

УДК 621.892

Оригинальная статья

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ СМАЗОЧНЫХ НАНОМАСЕЛ

А.Н. Болотов, О.О. Новикова, В.В. Мешков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

170026, Россия, Тверь, наб. А. Никитина, 22

alnikbltov@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascn/2022.14.531

Аннотация: В области трибологии перспективны магнитные смазочные масла, в которых для повышения их коллоидной устойчивости используют полимеры, однако их применение ограничено низкой намагниченностью коллоида. Повысить намагниченность наномасел возможно путем синтеза полимерных оболочек непосредственно на поверхности магнитных частиц в процессе получения наномасел. Описаны особенности технологии синтеза магнитных смазочных наномасел с полимерными сольватными оболочками на частицах, которые защищают их от коагуляции. Полимеризация молекул гидрокислоты протекает по механизму поликонденсации на твердой поверхности магнетита. Вязкость магнитного коллоида возрастает из-за увеличения толщины сольватной оболочки. Исходя из этого предложено дифференциальное уравнение, которое показывает зависимость скорости роста вязкости коллоида от скорости реакции поликонденсации. Экспериментальная проверка уравнения показала, что оно выполняется с точностью до 8%. Полученное уравнение позволяет определить важную термодинамическую характеристику – энергии активации процесса синтеза полимерных оболочек на поверхности дисперсных частиц. Для расчетов нужно знать скорость изменения вязкости коллоида с дисперсионной средой без мономера (гидрокислоты). Поэтому, в процессе синтеза полимера отбираются пробы промежуточного магнитного коллоида небольшого объема, которые используются для определения вязкости коллоида и дисперсионной среды, содержащей мономер. Затем находится вязкость коллоида с чистой дисперсионной средой, необходимая для расчетов энергии активации реакции поликонденсации. По оценочным расчетам, ошибка определения энергии активации не превышает 11%. На практике, с помощью установленного значения энергии активации полимеризации, можно выполнять целенаправленный выбор оптимального температурно-временного режима стабилизации магнитного коллоида с целью получения магнитного наномасла с требуемыми характеристиками вязкости и агрегативной устойчивости. Экспериментальные исследования проводились на специально разработанных приборах для оценки коллоидной стабильности и динамической вязкости магнитных коллоидов.

Ключевые слова: коллоидные системы, магнитные смазочные наномасла, вязкость, коллоидная устойчивость, энергия активации полимеризации.

1. Введение

В настоящее время большой научный и практический интерес проявляется к коллоидным системам, содержащим нанодисперсную магнитную фазу [1-5]. Такие коллоидные системы принято называть магнитными нанодисперсными жидкостями или наножидкостями. Магнитные свойства жидкостям придают твердые ферри – или ферромагнитные частицы размером от 10 до 100 нм. Добавление в

несущую жидкую основу магнитных частиц приводит к существенному изменению их физических свойств. Существуют различные методы исследования магнитных наножидкостей, которые позволяют глубже раскрыть их свойства и на этой основе полноценно использовать в научных и практических целях [6, 7].

Наиболее широко для исследований магнитных наножидкостей используют магнитометрические методы [1, 8], которые позволяют раскрыть особенности процессов намагничивания и перемагничивания магнитных коллоидов, агрегации частиц, структурирования и т.д.

Не менее часто используют методы реометрии для экспериментального изучения течения магнитных коллоидов в магнитных полях [1, 9]. Исследование реологических свойств магнитной наножидкости позволяет получать новые результаты о механизме диссипативных процессов, структурной стабильности и определить такие параметры как, например, гидродинамический размер частиц и их геометрию.

Измерение реологических свойств магнитных наножидкостей важно проводить в связи с необходимостью постоянного контроля технологии их производства. Существенные отклонения реологических свойств наножидкостей от принятых норм могут оказаться не только на снижении качества готовых технических устройств, но и привести их к выходу из строя.

Одной из разновидностей магнитных наножидкостей являются магнитные смазочные наномасла, которые перспективны для применения в триботехнических системах [3, 4, 10, 11]. Начальные этапы технологии синтеза магнитных наножидкостей и наномасел в основном совпадают.

Однако более высокие требования к колloidной 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, тепловыделение и др. Регулировать вязкость наномасел на этапе получения так же можно посредством изменения состава, размеров и структуры сольватных оболочек.

В литературе описаны способы стабилизации колloidных систем с помощью полимеров [14]. На практике для создания магнитных коллоидов такой подход используется редко из-за низкой намагниченности готового

продукта. Поэтому, нами предложено, для получения коллоидно-стабильных наномасел, защищать магнитные частицы от агломерации полимерными оболочками, синтезированными в ходе получения наномасел [12].

