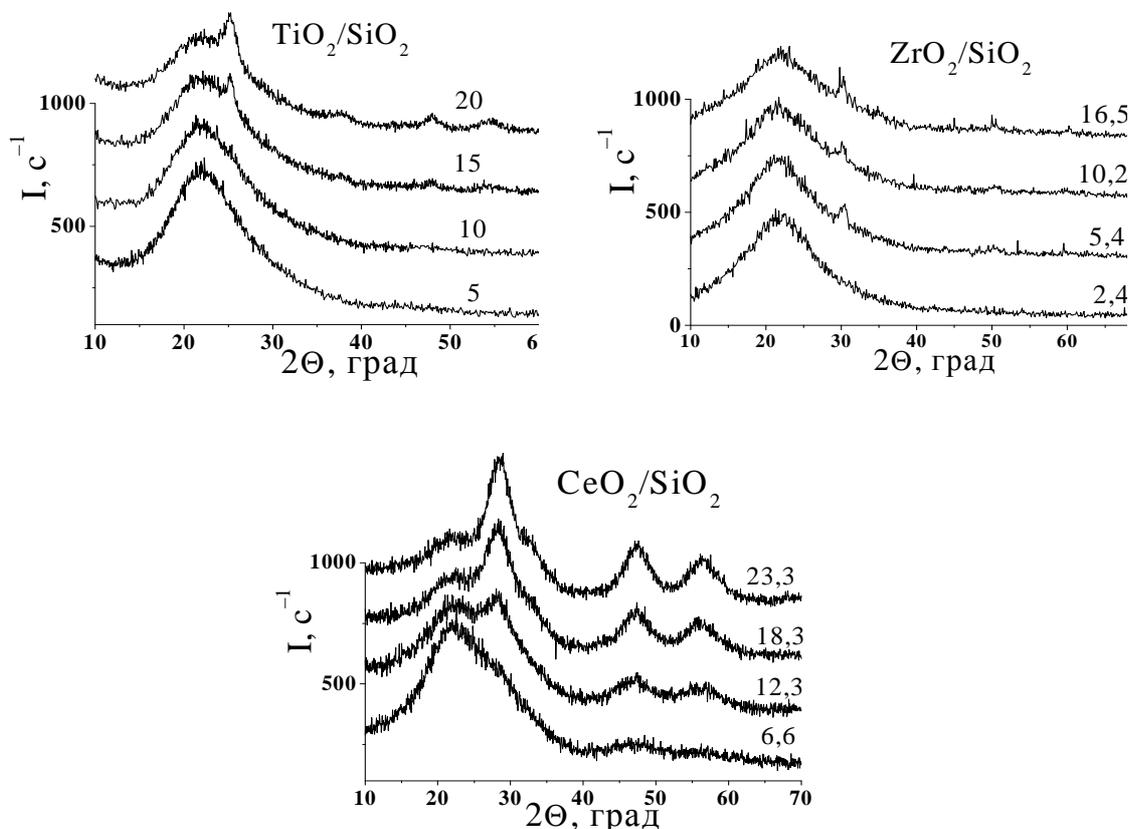


Рис. 1. Дифрактограммы нанокмпозитов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, прокаленных при 550°C . На кривых указано содержание диоксида металла в % масс.

Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) образцов SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, модифицированных ПМС, приведены на рис. 2. Если за меру термостойкости таких нанокмпозитов принять температуру максимума разложения адсорбированного ПМС-1000 (кривые ДТА), то можно утверждать, что диоксиды титана и циркония повышают термостойкость полидиметилсилоксанового покрытия с 474°C до 504°C и 546°C соответственно.

Выбор масляной основы смазочной композиции также осуществлялся с учетом возможности создания высокотемпературных смазок. При получении представленных силикагелевых смазок дисперсионной средой служила полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5.

Свойства полученных смазок представлены в таблице 2, по данным которой можно судить о том, что загущающая способность зависит от природы загустителя. Так, смазку второго класса пенетрации¹ ($(265 - 295) \times 10^{-4}$ м [1]) на исходном SiO_2 получили, используя 7 % загустителя в смазочной композиции. Модифицирование же SiO_2 приводит к снижению его загущающей способности. Так, при загущении ПЭС-5 семью процентами $\text{SiO}_2/\text{ПМС}$ была получена слабоструктурированная система. Чтобы получить смазку того же класса пенетрации, количество загустителя было увеличено до 14 %.

