

**Barbara WAŻYŃSKA^{*}, Justyna OKOWIAK-CHINALSKA^{*},
Anna MAŁYSA^{*}**

**BADANIA WPŁYWU BUDOWY CHEMICZNEJ
ZWIĄZKÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH
DODAWANYCH DO OLEJU PARAFINOWEGO
NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE
MIESZANINY SMAROWEJ**

**THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE
OF LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS ADDED
TO PARAFFIN OIL ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES
OF LUBRICANT MIXTURES**

Słowa kluczowe:

termotropowe ciekłe kryształy, dodatki smarne, współczynnik tarcia

Key-words:

thermotropic liquid crystals, lubricant additives, friction coefficient

Streszczenie

Związki ciekłokrystaliczne dodane do typowych środków smarowych, jakimi są oleje mineralne, poprawiają ich właściwości tribologiczne

^{*} Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa Politechniki Radomskiej,
ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

[L. 1–3]. W pracy badano wpływ związków ciekłokrystalicznych z kilku szeregów homologicznych. Związki różniły się budową grup terminalnych: polarnej i alkilowej oraz budową sztywnego rdzenia cząsteczki. Ponadto tworzyły różne fazy ciekłokrystaliczne: fazę nematyczną i smektyczną. Mieszanki tych związków o stężeniu 0,5, 1 i 2% z olejem parafinowym stosowano jako substancje smarowe. Właściwości tribologiczne otrzymanych mieszanin wyznaczano za pomocą testera T-11, a ich miarą były opory ruchu. Wyznaczono współczynniki tarcia dla nacisków 20, 30, 40 i 50 N.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskano dla związków posiadających silnie polarne grupy: –F oraz –CN. Natomiast związki zawierające grupę terminalną –NCS, o mniejszej polarności, w mniejszym stopniu poprawiają właściwości tribologiczne oleju parafinowego, pomimo że posiadają atomy siarki.

Wykazano, że lepsze właściwości uzyskano dla mieszanin ze związkami, które tworzą fazę nematyczną.

WPROWADZENIE

Związki ciekłokrystaliczne dodane do typowych środków smarowych, jakimi są oleje mineralne, poprawiają ich właściwości tribologiczne [L. 1–3]. Związki ciekłokrystaliczne są zwykle wprowadzane w niewielkich ilościach i nie tworzą stanu ciekłokrystalicznego w całej objętości substancji smarowej. Materiał ciekłokrystaliczny koncentruje się jednak na powierzchni w mikrorysach. Jest to przyczyną poprawy ich właściwości tribologicznych. Efektywność działania związków ciekłokrystalicznych jest jednak różna. Celem prezentowanej pracy jest określenie wpływu budowy chemicznej związków ciekłokrystalicznych na zdolność do redukcji oporów ruchu.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

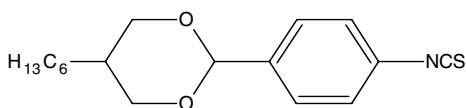
Badano termotropowe związki ciekłokrystaliczne (faza ciekłokrystaliczna powstaje w wyniku ogrzewania substancji powyżej temperatury topnienia) z różnymi grupami terminalnymi –CN, –NCS, –F, o różnej długości łańcucha alkilowego oraz o różnej budowie sztywnego rdzenia. Dla wszystkich badanych związków określono temperatury przemian fazowych metodą termooptyczną na podstawie obserwacji zmian tekstury w mikroskopie optycznym polaryzacyjnym firmy Boetius ze stolikiem

grzewczym. Obliczono ponadto długości cząsteczek za pomocą programu komputerowego HyperChem.

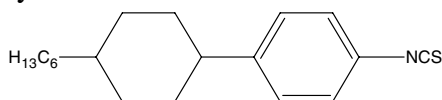
Badano następujące związki:

Związki z grupą terminalną NCS

- a) 5-n-heksylo-2-(4' izotiocyjanianofenylo)-1,3dioksan, oznaczany symbolem **6DBT** o sekwencji faz: kryształ (K) – smektyk $A_1(S_{A1})$ – ciecz izotropowa I zapisywaną w pracy jako K – 34,5°C – S_{A1} – 79,0°C – I i długości cząsteczki $l = 2,23$ nm.



