

С.А. Соловьев², доктор технических наук, профессор

С.С. Хохлов¹, кандидат химических наук

А.Ф. Елеев¹, доктор химических наук

К.Н. Герасимов¹, инженер-химик

А.В. Дунаев², кандидат технических наук

¹Государственный научный центр Российской Федерации,
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии», г. Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Всероссийский научно-исследовательский технологический
институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка»,
г. Москва, Россия

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ТРИБОСОСТАВОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ 1,1-ДИГИДРОПЕРФТОРПОЛИОКСААЛКИЛ- β -КЕТОСУЛЬФОКИСЛОТ

Аннотация. Синтезированы и исследованы соли 1,1-дигидроперфторполиоксаалкил- β -кетосульфокислот. Показана их высокая эффективность в качестве антифрикционных присадок к минеральным маслам даже в концентрациях 0,004–0,1 %, когда коэффициент трения и скорость изнашивания снижались на 20–50 %. Выявлено соответствие антифрикционных свойств солей электропотенциалам их металлов. По итогам трибологических испытаний, с учетом доступности сырья и простоты синтеза, сделан вывод о перспективности использования созданных солей как профилактических присадок к смазочным маслам и топливу.

Параметры процессов трения современных сопряжений деталей в основном обусловлены силами адгезии смазочной среды. И ее назначение состоит в надежном разделении вершин микронеровностей деталей антифрикционными пленками, устраняющими металлический контакт и взаимное внедрение шероховатостей.

Коэффициент трения при упругом ненасыщенном контакте поверхностей в зависимости от сближения их шероховатостей представляется уравнением

$$f = \frac{24\alpha(1-\mu^2)\sqrt{R}}{E\sqrt{h}} + \beta + 0,2\lambda(0,5h)^{0,5}, \quad (1)$$

где f – коэффициент внешнего трения;

E, H, μ, λ, R – механические параметры трибопары;
 α, β – не раскрытые параметры взаимодействия адгезионных сил
 смазочной среды с материалами трибопары [1].

При сближении поверхностей трибопары молекулярная составляющая коэффициента трения уменьшается, а деформационная шероховатостей возрастает [1]. Таким образом, с увеличением нагрузки и при неуклонном сближении поверхностей трибопары коэффициент внешнего трения проходит через минимум. При этом минимальное значение коэффициента внешнего трения определяется выражением [1]:

$$f_{\min} = \frac{24\alpha(1-\mu^2)\sqrt{R}}{E\sqrt{h}} + \beta. \quad (2)$$

Для стандартного класса обработки поверхностей трибопар значение первого члена формулы (2) в сравнении с β пренебрежимо мало и f_{\min} определяется только величиной β адгезионного взаимодействия смазки с поверхностями деталей [1]:

$$f_{\min} \approx \beta. \quad (3)$$

Это условие не абсолютно, хотя из него правдоподобно следует, что для обеспечения минимального коэффициента трения необходимо подбирать смазочную среду и материал трибопар, исходя из обеспечения минимума константы β . Как правило, это достигается эмпирическим подбором присадок к маслам. Поэтому выявление параметров адгезии смазочной среды, позволяющих минимизировать β , является важной задачей.

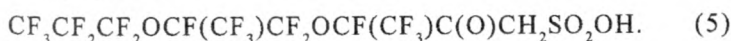
В этом направлении исследованы соли щелочных металлов 1,1-дигидроперфторполиоксаалкил- β -кетосульфокислот формулы



где $R_F = CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_m CF_2$ или $CF_3CF_2CF_2[CF(CF_3)CF_2O]_m CF(CF_3)-$,
 $n = 1-3$, $m = 1-3$, а $M = Li, K, Mg, Na, Al, Zn$ и другие щелочные металлы.

При этом выявлено, что эти соли даже при низких концентрациях эффективно улучшают антифрикционные свойства минеральных моторных масел, что вызывает научный и практический интерес [2, 3].