Для реакций поликонденсации, протекающих в присутствии твердой поверхности характерно адсорбционное взаимодействие с подложкой мономеров участвующих в реакции, что приводит к снижению их подвижности. Однако, как правило, скорость реакции в присутствии поверхности всегда выше, что объясняется активирующим действием поверхности и повышением упорядоченности молекул в адсорбционном слое [19].

Для более глубокого понимания особенностей протекания процесса поликонденсации при синтезе оболочек необходимо знать численное значение энергии активации этого химического процесса. Кроме того, знание энергии активации позволяет целенаправленно выбирать параметры технологического процесса синтеза защитных оболочек с целью получения коллоидно-стабильных наномасел с реологическими свойствами, определяемыми конкретными условиями применения их в трибоузлах.

Предлагается новый физико-химический подход к определению энергии активации процесса синтеза полимерных оболочек основанный на реологических измерениях. Ранее в области химии полимеров было принято использовать реологические параметры полимеров в основном для определения таких характеристик, как энергии активации вязкого течения, характерного времени релаксации, критических температур и некоторых других [15].

Цель работы заключалась в разработке нового подхода к определению энергии активации процесса поликонденсации при синтезе полимерных оболочек основанного на результатах вискозиметрических исследованиях проб промежуточного магнитного коллоида.

2. Приборы и материалы для вискозиметрических исследований

Магнитный вискозиметр Reotmag-1B. Для исследования реологических свойств магнитных наножидкостей разработан ротационный вискозиметр [21]. Магнитный вискозиметр предназначен для реологических исследований в режиме, когда скорость вращения (градиент скорости сдвига) остается постоянной. Вискозиметр позволяет измерять стандартные характеристики магнитных наножидкостей (коэффициент вязкости, пластическая вязкость, предельное напряжение сдвига и др.), а также изучать структурные особенности жидкостей при сдвиговых напряжениях. Скорость сдвига в жидкости может стабильно

поддерживаться в широком диапазоне $1\div 5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Исследования вязкости наномасел проводили в условиях комнатной температуры при скорости сдвига $4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и воздействии магнитного поля 0,02 Тл. При выбранной скорости сдвига магнитные агрегаты присутствующие в жидкости в основном разрушаются.

Прибор для изучения коллоидной устойчивости магнитных жидкостей и наномасел. Детальное описание прибора приведено в [18]. Магнитный коллоид помещается в неоднородное поле, характеризуемое определенным градиентом напряженности магнитного поля. О коллоидной устойчивости наномасла судят по необратимым изменениям намагниченности коллоида, в котором, под действием магнитных взаимодействий происходит коагуляция частиц и их осаждение в область с максимальным значением напряженности поля.

Технология получения опытного магнитного наномасла. Для исследований выбрано магнитное наномасло, на основе диэфира карбоновой кислоты – диоктилового эфира себациновой кислоты (ДОС) обладающего высокими антифрикционными и противоизносными свойствами.

Наиболее распространенным способом получения магнитных наножидкостей на основе магнетита является метод осаждения солей железа (II и III валентных) с последующей отмыvkой и пептизацией [5, 12]. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков, которые заключаются в следующем. 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.

На первом этапе получали магнитное масло на основе диэфира карбоновой кислоты используя метод синтеза в эмульсии. Сущность метода заключается в следующем. В эмульсию, образованную диэфиром ДОС (52,4 г), ПАВ-стабилизатором – рицинолевой кислотой (11,5 г) и водой при перемешивании и температуре $70\div 90^\circ\text{C}$ вводиться последовательно аммиак (водн.) и раствор солей железа из расчета выхода сухого магнетита 34,7 г. Синтез коллоида ведется в течение 5 минут. На поверхности образующихся частиц магнетита формируется мономолекулярный слой адсорбированного ПАВ-стабилизатора и переводит их в органическую фазу [13]. Полученная эмульсия охлаждается до температуры $30\div 40^\circ\text{C}$, водный раствор соли после разделения сливаются на водоочистку. Затем полученный колloid декантируют и промывают несколькими порциями дистиллированной

воды. Захваченная вода удаляется выпариванием при перемешивании.

Низкая вязкость и испаряемость полученного магнитного коллоида, сочетающаяся с удовлетворительной агрегативной устойчивостью, позволяет использовать его в высокоскоростных легконагруженных узлах трения. Вместе с тем, для использования в тяжелонагруженных узлах трения наномасло плохо подходит, в частности, из-за недостаточной устойчивости в сильных магнитных полях, обусловленной малой толщиной сорбционных оболочек

В мировой практике известны способы стабилизации коллоидных систем с помощью полимеров [14]. 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 к уменьшению объемной доли магнитных частиц.