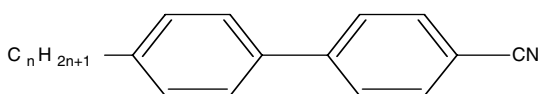
- b) 1-(4-trans-n-heksylocykloheksylo)-4-izotiocyjanobenzen, oznaczony symbolem **6CHBT**



K – 12,5°C – N – 43°C – I $l = 1,93$ nm

Związki z grupą terminalną –CN

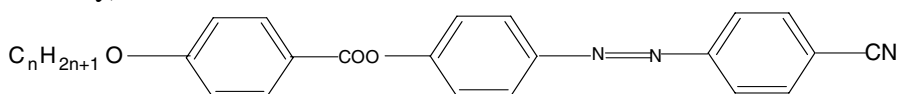
- a) związki z szeregu homologicznego nCB (4-n-alkilo-4'-cyjanobifenyl) o wzorze:



Badano związki z tego szeregu o różnej łańcucha alkilowego $n = 5, 6$ i 8 atomów węgla:

5CB K-24,5°C-N-35,3°C-I $l_{5CB} = 2,23$ nm **6CB** K-14,5°C-N-29,0°C-I $l_{6CB} = 1,83$ nm **8CB** K-19,5°C- S_{A1} -40,0°C-I $l_{8CB} = 2,08$ nm

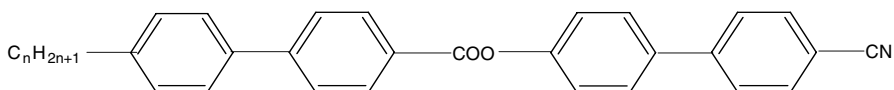
- b) Związki z szeregu **nOBCAB** (4-alkoksybenzoiloksy-4'-cyjanoazobenzenu) o wzorze



Badano związki z tego szeregu o długości łańcucha alkilowego od 6 do 8 atomów węgla.

6OBCAB	K-108°C – S _{A1} -124°C – N -277°C	l _{6OBCAB} = 2,97 nm
7OBCAB	K-103°C – S _{A1} -120°C – N – 269°C	l _{7OBCAB} = 3,06 nm
8OBCAB	K – 93°C – S _{A1} -98°C – N – 259°C	l _{8OBCAB} = 3,21 nm

- c) Związki z szeregu **nCBB** (4-alkilobifenylany-4-cyjanobifenylu) o wzorze:



o różnej długości łańcucha alkilowego $n = 7$ i 8 atomów węgla

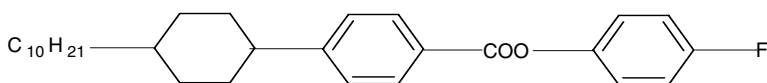
7CBB	K-123°C – S _{A1} -136°C – N -350°C-I	l _{7CBB} = 3,21 nm
-------------	---	-----------------------------

8CBB	K-118°C – (S _{A1} -108°C) – N _{re} -160°C-S _{A1} -289°C – N -343°C – I	l _{8CBB} = 3,25 nm
-------------	---	-----------------------------

Związek 8CBB po stopieniu przechodzi do fazy nematycznej powracającej N_{re}. Posiada on fazę smektyczną A₁ monotropową (S_{A1}), tzn. obserwowaną jedynie przy chłodzeniu.

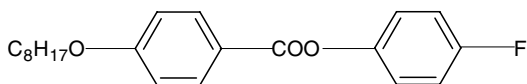
Związki z grupą terminalną –F

- a) 4-(trans-4-n-decylocykloheksylo)benzoesan 4-fluoro-fenyli, o symbolu **10FPCHB**



Sekwencja przemian fazowych: K-93°C-S_{A1}-102°C-N-138°C-I
l_{10FPCHB} = 2,90 nm.

- b) 4-(trans-4-n-oktyloksy)benzoesan 4-fluoro-fenyli o symbolu **8OFPB**



K-59,2°C-(S_{A1}-43,8°C)-I l_{8OFPB} = 2,67 nm

Po stopieniu związek przechodzi do cieczy izotropowej. Posiada jednak przemianę monotropową (smektyk A_1 – ciecz izotropowa) obserwowaną przy chłodzeniu.

