

Р.А. Чеботарь^{1,2}, Н.В. Лебедев¹, Т.Е. Суханова¹, Ю.Г. Тришин², А.Д. Бреки³
¹ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», Санкт-Петербург, Россия, gom_sa2@mail.ru
²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ БИС-ТРИАЗИНОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ПОЛИЭФИРНЫМ МАСЛАМ

Аннотация

В работе синтезирован ряд соединений класса перфторированных триазинов с числом триазиновых циклов 2 и 6, и фторированными углеродными заместителями - C₂F₅, C₃F₅ и C₆F₁₃. Определены их термические свойства и проведена оценка влияния состава на триботехнические характеристики на паре ШХ15-12Х1.

Ключевые слова: перфторированные соединения, перфторированные триазины, термические и триботехнические свойства.

Введение

Перфторированные полиэфирные (ПФПЭ) используются в качестве специальных масел и смазок в условиях высоких (до 350 °С) и низких температур (от -80 °С), под воздействием агрессивных веществ, таких как жидкий кислород, галогены, минеральные кислоты. Особенностью ПФПЭ является нерастворимость в большинстве органических растворителей, негорючесть, хорошие диэлектрические свойства.

Тем не менее, в присутствии металлов и их оксидов смазки на основе ПФПЭ могут подвергаться окислительному разложению при температурах выше 250 °С. Образующиеся продукты разложения, в свою очередь, ускоряют коррозию металла.

Для увеличения срока эксплуатации таких масел и смазок применяются различные присадки, среди которых заметное место занимают перфторированные триазины и их олигомеры – эффективные стабилизаторы окисления. В отличие от известных фосфорсодержащих присадок ароматической природы (в т. ч. фосфорсодержащих триазинов) перфторированные триазины хорошо растворяются во фторированных полиэфирных маслах и защищают их от термического окислительного разложения при использовании в узлах трения машин и механизмов [1].

Перфторированные симметричные триазины имеют устойчивость к термическому окислению вплоть до 343 °С. Симметричные бис-триазины столь же устойчивы к термическому окислению.

В патенте [2] описано получение триазиновых олигомеров с молярной массой от 10000 до 30000. Большинство из них имеют температуру замерзания от -60 до -40 °С. Потери на испарение при температуре 300 °С в течение 800-1000 часов

составляют от 4 до 40% для соединений с молярной массой 32000 до 8600 соответственно.

В нашей работе синтезированы соединения на основе описанных в литературе имидаоламидинов по известным методикам [1].

Целью работы была сравнительная оценка триботехнических свойств синтезированного ряда соединений класса перфторированных триазинов для определения возможности их использования в качестве присадок к маслам и смазкам на основе ПФПЭ.

Общая структурная формула полученных соединений представлена на схеме ниже (рис. 1.)

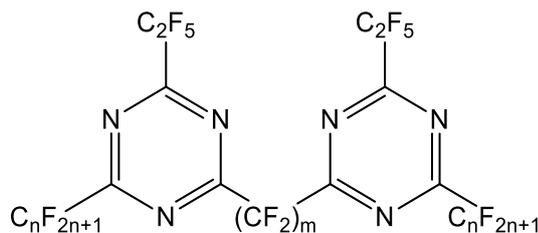


Рисунок 1. Общая структурная формула соединений класса перфторированные бистриазины ($n = 2,3,6$; $m = 4,6$).

Нами синтезирован и испытан ряд образцов перфторированных триазинов (три бис-триазина и один олиго-триазин). Образцам присвоены тривиальные названия бистриазины 42-1 (**1**, $n = 3$; $m = 4$), бистриазины 62-1 (**2**, $n = 3$; $m = 6$), бистриазины 65-1 (**3**, $n = 6$; $m = 6$) и олиготриазины 61(3)-1 с 6 триазиновыми циклами (**4**, $n = 2$; $m = 6$). Полученные соединения являются высококипящими прозрачными маслянистыми жидкостями, неограниченно растворимыми в перфторированных полиэфирных маслах. Данные масла используются в качестве смазывающих и гидравлических жидкостей в узлах машин в термически и химически агрессивных условиях.

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными масс-спектрометрии, ЯМР 19F и ИК-спектроскопии.

Показатель преломления регистрировали на рефрактометре ИРФ-22 при стандартных условиях (20 °C).

Температуру кипения полученных соединений определяли при перегонке в лабораторной установке при давлении 3 мм рт. ст.

Полученные характеристики приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Показатели преломления, температуры кипения и молекулярные массы синтезированных триазинов.