Разработана технология получения магнитных наномасел путем синтеза полимерных сольватных оболочек на магнитных частицах. Преимущество разработанного способа получения магнитного наномасла состоит в том, что синтез стабилизатора 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 коллоидную устойчивость и вязкость магнитного наномасла в широком пределе в зависимости от триботехнического назначения.

Технологическая схема получения магнитного наномасла следующая. Полученный на первом этапе магнитный промежуточный колloid с намагниченностью насыщения 35-37 кА/м помещают в 3-горлую колбу, снаженную затвором с мешалкой, ловушкой с обратным холодильником и термометром. В реакционную смесь вводят дополнительное количество мономера (рициновой кислоты) и проводят окончательную стабилизацию путем синтеза олигоэфира при перемешивании. Температура в реакторе повышается до 140÷180 °C (при температуре 140 °C реакция протекает медленно, при температуре более 180 °C постепенно образуются пространственно сшитые полимерные структуры). Время синтеза полимерных оболочек 50÷100 часов в зависимости от температуры и концентрации мономера. Вода, выделяемая в ходе реакции поликонденсации гидроксикислоты, конденсируется в

холодильнике и собирается в ловушке. Приведенные в работе экспериментальные данные по вязкости магнитного коллоида получены при введении в колloid на втором этапе синтеза 14,5 г мономера.

Описанная технология получения магнитного масла путем синтеза полимерных сольватных оболочек непосредственно на магнитных частицах позволяет изменять вязкость магнитного наномасла с намагниченность 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/м².

3. Теоретический анализ кинетики протекания реакции синтеза полимерных оболочек на дисперсных частицах

На первом этапе синтеза магнитного коллоида на поверхности частиц магнетита образуется мономолекулярный слой из адсорбированных молекул рициновой кислоты, которые занимают все активные центры на поверхности. Молекулы этого слоя химически связаны с поверхностью и слабо подвержены термоактивированной десорбции. Молекулы в первом молекулярном слое ориентированы своими слабополярными углеводородными цепями приблизительно нормально к поверхности [20].

На втором этапе синтеза коллоида на первом молекулярном слое адсорбируются молекулы оксикислоты (мономера), находящиеся в растворе. Молекулы первого монослоя служат адсорбционными центрами для второго слоя. Полярная часть адсорбированных молекул второго слоя направлена от поверхности в сторону растворителя. Затем формируется третий менее упорядоченный молекулярный слой, в котором молекулы оксикислоты направлены полярной частью к поверхности. Наиболее активно поликонденсация протекает между молекулами первого и второго слоя, поскольку молекулярная подвижность этих молекул более низкая. Химическая реакция поликонденсации происходит между полярными –ОН радикалами сопряженных молекул и сопровождается выделением воды.

Рассмотрим зависимость вязкости магнитного коллоида от скорости реакции полимеризации и от времени. Будем полагать, что механизм роста цепи при формировании защитных оболочек позволяет рассматривать полимеризацию как радикальную поликонденсацию (ступенчатый характер, образование низкомолекулярных продуктов реакции) [15-17].

Скорость роста v цепи можно принять равной скорости исчезновения мономера [16,17]:

$$v = -\frac{d[M]}{dt}, \quad (1)$$

где t – время, $[M]$ – концентрация мономера в растворе. Скорость реакции

роста цепи можно представить следующим образом:

$$v = K [C_1][C_2], \quad (2)$$

где $[C_1]$ – концентрация молекул мономера (жирной кислоты), образующей мономолекулярный слой на поверхности частиц, $[C_2]$ – концентрации молекул мономера около поверхности, K – константы скорости роста цепи. В результате конкурирующих процессов адсорбции молекул второго слоя и их десорбцией устанавливается равновесная концентрация адсорбированных молекул $[C_2]$. Поскольку молекулы вступают в реакцию попарно, то можно считать $[C_1] \approx [C_2]$. Величину $[C_2]$ можно принять приблизительно постоянной, так как количество центров адсорбции меняется слабо. Отсюда следует, что скорость реакции поликонденсации на поверхности частиц приблизительно постоянна, по крайней мере, на начальном этапе.

Используя уравнение Аррениуса, описывающее влияние температуры на скорость химических реакций, выражение (2) можно переписать так:

$$v = A_1 [C_2]^2 \exp\left(-\frac{E}{R_k T}\right), \quad (3)$$

где A_1 – предэкспоненциальный множитель (не зависит от температуры), R_k – универсальная газовая постоянная, T – температура, E – энергия активации полимеризации.