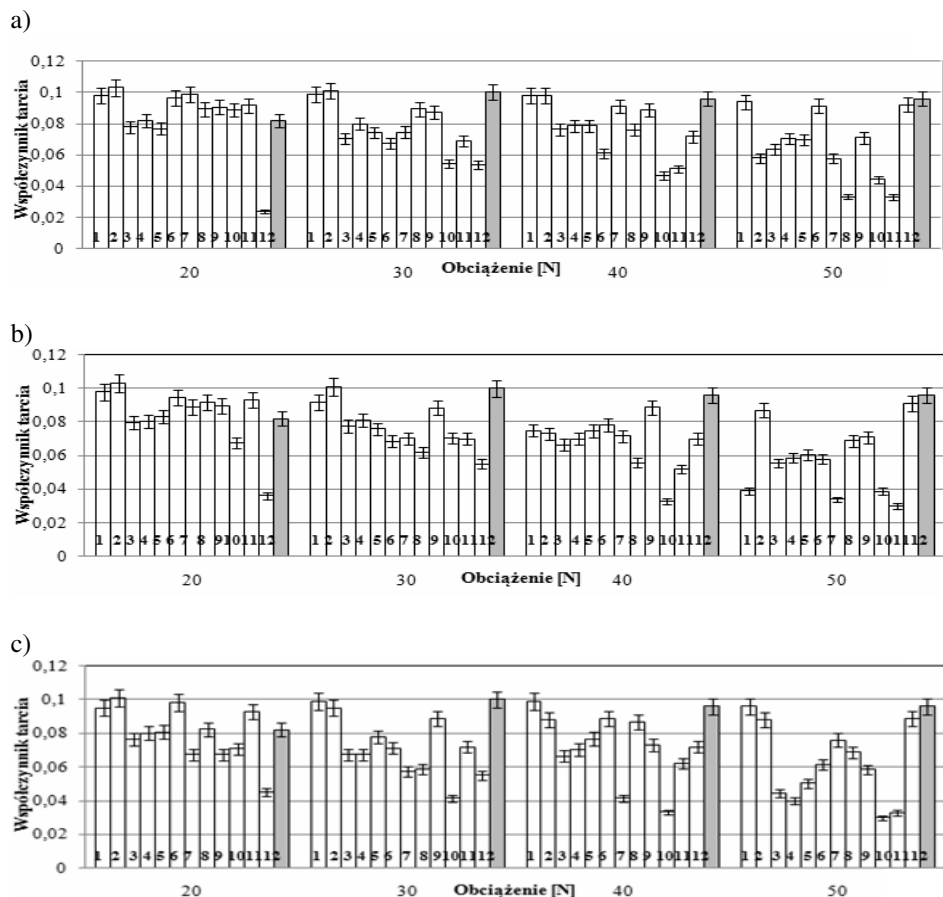
Wymienione związki dodawano w ilości: 0,5%, 1%, 2% do oleju parafinowego jako modelowej bazy olejowej. Uzyskane mieszaniny stanowiły substancję smarową.

Właściwości tribologiczne (współczynnik tarcia) uzyskanych substancji smarowych oceniano za pomocą aparatu T-11 z węzłem tarcia kulka–tarcza, produkcji ITeE w Radomiu. Elementy testowe wykonano ze stali łożyskowej 100Cr6. Próbkę stanowiła kulka o średnicy 0,5", o chropowatości powierzchni $R_a = 0,032 \mu\text{m}$ i twardości 60–65 HRC, przeciwpróbką była tarcza o średnicy 25 mm, chropowatości powierzchni $R_a = 0,175 \mu\text{m}$ i twardości 45 HRC. Stosowano obciążenie węzła tarcia 20, 30, 40 i 50N, szybkość obrotową 0,1 m/s, czas biegu testowego 900 s.

WYNIKI BADAŃ

Współczynnik tarcia przy stałym obciążeniu niewiele się zmienia w czasie pomiaru. Dlatego jako miarę oporu ruchu przyjęto wartość μ uśrednioną po czasie 900 s. Uzyskane wartości dla mieszanin oraz dla czystego oleju parafinowego przedstawiono na **Rys. 1**.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że dodatek substancji mezogennych poprawia właściwości tribologiczne oleju parafinowego. Zastosowane związki ciekłokrystaliczne nie tworzą w oleju struktur ciekłokrystalicznych. Dodatek związku ciekłokrystalicznego w ilości 0,5%, 1% oraz 2% do bazy olejowej jest zbyt mały, aby kompozycja smarowa miała właściwości ciekłokrystaliczne w całej objętości. Jednak za pomocą badań spektrofotometrycznych w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR przedstawionych przez autorów w pracy [L. 4] ustalono, że związek ciekłokrystaliczny zawarty w oleju parafinowym ulega segregacji i może tworzyć warstwy adsorbujące się na powierzchni stali. W wyniku koncentracji materiału ciekłokrystalicznego w mikrorysach może tworzyć się cienka warstwa zabezpieczająca badaną powierzchnię.