Образцы триазинов	n_d^{20}	Т. кип., °C (3 мм рт. ст.)	ММ
42-1	1.3356	87	932
62-1	1.3375	96	1032
65-1	1.3327	127	1332
61(3)-1	-	>220	2920

Трибологические испытания проводили на машине трения МТБМ [3], определяли значения средних сил трения и износа образцов модифицированных резин.

Результаты и обсуждение

Трибологические испытания проводили на машине трения МТБМ (рис.2).

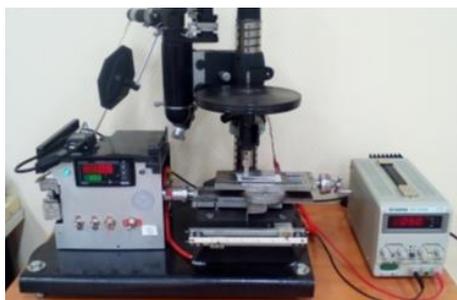


Рисунок 2. Машина трения МТБМ.

Условия испытаний на трение: нагрузка 1.24 кГс, скорость скольжения 0.125мм/с, схема «плоскость - плоскость» верхний неподвижный образец – цилиндр диаметром 4мм и высотой 9мм (Сталь ШХ15), нижний подвижный образец (прямоугольная призма из стали 12Х1) – с нанесённым смазочным материалом.

Графики изменений значений коэффициентов трения, полученные по результатам трибологических испытаний, приведены на рисунках 3-6.

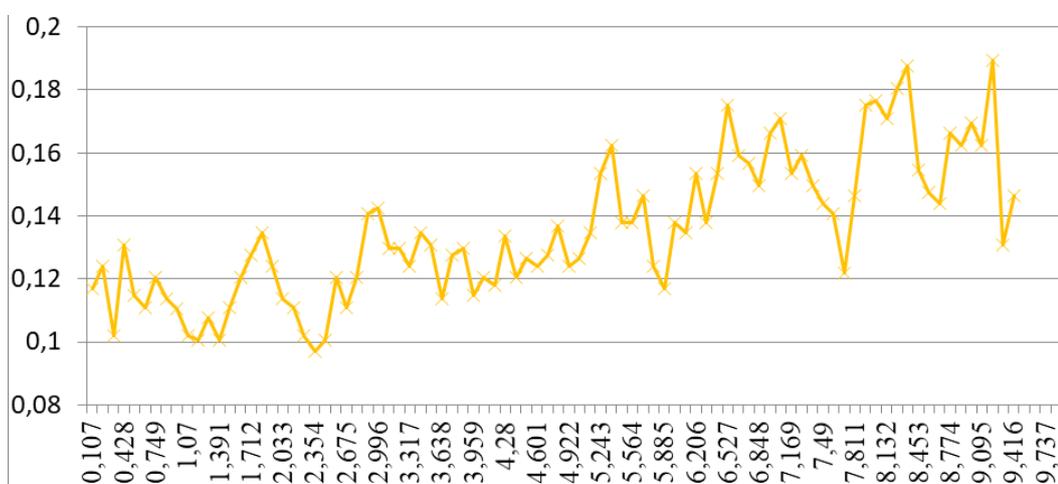


Рисунок 3. График изменения значений коэффициента трения для образца Бистриазин 42-1.