Энергия активации – эмпирически определяемый параметр, характеризующий показательную зависимость константы скорости реакции от температуры. Скорость химической реакции зависит от величины энергии активации. Причем, если энергия активации мала, то за единичное время энергетический барьер преодолеет большое число молекул и поэтому скорость реакции будет высокой; если же энергия активации велика, то энергетический барьер преодолеет меньшее число молекул, и реакция будет протекать медленно.

Прологарифмируем уравнение (3) и получим удобное для дальнейшего анализа выражение:

$$\ln v = \text{const} - \frac{E}{R_k T}. \quad (4)$$

Вязкость η магнитных наножидкостей в первом приближении можно выразить через вязкость дисперсионной среды η_0 пользуясь формулой, полученной А. Эйнштейном:

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi), \quad (5)$$

где a – коэффициент, φ – объемная концентрация дисперсных частиц, η_0 –

вязкость основы. Коэффициент a изменяется от 2,5 при малых концентрациях частиц до 25 при умеренных концентрациях, далеких от значения, соответствующего плотной кубической упаковки. Объемную концентрацию можно выразить через концентрацию частиц в коллоиде n , объем частиц V_p и объем сольватной оболочки V_s : $\phi = n(V_p + V_s)$. Объем сольватной оболочки приблизительно равен: $V_s \approx V_m N$, где V_m – эффективный объем мономера, N – количество мономеров на поверхности частиц в составе олигомера. Учитывая формулу (5), вязкость магнитного коллоида будет равна:

$$\eta = \eta_0 [1 + an(V_p + V_m N)]. \quad (6)$$

Будем полагать, что в процессе роста цепи коэффициент a не изменяется и форма частиц остается близкой к сферической. Продифференцировав уравнение (6) по времени, получим:

$$\frac{d\eta}{dt} = \eta_0 an V_m \frac{dN}{dt}.$$

В этом выражении (см. формулу (1)):

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{dM}{dt} = -v.$$

В окончательном виде уравнение описывающее кинетику изменения вязкости следующее:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\eta_0 an V_m. \quad (7)$$

Таким образом, из формулы (7) следует, что скорость изменения вязкости пропорциональна скорости реакции роста цепи.

Рассмотренный подход к определению скорости реакции полимеризации имеет некоторые некритичные недостатки. Коэффициент a можно считать постоянным только для коллоидов незначительно отличающихся размером дисперсных частиц. Однако это не играет большой роли, поскольку в уравнение (7) входит дифференциальное значение вязкости. Вязкость дисперсионной среды η_0 изменяется в процессе синтеза из-за конверсии мономера и некоторого изменения ее молекулярной структуры. Этот недостаток построенной кинетической модели полимеризации можно исключить, если, например, в расчетах использовать эффективную вязкость коллоидов, у которых в дисперсионной среде не содержится мономер.

4. Результаты экспериментального определение энергии активации полимеризации

Во время синтеза сольватных оболочек из реактора с периодичностью 5÷20 часов отбирались пробы магнитного наномасла

объемом $4 \div 5$ см³. На ротационном вискозиметре определялась вязкость наномасел и отдельно вязкость дисперсионной среды. Дисперсионная среда отделялась от коллоида в сильно неоднородном магнитном поле с градиентом 10^8 А/м². В таких магнитных полях происходит коагуляция магнитных частиц и достаточно просто выделить дисперсионную среду содержащую диоктилсебацинат и мономер. После этого, зная вязкость пробы наножидкости и дисперсионной среды расчетным способом определялась приведенная вязкость наножидкости с дисперсионной средой без мономера. Таким образом, для упрощения анализа характера изменения вязкости наножидкости в процессе синтеза, исключали неопределенное влияние на нее молекул мономера и олигомеров, находящихся в коллоиде в процессе синтеза. Кинетика изменения приведенной вязкости магнитного наномасла в зависимости от времени и температуры синтеза оболочек показана на рис. 1. В начальный момент времени вязкость опытных жидкостей одинаковая, поскольку они имеет идентичный состав и структуру оболочек частиц.