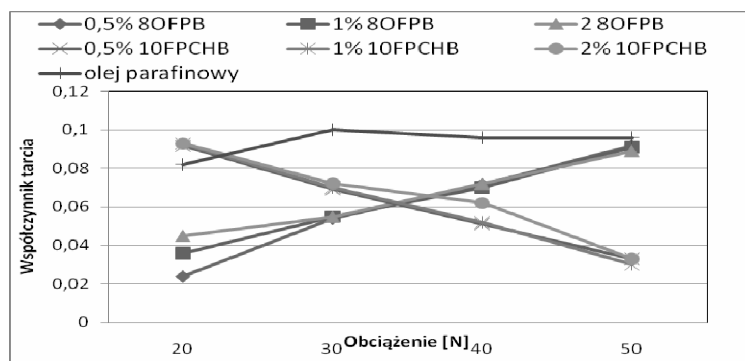
Rys. 1. Zależność współczynnika tarcia od obciążenia dla oleju parafinowego i jego mieszanin dodatkiem różnych mezogenów oznaczonych na rysunku odpowiednio: 1 – 6DBT, 2 – 6CHBT, 3 – 5CB, 4 – 6CB, 5 – 8CB, 6 – 6OBCAB, 7 – 7OBCAB, 8 – 8OBCAB, 9 – 7CBB, 10 – 8CBB, 11 – 10FPCHB, 12 – 8OFPB, olej parafinowy – kolor ciemny. Zawartość mezogenu: 0,5 % – Rys. 1a, 1% – Rys. 1b, 2% – Rys. 1c

Fig. 1. Friction coefficient versus load for paraffin oil and mixtures with mezogenes denoted: 1 – 6DBT, 2 – 6CHBT, 3 – 5CB, 4 – 6CB, 5 – 8CB, 6 – 6OBCAB, 7 – 7OBCAB, 8 – 8OBCAB, 9 – 7CBB, 10 – 8CBB, 11 – FPCHB, 12 – 8OFPB, dark colour-paraffin oil. Mixtures concentration: 0.5% – Fig. 1a, 1% – Fig. 1b, 2% – Fig. 1c

Z przedstawionych badań wynika, że głównym czynnikiem wpływającym na zachowanie się poszczególnych związków w węzle tarcia jest budowa chemiczna cząsteczki, a zwłaszcza rodzaj polarnej grupy termi-

nalnej. Związki z grupą terminalną –F (8OFPB i 10FPCHB) powodują znaczne obniżenie współczynnika tarcia w stosunku do oleju parafinowego. Wykazano jednak istotne różnice między związkami 10FPCHB i 8OFPB.

Różnice te zilustrowano na **Rys. 2**.