¹Пенетрация выражается в числах пенетрации по глубине погружения конуса определённой стандартной формы и массы в смазку, под воздействием силы тяготения, в течение стандартизованного времени (5 с) при температуре 25°C (ГОСТ 5346).

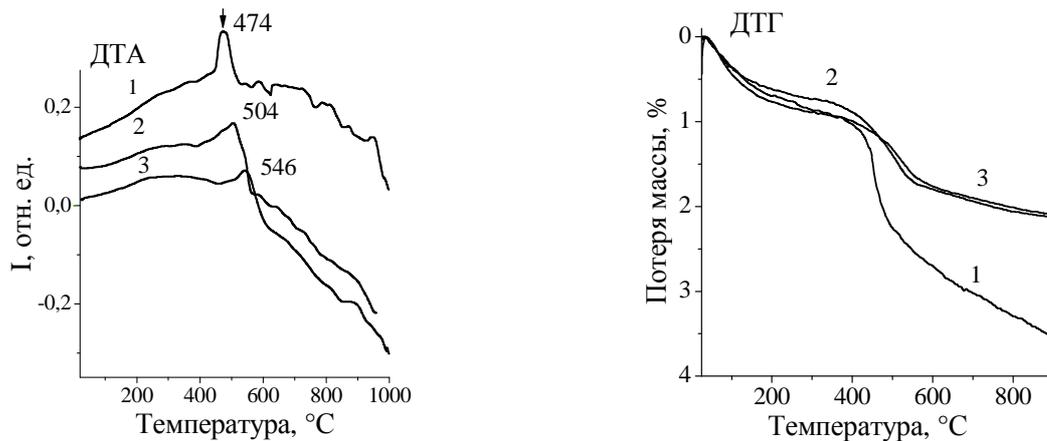


Рис. 2. Термический анализ кремнеземов: 1 – SiO_2 , 2 – $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и 3 – $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, модифицированных полидиметилсилоксаном.

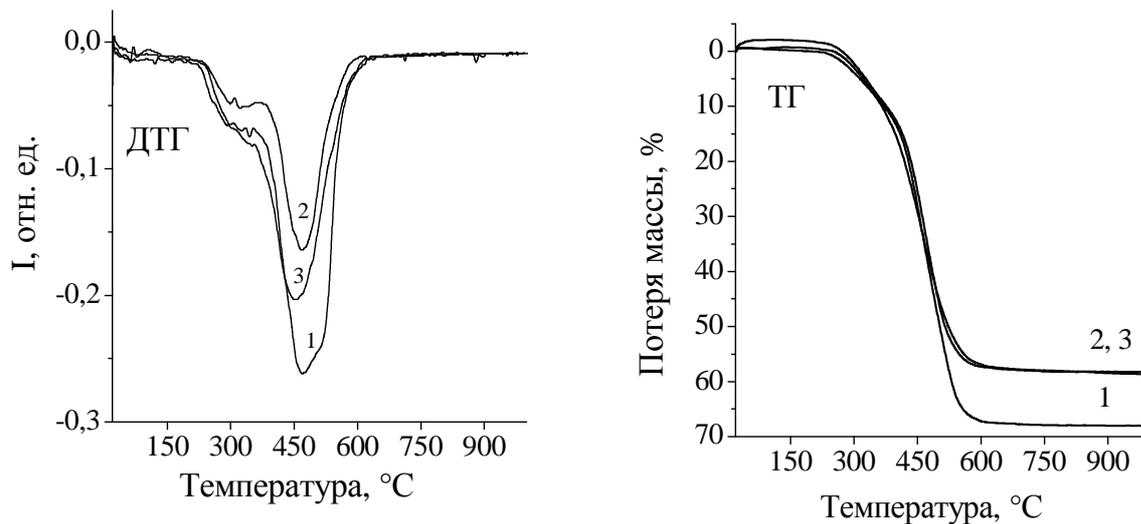


Рис. 3. Термический анализ смазок на основе ПЭС-5 и 1 – $\text{SiO}_2/\text{ПМС}$, 2 – $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ПМС}$ и 3 – $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ПМС}$.