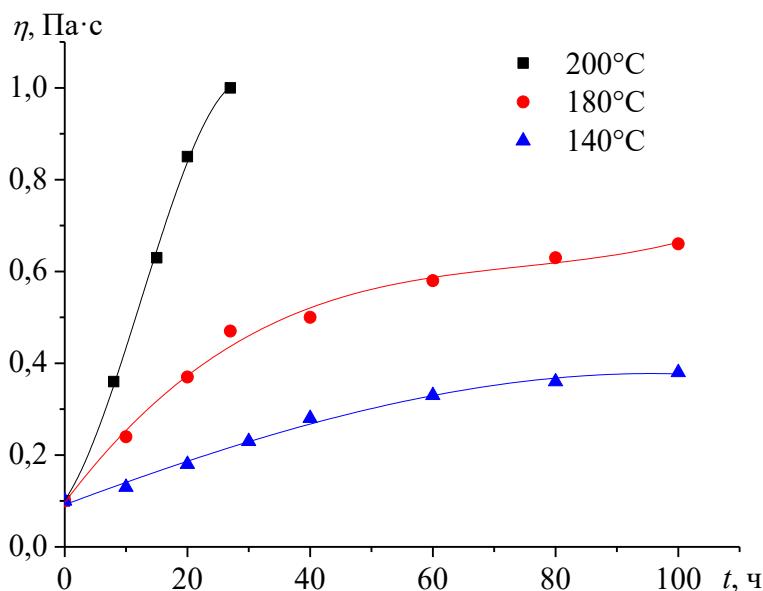


Рис. 1. Зависимость вязкости магнитного коллоида на основе диэфиров карбоновых кислот от времени синтеза полимерных оболочек при различных температурах.

Ход кривых увеличения вязкости от времени (см. рис. 1) качественно не изменяется при повышении температуры синтеза. На начальных участках графиков скорость роста вязкости остается почти постоянной, а затем уменьшается. Такой ход кривых хорошо согласуется с теорией протекания процессов поликонденсации [16]: вначале скорость полимеризации изменяется слабо, а затем начинает заметно уменьшаться по мере конверсии мономера в растворе.

Экспериментально было проверено уравнение (7), описывающее

кинетику процесса роста сольватных оболочек. Если уравнение (7) проинтегрировать, то можно получить следующее соотношение:

$$\frac{\Delta \eta_i}{\Delta m_i} = const,$$

где $\Delta \eta_i$ и Δm_i – изменение коэффициента вязкости и массы мономера в растворе за время Δt_i , i – номер опыта, $i=1\dots7$. Масса мономера Δm_i пропорциональна массе воды образовавшейся в процессе реакции поликонденсации. Для опытной проверки соотношения (8), в процессе проведения синтеза полимерных оболочек при температуре 140 °C отбиралась проба промежуточного коллоида и одновременно измерялась масса побочного продукта синтеза.

Было установлено, что относительный доверительный интервал изменения правой части соотношения (8) равнялся 8%. С учетом всех погрешностей экспериментальных измерения, можно утверждать, что формула (7) не только качественно, но и количественно удовлетворительно описывает изменение вязкости коллоида в процессе синтеза полимерных оболочек.

Приведенные на рис. 1 экспериментальные зависимости вязкости магнитного наномасла от времени и температуры синтеза можно аппроксимировать с хорошей точностью следующим уравнением:

$$\eta = (4535 + 840t - 15t^2) \exp(-4700/T). \quad (9)$$

В уравнении (9) численные коэффициенты подобраны таким образом, чтобы размерность вязкости была выражена в единицах динамической вязкости Па·с, время измеряется в часах, температура в Кельвинах. Если продифференцировать последнее выражение по времени и учесть (7), тогда можно записать:

$$v = A_2 \exp(-4700/T), \quad (10)$$

где A_2 – величина, слабо зависящая от времени. После логарифмирования уравнения (10) получим выражение:

$$\ln v = const - 4700/T. \quad (11)$$

Если сравнить выражение (4) и (11), то становится понятно, что суммарная энергия активации полимеризации будет равна ≈ 39 кДж/моль. По оценочным расчетам суммарная погрешность определения энергии активации не превышает 11%.

Экспериментальное изучение колloidной стабильности рассматриваемого магнитного наномасла с полимолекулярной структурой сольватных оболочек показало, что наиболее высокой устойчивостью в магнитных полях обладают наномасла с дисперсными частицами, покрытыми бимолекулярным защитным слоем. Такие наномасла сохраняют хорошую колloidную устойчивость в магнитных полях с

градиентом $\leq 5 \cdot 10^7$ А/м², в то время как наномасла с монослоем молекул, адсорбированных на частицах, теряют устойчивость уже в полях с градиентом $3,5 \cdot 10^7$ А/м².

Полученное значение энергии активации характерно для реакций поликонденсации с протекающими относительно быстро. Численное значение энергии активации позволяет более детально понять кинетику реакции полимеризации, прогнозировать реологические (см. формулу 8), свойства магнитного и коллоидную стабильность наномасла на стадии получения.