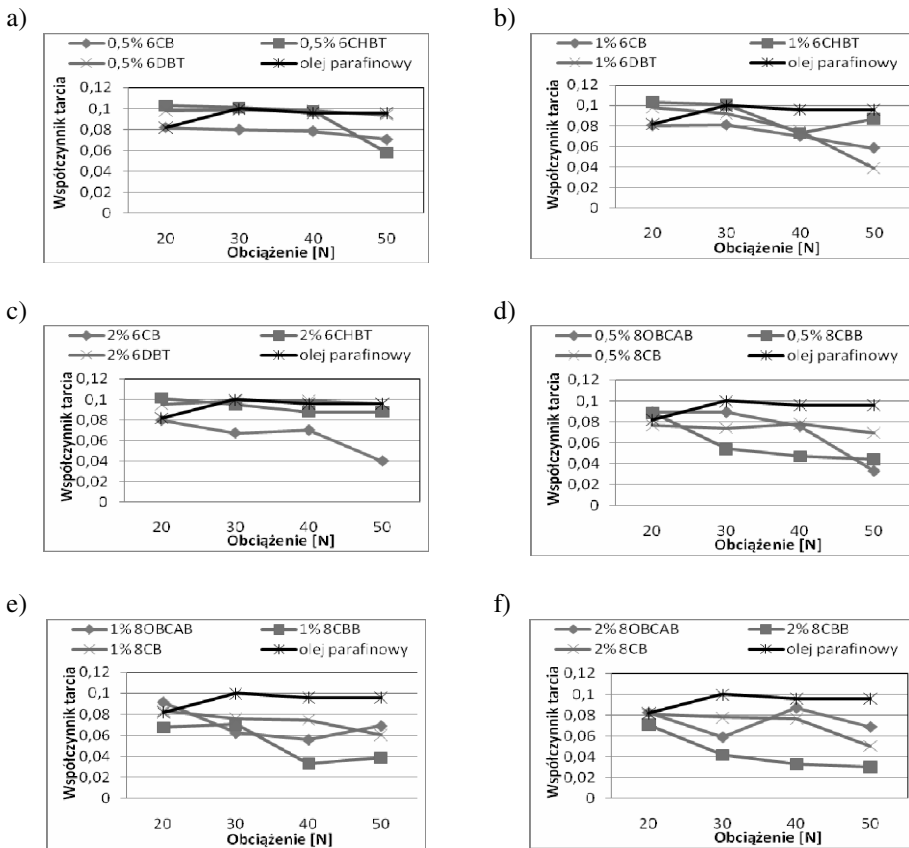
Rys. 2. Zależność współczynnika tarcia od obciążenia dla mieszanin oleju z mezogenami 8OFPB i 10FPCHB o stężeniu: 0,5%, 1%, 2%

Fig. 2. Friction coefficient versus load for mixtures: paraffin oil with 0,5%, 1%, 2% mezogenes 8OFPB and 10FPCHB

Widać wyraźnie, że w miarę wzrostu obciążenia w przypadku zastosowania oleju z dodatkiem związku 10FPCHB współczynnik tarcia maleje i osiąga najniższe wartości spośród wszystkich badanych związków przy obciążeniu 50 N, natomiast przy zastosowaniu substancji smarowej z dodatkiem 8OFPB współczynnik tarcia rośnie w miarę wzrostu obciążenia i przy 50 N osiąga wysokie wartości, niewiele odbiegające od wartości dla czystego oleju. Może to wynikać z różnic w budowie cząsteczek. Obydwa związki zawierają wprawdzie taki sam podstawnik terminalny –F, jednak obecność w sztywnym rdzeniu cząsteczki związku 8OFPB atomu tlenu wpływa niekorzystnie na redukcję współczynnika tarcia przy dużych obciążeniach. Taki sam efekt można zaobserwować w przypadku dodania związku 6DBT, który również zawiera atomy tlenu w sztywnym rdzeniu cząsteczki (**Rys. 1**).

Związki z grupą terminalną –CN z szeregu homologicznego nCB, nOBCAB i nCBB również znacznie obniżają współczynnik tarcia zwłaszcza przy dużych obciążeniach (**Rys. 1**). Porównanie związków z tych trzech szeregów o tej samej długości łańcucha alkilowego $n = 8$ i tworzących fazę smektyczną A_1 (**Rys. 3 d, e, f**) wskazuje, że największe

zdolności do redukcji oporów ruchu w tych szeregach wykazuje związek 8CBB. Związek ten podobnie jak związek 7FPCHB z grupą terminalną – F ma bardzo mały współczynnik tarcia przy dużych obciążeniach (**Rys. 3d, e, f**). Korzystne właściwości tribologiczne związku 8CBB mogą wynikać z faktu, że związek ten tworzy fazę nematyczną bezpośrednio po stopieniu. Pozostałe związki umieszczone na **Rys. 3d, e, f**, czyli 8CB i 8OBCAB tworzą fazę smektyczną. Sugeruje to, że możliwość



Rys. 3. Zależność współczynnika tarcia od obciążenia dla mieszanin oleju ze związkami 6CHBT, 6CB i 6CBB o stężeniu 0,5%, 1%, 2% Rys. 3a, c i e oraz 8OBCAB, 8CB i 8CBB o stężeniu: 0,5%, 1%, 2%, Rys. 3b, d i f