Нанесение на поверхность кремнезема диоксидов титана, циркония и ПМС также уменьшает загущающую способность (количество загустителя составляет 18 %). Все смазки имеют достаточно устойчивую структуру, зависящую от состава загустителя. Оценка смазки по показателю "коллоидная стабильность" показывает, что наибольший процент отделения масла у смазки на исходном SiO_2 (11,7 %). Увеличение количества загустителя приводит к уменьшению показателя коллоидной стабильности смазки.

Для оценки высокотемпературных свойств смазочных композиций были измерены показатели термоупрочнения (ГОСТ

7143) и испаряемости (ГОСТ 9566) смазок. Следует отметить, что при температуре 200 °C даже на исходном SiO_2 смазка упрочняется на 230 %. Введение в смазочную композицию модифицированных кремнеземов приводит к еще более сильному упрочнению смазки (при использовании ПМС – до 267 %, ZrO_2 – до 352 %, TiO_2 – до 464 %). Однако после охлаждения смазок до температуры 20 °C и механического воздействия на них (перебивание в пенетрометре), указанные композиции разрушились до первоначального состояния. Показатель испаряемости всех смазок при 200 °C составляет 0,8–0,9 % и обусловлен свойствами ПЭС-5.

Таблица 2. Свойства смазок, полученных загущением ПЭС-5 кремнеземами

Загуститель/ количество, % масс.	Р, м 10 ⁻⁴ при 25 °С,			К, %	Кt, %	Ис, %	Рсв, Н
	60	1000	10000				
SiO ₂ / 7 %	279	320	разрушение	11,7	230	0,9	1300
SiO ₂ /ПМС/ 14 %	295	309	разрушение	4,2	267	0,9	1170
SiO ₂ /ZrO ₂ /ПМС/ 18 %	265	243	388	5,1	352	0,8	1100
SiO ₂ /TiO ₂ /ПМС / 18 %	295	313	452	3,5	464	0,9	1230
SiO ₂ /CeO ₂ / 18 %	307	270	300	10,4	113	0,9	1230

Р – пенетрация при перебивании (механическом воздействии) 60–10000 ударами, К – коллоидная стабильность², Кt – коэффициент термоупрочнения³ смазки при 200 °С, Ис – испаряемость при 200 °С, Рсв – нагрузка сваривания⁴.

Результаты термического анализа смазок с помощью дериватографа представлены на рис. 3. Из кривых ТГ и ДТГ можно сделать вывод, что все смазки выше температуры 230 °С подвержены деструкции и улучшение температурных характеристик возможно только в случае замены ПЭС-5 на более термостойкую жидкость.

Оценивая смазочные свойства на четырехшариковой машине трения, можно сделать вывод, что все смазки требуют добавления присадок, которые бы улучшили эти свойства. Такими присадками могут быть графит и дисульфид молибдена, которые не снижают высокотемпературных свойств пластичных смазок, но при этом могут улучшить их смазывающие свойства.

Наиболее важные результаты были получены при исследовании механической стабильности полученных смазок. Известно, что хорошая механическая стабильность – отличительная особенность силикагелевых смазок [9]. При этом интересно было сравнить, насколько устойчивой остается структура смазочной композиции после ее дополнительной механической обработки. В отличие от смазок, полученных на SiO₂, смазки на модифицированных кремнеземах при дополнительной механической обработке (перебивании 1000 и даже 10000 ударами) несколько стабилизируют свою структуру, что, безусловно, является их положительной характеристикой. Стабилизация структуры после

механической обработки особенно характерна при использовании в качестве модификатора диоксида церия. Изменение пенетрации после 10000 ударов незначительно (307×10⁻⁴ против 300×10⁻⁴ м), тогда как при использовании SiO₂ и SiO₂/ПМС происходит разрушение смазки (табл. 2).