5. Заключение

Рассмотрена технология синтеза магнитных смазочных наномасел на основе диэфира карбоновой кислоты. 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. Процесс образования полимеров характеризуется энергией активации химической реакции между мономерами или с их участием. Предложен новый подход для определения энергии активации химической реакции полимеризации. Исходные данные для расчета энергии активации получены из экспериментальных реологических кривых, снятых на промежуточных этапах синтеза оболочек. С помощью энергии активации представляется возможным оценить скорость реакции полимеризации в зависимости от температуры и в дальнейшем более подробно описать ее химический механизм.

Прикладное значение полученных результатов вытекает из того факта, что, изменяя время синтеза сольватных оболочек и температуру, можно регулировать их эффективную толщину. От этого параметра зависит вязкость коллоида и устойчивость в магнитных и гравитационных полях. Применение других методов для определения энергии активации полимеризации на дисперсных частицах затруднено тем, что молекулы находятся в адсорбированном состоянии и кинетику реакции оказывает каталитическое влияние магнетит.

Накопленный нами опыт получения магнитных коллоидов, позволяет надеяться, что предложенный подход к определению энергии активации полимеризации может быть вполне распространен и на магнитные наномасла получаемые на основе других диэфиров – дибутилсебацинат, диоктилфталат, динонилфталат, диоктилладипинат и др.

Библиографический список:

1. Polunin, V.M. Mechanics of liquid nano- and microdispersed magnetic media / V.M. Polunin,

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,
nanoструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14**

- A.M. Storozhenko, P.A. Ryapolov. – Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2020. – 210 p.
2. **Pei, L.** Recent progress on the simulation technology of magnetic fluid / L. Pei, X. Gong, S. Xuan / Chinese Science Bulletin. – 2019. – V. 64. – I. 15. – P. 1567-1582. DOI: 10.1360/N972018-01068.
3. **Болотов, А.Н.** Магнитные силоксановые наложидкости адаптированные для условий граничного трения / А.Н. Болотов, О.О. Новикова, В.В. Новиков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 546-556. DOI: 10.26456/pcasnn/2020.12.546.
4. **Qiu, H.Z.** Friction properties of carbonyl iron-based magnetorheological fluid / H.Z. Qiu, H. Yan, P. Zhang, Q. Liu, L. Tang // Mocaxue Xuebao/Tribology. – 2009. – V. 29. – I. 1. – P. 61-67.
5. **Байбурский, Ф.С.** Магнитные жидкости: способы получения и области применения. – Режим доступа: www.url: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/008.htm>. – 18.06.2019.
6. **Polunin, V.M.** Structural-acoustic analysis of a nanodispersed magnetic fluid / V.M. Polunin, P.A. Ryapolov, A.M. Storozhenko, I.A. Shabanova // Russian Physics Journal. – 2011. – V. 54. – I. 1. – P. 9-15. DOI: 10.1007/s11182-011-9572-9.
7. **Reino, L. A.** T. Investigation of colloidal stability and insulation characteristics of magnetic oils / L.A.T. Reino, T.M. Lima, A.S. Costa et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – V. 12. – I. 12. – P. 9319-9324. DOI: 10.1166/jnn.2012.6764.
8. **Болотов, А.Н.** Мобильный магнитометр для экспресс-теста намагниченности насыщения магнитных наложидкостей / А.Н. Болотов, О.О. Новикова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 557-570. DOI: 10.26456/pcasnn/2020.12.557.
9. **Li, W.** Rheological properties of silicon oil-based magnetic fluid with magnetic nanoparticles (MNPs)-multiwalled carbon nanotube (MWNT) / W. Li, Z. Zhang, D. Li. // Smart Materials and Structures. – 2019. – V. 28. – № 6. – Art. № 065023. DOI: 10.1088/1361-665X/ab19d4.
10. **Uhlmann, E.** Application of magnetic fluids in tribotechnical systems / E. Uhlmann, G. Spur, N. Bayat, R. Patzwald // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 252. – P. 336-340. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00724-2.
11. **Chen, S.F.** Research on anti-wear property of synthetic oil-based polymeric α -olefin nano Fe_3O_4 ferrofluids / S.F. Chen, M.H. Zheng, Z.L. Wang, Y.B. Wang // Binggong Xuebao/Acta Armamentarii. – 2009. – V. 30. – I. 4. – P. 457-460.
12. **Пат. 2016055, Российская Федерация, МПК C10M169/04.** Магнитное масло и способ его получения / Болотов А.Н., Сазонтов К.К., Хренов В.Л.; заявитель и патентообладатель Тверской государственный технический университет. – № 5005847/04; заявл. 01.07.1991; опубл. 15.07.1994, Бюл. № 13. – 6 с.
13. **Новопашин, С.А.** Методы синтеза магнитных жидкостей (обзор) / С.А. Новопашин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22. – №. 4. – С. 411-427.
14. **Неппер, Д.** Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
15. **Малкин, А.Я.** Реология в процессах образования и превращения полимеров / А.Я. Малкин, С.Г. Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
16. **Савада, Х.** Термодинамика полимеризации / Х. Савада. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
17. **Шур, А.М.** Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
18. **Болотов, А.Н.** Исследование структурной стабильности магнитных масел для узлов трения // А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова, И.В. Горлов // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – Т. 4. – № 2 (20). – С. 15-17.
19. **Брык, М.Т.** Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ: монография / М.Т. Брык. – Киев: Наукова думка, 1981. – 288 с.
20. **Ахматов, А.С.** Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
21. **Болотов, А.Н.** Вискозиметрия нанодисперсных магнитных жидкостей и смазочных масел. 1. Приборное обеспечение реологических исследований магнитных нанодисперсных жидкых сред / А.Н. Болотов, О.О. Новикова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 44-55. DOI: 10.26456/pcasnn/2021.13.044.