Fig. 3. Friction coefficient versus load for mixtures: paraffin oil with compounds 6CHBT, 6CB and 6CBB of concentration 0,5% (**Fig. 3a**), 1% (**Fig. 3c**), 2% (**Fig. 3e**), and compounds 8OBCAB, 8CB and 8CBB of concentration 0,5% (**Fig.3b**), 1% (**Fig. 3d**), 2% (**fig.3f**)

tworzenia fazy ciekłokrystalicznej nematycznej korzystnie wpływa na redukcję współczynnika tarcia. Podobną zależność zaobserwowano dla związków z szeregu homologicznego nCB. Związki tworzące fazę nematyczną 5CB i 6CB dodane do oleju bardziej zmniejszają wartość współczynnika tarcia niż związek 8CB tworzący fazę smektyczną zwłaszcza przy 2% zawartości związku i dużych obciążeniach 50N (**Rys. 1c** – słupki 3, 4, 5).

Zastosowanie związków z grupą terminalną –NCS (związki 6DBT i 6CHBT) o mniejszej polarności powoduje znikomo małą poprawę właściwości tribologicznych oleju parafinowego (**Rys. 1** – słupki 1 i 2). Właściwości związków 6DBT i 6CHBT w zestawieniu ze związkiem z grupą terminalną – CN (6OBCAB) przedstawiono na **Rys. 3a, b, c**. Można zaobserwować, że związek 6DBT, który tworzy fazę smektyczną, a ponadto zawiera atomu tlenu w sztywnym rdzeniu cząsteczki posiada najmniejszą zdolność do redukcji oporów ruchu zwłaszcza przy dużym stężeniu 2% (**Rys. 3c**).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskano dla związków posiadających silnie polarne grupy: –F oraz –CN. Natomiast związki zawierające grupę terminalną –NCS, o mniejszej polarności, w mniejszym stopniu poprawiają właściwości tribologiczne oleju parafinowego, pomimo że posiadają atomy siarki.

Wykazano również, że związki należące do tego samego szeregu homologicznego, a więc o identycznej budowie sztywnego rdzenia cząsteczki, ale występujące w różnych fazach ciekłokrystalicznych wykazywały różnice we właściwościach tribologicznych. Lepsze właściwości uzyskano dla związków występujących w fazie nematycznej (szereg nCB) lub i nematycznej powracającej (szereg nCBB).

PODZIĘKOWANIA

Autorzy serdecznie dziękują prof. R. Dąbrowskiemu z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie za próbki związków ciekłokrystalicznych, które zostały użyte do badań.

LITERATURA

1. Yao J., Wang Q., Xu Z., Yin J., Wen S.: Tribological performance of nematic liquid crystal 5CBB as lubricant additive, *Lubrication Engineering* v. 56, 21–25 (2000).
2. Bermudez M.D., Martinez-Nicolas G., Carrion-Vilches F.J.: Tribological properties of liquid crystals as lubricant additives, *Wear* v. 212, 188–194, (1997).
3. Ważyńska B., Okowiak J., Kołacz S., Małyś A.: Tribological properties of paraffin oil doped with liquid crystalline mesogenes, *Opto-Electron.Rev.*, 16(3), 24–27 (2008).
4. Ważyńska B., Tykarska M., Okowiak-Chinalska J.: The estimation of abilities of liquid-crystalline compounds dissolved in paraffin oil for accumulation on solid surface, przesłany do *Opto-Elektronik Review*.

Recenzent:
Andrzej KULCZYCKI

Summary

Liquid-crystalline compounds added to typical lubricants, such as mineral oils, improve their tribological properties [L. 1–3]. The aim of this work was to study the influence of the chemical structure of liquid-crystalline compounds added to paraffin oil on tribological properties of lubricant mixtures. A few homological series, differing in the structure of rigid core as well as of terminal groups (polar groups – CN, –NCS, –F or non-polar alkyl chain), were used for investigations. They are able to form different liquid-crystalline phases (nematic and smectic) in a pure state. They were added to paraffin oil as dopants in the following quantity order: 0.5, 1 and 2 wt.%. The obtained lubricant mixtures were tested with the use of T-11 tribotester. The friction coefficient was established for applied load 20, 30, 40 and 50 N.

The best improvement of tribological properties was obtained for compounds having strongly polar terminal groups: –F and –CN. The compounds having less polar group –NCS, improve the tribological properties less, even though they contain a sulphur atom, known as a good lubricant.

Lubricant mixtures containing compounds, which can form a nematic phase in the pure state, have a lower friction coefficient than mixtures with smectic mesogenes.