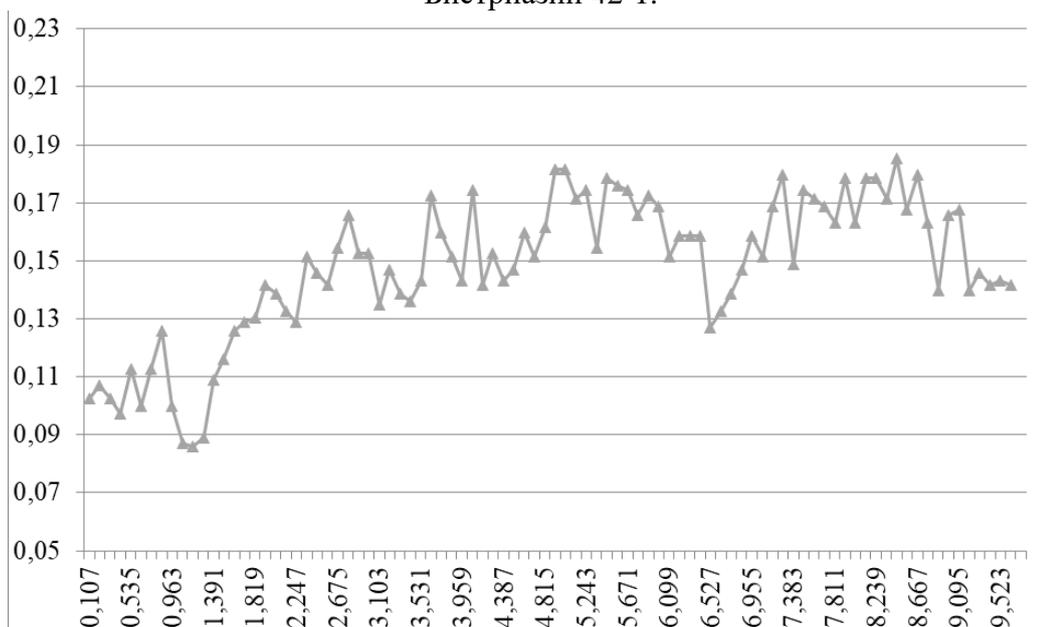


Рисунок 4. График изменения значений коэффициента трения для образца Бистриазин 62-1.

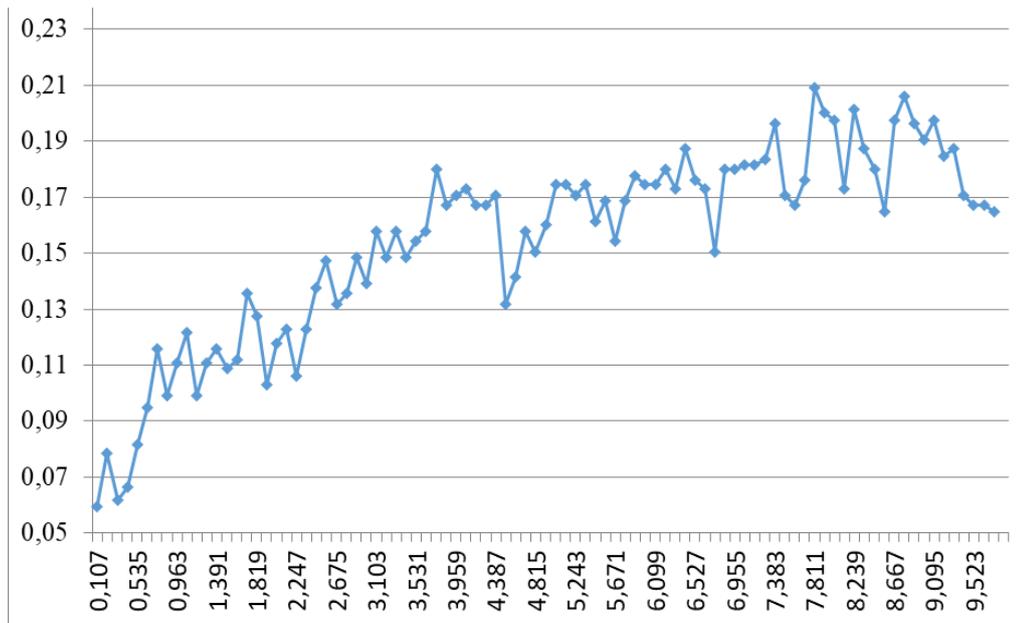


Рисунок 5. График изменения значений коэффициента трения для образца Бистриазин 65-1.

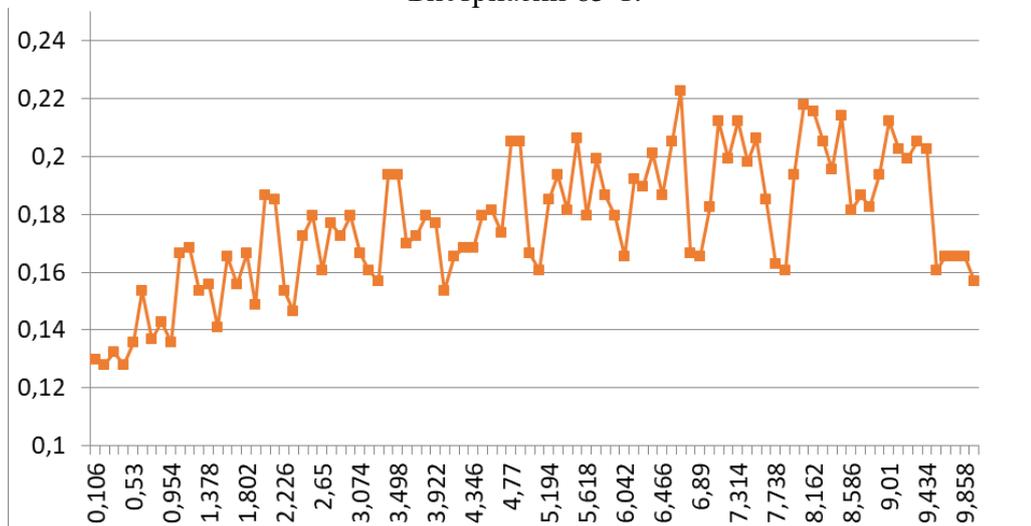


Рисунок 6. График изменения значений коэффициента трения для образца Олиготриазин 61(3)-1.