References:

1. Polunin V.M., Storozhenko A.M., Ryapolov P.A. *Mechanics of liquid nano- and microdispersed magnetic media*. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2020, 210 p.
2. Pei L., Gong X., Xuan S. Recent progress on the simulation technology of magnetic fluid, *Chinese Science Bulletin*, 2019, vol. 64, issue 15, pp. 1567-1582. DOI: 10.1360/N972018-01068.
3. Bolotov A.N., Novikova O.O., Novikov V.V. Magnitnye siloksanovye nanozhidkosti adaptirovannye dlya

- uslovij granichnogo treniya [Silicone magnetic nanofluids adapted for the conditions of boundary friction], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 546-556. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.546. (In Russian).
4. Qiu H.Z., Yan H., Zhang P., Liu Q., Tang L. Friction properties of carbonyl iron-based magnetorheological fluid, *Mocaxue Xuebao/Tribology*, 2009, vol. 29, issue 1, pp. 61-67.
5. Bajburtskij F.S. Magnitnye zhidkosti: sposoby polucheniya i oblasti primeneniya [Magnetic fluids: production methods and applications]. Available at: www.url: <http://magneticliquid.narod.ru/autority/008.htm> (accessed 18.06.2019).
6. Polunin V.M., Ryapolov P.A., Storozhenko A.M., Shabanova I.A. Structural-acoustic analysis of a nanodispersed magnetic fluid, *Russian Physics Journal*, 2011, vol. 54, issue 1. pp. 9-15. DOI: 10.1007/s11182-011-9572-9.
7. Reino L.A.T., Lima T.M. Costa A.S. et al. Investigation of colloidal stability and insulation characteristics of magnetic oils, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 12, issue 12, pp. 9319-9324. DOI: 10.1166/jnn.2012.6764.
8. Bolotov A.N., Novikova O.O. Mobil'nyj magnitometr dlya ekspress-testa namagnichennosti nasyshcheniya magnitnykh nanozhidkostej [Mobile magnetometer for rapid test of saturation magnetization of magnetic nanofluids], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 557-570. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.557. (In Russian).
9. Li W., Zhang Z., Li D. Rheological properties of silicon oil-based magnetic fluid with magnetic nanoparticles (MNPs)-multiwalled carbon nanotube (MWNT), *Smart Materials and Structures*, 2019, vol. 28, no. 6, art. no. 065023. DOI: 10.1088/1361-665X/ab19d4.
10. Uhlmann E., Spur G., Bayat N., Patzwald R. Application of magnetic fluids in tribotechnical systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 252, pp. 336-340. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00724-2.
11. Chen S.F., Zheng M.H., Wang Z.L., Wang, Y.B. Research on anti-wear property of synthetic oil-based polymeric α -olefin nano Fe_3O_4 ferrofluids, *Binggong Xuebao/Acta Armamentarii*, 2009, vol. 30, issue 4, pp. 457-460.
12. Bolotov A.N., Sazonov K.K., Khrenov V.L. *Magnitnoe maslo i sposob ego polucheniya* [Magnetic oil and the method of its production]. Patent RF, no. 2016055, 1994. (In Russian).
13. Novopashin S.A., Serebryakova M.A., Khmel S.Ya. Metody sinteza magnitnykh zhidkostej (obzor) [Methods of magnetic fluid synthesis (review)], *Teplofizika i aeromekhanika [Thermophysics and Aeromechanics]*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 397-412. (In Russian).
14. Napper D.H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. London, Academic Press, 1984, XVIII, 428 p.
15. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. *Reologiya v processakh obrazovaniya i prevrashcheniya polimerov* [Rheology in the processes of polymer formation and transformation], Moscow, Khimiya Publ., 1985, 240 p. (In Russian).
16. Sawada H. Thermodynamics of polymerization. New York, Marcel Dekker Inc., 1976, 403 p.
17. Shur A.M. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High molecular weight compounds], Minsk, Vysshaya shkola Publ., 1981, 656 p. (In Russian).
18. Bolotov A.N., Novikov V.V., Novikova O.O., Gorlov I.V. Issledovanie strukturnoi stabil'nosti magnitnykh masel dlya uzlov treniya [Investigation of the structural stability of magnetic oils for friction units], *Izvestiya MGTU «MAMI»*, 2014, vol. 4, no. 2 (20), pp. 15-17. (In Russian).
19. Bryk M.T. *Polimerizaciya na tverdogo poverhnosti neorganicheskikh veshchestv* [Polymerization on a solid surface of inorganic substances], Kiev, Naukova dumka Publ., 1981, 288 p. (In Russian).
20. Akhmatov A.S. *Molekulyarnaya fizika granichnogo treniya* [Molecular physics of boundary friction], Moscow, Fizmatgiz, 1963, 472 p. (In Russian).
21. Bolotov A.N., Novikova O.O. Viskozimetrya nanodispersnykh magnitnykh zhidkostej i smazochnykh masel. 1. Pribornoe obespechenie reologicheskikh issledovanij magnitnykh nanodispersnykh zhidkikh sred [Viscometry of nanodisperse magnetic liquids and lubricating oils. 1. Instrumentation for rheological studies of magnetic nanodisperse liquid media], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 44-55. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.044. (In Russian).