ВЫВОДЫ

Модифицирование кремнезема приводит к уменьшению загущающей способности ПЭС-5 в ряду SiO₂ (7 %) < SiO₂/ПМС (14 %) < SiO₂/TiO₂/ПМС (18 %) = SiO₂/ZrO₂/ПМС (18 %) = SiO₂/CeO₂ (18 %). Для улучшения смазочных свойств нанокompозитов на основе диоксидов кремния, титана, циркония, церия и ПЭС-5 необходимо введение присадок. Все полученные смазки отличаются хорошей механической стабильностью. Наилучшей стабилизацией структуры после механической обработки характеризуется смазка, содержащая в составе диоксид церия.

²Коллоидная стабильность характеризуется степенью отделения из смазки дисперсионной среды – масла. Ее определяют при отпрессовывании масла из смазки на приборе КСА (ГОСТ 7142).

³Термоупрочнение оценивают, измеряя предел прочности смазок до и после выдержки при повышенных температурах (ГОСТ 7143).

⁴Нагрузка сваривания - это усилие, при котором трущиеся поверхности не в состоянии перемещаться (проскальзывать) относительно друг друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ищук Ю.Л.* Состав, структура и свойства пластичных смазок. – К.: Наук. думка, 1996. – 513 с.
2. *Мащенко В.М., Ищук Л.П., Хаббер Н.В. и др.* Бутоксияэросилы – загустители смазочных материалов // Хим. и технол. топлив и масел. – 1972. – № 1. – С. 55–58.
3. *Gun'ko V.M., Boratyrev V.M., Leboda R. et al.* Titania deposits on nanosilicas // *Annal. Univ. Mariae Curie-Sklodowska. Sect. AA.* – 2009. – V. 64. – P. 21–48.
4. *Борисенко Н.В., Сулим И.Я., Борисенко Л.И.* Модифицирование высокодисперсного кремнезема ацетилацетонатом циркония // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 191–195.
5. *Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun'ko V.M.* Influence of silica matrix morphology on characteristics of grafted nanozirconia // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255, N 17. – P. 7818–7824.
6. *Кулик К.С., Борисенко Н.В.* Синтез и свойства нанокompозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 303–310.
7. *Dyachenko A.G., Borysenko M.V., Pakhovchyshyn S.V.* Hydrophilic/hydrophobic properties of silica surfaces modified with metal oxides and polydimethylsiloxane // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2004. – V. 22, N 6. – P. 511–516.
8. *Gun'ko V.M., Borysenko M.V., Pissis P. et al.* Polydimethylsiloxane at the interfaces of fumed silica and zirconia/fumed silica // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 7143–7156.
9. *Бакалейников М.Б., Синицин В.В.* Свойства силикагелевых пластичных смазок на нефтяных маслах // Хим. и технол. топлив и масел. – 1967. – №3. – С. 50–52.

Поступила 01.03.2010, принята 17.03.2010

Нанокompозити діоксидів кремнію, титану, цирконію і церію – загусники пластичних мастил

Л.І. Борисенко¹, Г.Г. Мнищенко², К.С. Кулик¹, Л.В. Петрусь¹, І.Я. Сулим¹, М.В. Борисенко¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна

²УкрНДІНП "МАСМА", пр. Палладіна 46, Київ 03142, Україна

Нанокompозити MO_2/SiO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ та Ce), одержані методом молекулярного нашарування і просочення, досліджені методами рентгенофазового аналізу, термогравіметрії і низькотемпературної десорбції аргону. MO_2/SiO_2 , що містять 5 % мас. MO_2 , були використані як загусники пластичних мастил на основі поліетилсилоксану ПЕС-5. Створені мастила відрізняються гарною механічною стабільністю і працездатні до температури 200 °С.

Silica, Titania, Zirconia and Ceria Nanocomposites – Greases Thickener

L.I. Borysenko¹, G.G. Mnischenko², K.S. Kulyk¹, L.V. Petrus¹, I.Ya. Sulym¹, M.V. Borysenko¹

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17, General Naumov street, Kyiv 03164, Ukraine

²Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry, "MASMA"

Nanocomposites of MO_2/SiO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ and Ce), prepared by molecular layering and impregnation methods, are investigated by X-ray diffraction analysis, thermogravimetry and low-temperature desorption of argon. MO_2/SiO_2 , containing 5 % wt. MO_2 , were used as a thickener of greases based on polyethylsiloxane PES-5. These siloxane greases are distinguished by good mechanical stability and are efficient up to 200 °C.