Сопоставление результатов, полученных для серии образцов Бистриазин, с результатами, полученными при сухом трении на паре ШХ15-12Х1 (рис. 7) показало значительное понижение коэффициентов трения.

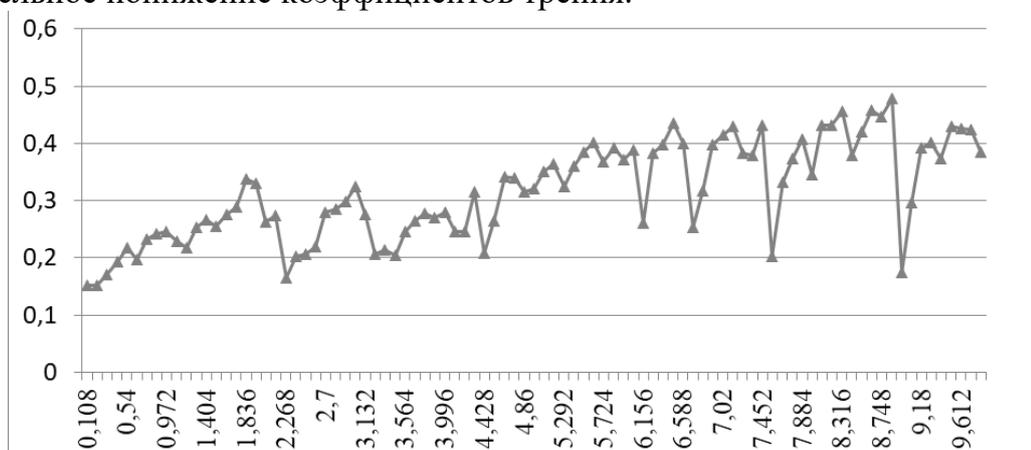


Рисунок 7. График изменения значений коэффициента трения для сухого трения на паре ШХ15-12Х1.

На основе полученных экспериментальных результатов были вычислены средние значения коэффициентов трения: для образца **42-1** он составил 0.13, для образца **62-1** – 0.14, для образца **65-1** – 0.15 и для олигомерного соединения **61(3)-1** – 0.18. Для трения на сухой паре ШХ15-12Х1 данный коэффициент составил 0.28.

Заключение

Исследование триботехнических свойств синтезированных в данной работе перфторированных бис- и олиготриазинов показало, что перфторированные бис- и олиготриазины оказывают положительный смазывающий эффект на процессы трения стальных поверхностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А.Ю.; Фторсодержащие гетероцепные полимеры; М., «Наука», 1973, стр. 304.
2. Пат. 5789532 США, Perfluoroalkyleneethertriazine oligomer and process for producing the same / I. Riichi, T. Haruyoshi, S. V. Sokolov, A. N. Kollar; заявитель Nippon Mektron, Limited, S. V. Sokolov. – № 773277; заявл. 26.12.1996; опубл. 04.08.1998. – 8 с.
3. Бреки, А.Д. Триботехнические характеристики материалов пар трения и смазочных сред в условиях самопроизвольных изменений состояний фрикционного контакта: специальность 05.02.04 "Трение и износ в машинах": диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Бреки Александр Джалюльевич. - 2022. - С.378.

R.A. Chebotar², N.V. Lebedev¹, T.E. Sukhanova¹, Yu.G. Trishin², A.D. Breki³

¹S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, St.-Petersburg, Russia, rom_ca2@mail.ru

²Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint-Petersburg, Russia

³Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint-Petersburg, Russia

COMPARATIVE ASSESSMENT OF TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF A NUMBER OF PERFLUORINATED BIS-TRIAZINES PROMISING AS ADDITIVES TO POLYESTER OILS

Abstract

In the work, a number of compounds of the perfluorinated triazine class with the number of triazine cycles 2 and 6, and fluorinated carbon substituents - C₂F₅, C₃F₅ and C₆F₁₃ were synthesized. Their thermal properties were determined and the effect of the composition on the tribotechnical characteristics of the SHX15-12X1 pair was evaluated.

Keywords: perfluorinated compounds, perfluorinated triazines, thermal and tribotechnical properties.