**VISCOMETRIC STUDIES IN THE PROCESS OF SYNTHESIS OF MAGNETIC
LUBRICANT NANO-OILS**

A.N. Bolotov, O.O. Novikova, V.V. Meshkov
Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.531

Abstract: In the field of tribology, magnetic lubricating oils are promising, in which polymers are used to increase their colloidal stability, but their use is limited by the low magnetization of the colloid. It is possible to increase the magnetization of nanooils by synthesizing polymer shells directly on the surface of magnetic particles in the process of obtaining nanooils. The features of the technology for the synthesis of magnetic lubricating nanooils with polymeric solvation shells on particles, which protect them from coagulation, are described. Polymerization of hydroxy acid molecules proceeds by the mechanism of polycondensation on the solid surface of magnetite. The viscosity of the magnetic colloid increases due to the increase in the thickness of the solvate shell. Proceeding from this, a differential equation is proposed, which shows the dependence of the growth rate of the colloid viscosity on the rate of the polycondensation reaction. An experimental verification of the equation showed that it is fulfilled with an accuracy up to 8%. The resulting equation makes it possible to determine an important thermodynamic characteristic - the activation energy of the process of synthesis of polymer shells on the surface of dispersed particles. For calculations, it is necessary to know the rate of change in the viscosity of a colloid with a dispersion medium without a monomer (hydroacid). Therefore, in the process of the polymer synthesis, samples of the intermediate magnetic colloid of a small volume are taken, which are used to determine the viscosity of the colloid and dispersion medium containing monomers. Then the viscosity of the colloid with a pure dispersion medium is found, which is necessary for calculating the activation energy of the polycondensation reaction. According to estimates, the error in determining the activation energy does not exceed 11%. In practice, using the values of the activation energy of polymerization, it is possible to carry out a purposeful choice of the optimal temperature-time regime for stabilizing the magnetic colloid in order to obtain a magnetic nanooil with the required viscosity and aggregative stability characteristics. Experimental studies were carried out on specially designed instruments for assessing the colloidal stability and dynamic viscosity of magnetic colloids.

Keywords: *colloidal systems, magnetic lubricating nanooils, viscosity, colloidal stability, activation energy of polymerization.*

Болотов Александр Николаевич – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Новикова Ольга Олеговна – к.т.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Мешков Владимир Валентинович – д.т.н., профессор, профессор кафедры технологии и автоматизации машиностроения ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Alexander N. Bolotov – Dr. Sc., Professor, Head of the Applied Physics Department, Tver State Technical University

Olga O. Novikova – Ph. D., Full Docent, Applied Physics Department, Tver State Technical University

Vladimir V. Meshkov – Dr. Sc., Full Professor, Technology and Mechanical Engineering Department, Tver State Technical University

Поступила в редакцию/received: 15.02.2022; после рецензирования/revised: 04.03.2022; принятa/accepted 10.03.2022.