В связи с этим был синтезирован ряд вышеуказанных солей, определены их физико-химические и трибологические характеристики. Синтез солей вели по схемам без экстремальных условий [4], а прекурсором выбрана 1,1-дигидроперфтор-4,7-диокса-3,6-диметилдеканон-2-сульфокислота формулы



Наиболее значимы соли формулы



где $R_F = CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)$, $n = 1$, M – различные катионы металлов, представленные в таблице 1.

По составу и структуре данные соединения относятся к анионным поверхностно-активным веществам (ПАВ) – фтортензидам. А критическая концентрация мицеллообразования их хлорангидрида сульфокислоты $R_F C(O)CH_2SO_2Cl$ (неофлон-310) в воде и перхлорэтилене составляет всего $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Известно, что Неофлон-310 снижает поверхностное натяжение воды и органических растворителей до 19–20 мДж/м. Обработка текстильных волокон растворами Неофлон-310 или его аналога ПФСК-8 придает тканям высокую гидрофобность. Можно было ожидать, что соли (6) в таких же низких концентрациях будут эффективны и как антифрикционные присадки к смазочным маслам.

Правомерность этого постулата основана на структурных особенностях молекул анионных ПАВ, которые сочетают в себе **суперолеофильные** и гидрофобные перфтороксаалкильные длинноцепочечные радикалы и две **гидрофильные** электроноакцепторные группы – $C=O$ и $-SO_2OM$, находящиеся в β -положении друг к другу. Для веществ с такой структурой молекул правомерно ожидать не только высоких поверхностно-активных свойств, но и выраженной комплексообразующей способности с атомами металлов трибопар по типу β -дикетонов.

Таблица 1 – Физико-химические свойства солей (6) на основе 1,1-дигидроперфтор-4,7-диокса-3,6-диметилдеканон-2-сульфокислоты

Соль формулы (6), где М – катион	Молекулярный вес	$T_{пл.}, ^\circ C$	Растворимость в H_2O , моль/л	Растворимость в изопропанол-е, %	Растворимость в метилэтилкетоне, моль/л, %	pH насыщенного раствора в воде
Na^+	596	270	0,383	–	0,022 (1,3)	4,6
K^+	612	> 300	0,008	–	0,013	3,9
Li^+	648	212	0,918	2,3	0,17 (11,2)	7,9
Mg^{2+}	1170	> 300	0,011	5	0,07 (8)	6,8
Ca^{2+}	1187	135	0,180	–	0,005 (0,6)	3,4
Zn^{2+}	1211	246	0,025	2	0,08 (9,6)	6,1
Cu^{2+}	1209	164	–	–	–	2,8
Ba^{2+}	1283	91	0,016	–	0,023	5,3
In^{3+}	1834	160	–	1,94	0,05 (9,6)	2,7
Ni^{2+}	1205	150	–	–	–	2,3
Al^{3+}	1746	> 350	0,082	1,8	0,01 (1,8)	2,0

Примечание. Значения pH примерно соответствуют значениям электропотенциалов металлов.

Предполагалось, что эти свойства проявятся в адсорбции фтортензидов (6) из смазочной среды на активных центрах шероховатостей деталей с образованием пленок ориентированных молекул (6). Наличие пленок с низкоэнергетическими фторсодержащими фрагментами, снижающими энергетику поверхностей деталей, создает условия для снижения сил трения, интенсивности изнашивания, улучшения противозадирных свойств смазочной среды.

Другим критерием выбора солей (6) являлась их экологическая безопасность. Эти соли являются практически нейтральными, не горючи, не токсичны, не вызывают коррозию металлов. В отличие от кислот на основе олигомеров окиси гексафторпропилена, как эпиламов и трибосоставов [5], соли (6) не токсичны и при терморазложении.

На этом основании выполнена сравнительная оценка смазывающих свойств моторных, промышленных масел и дизельного топлива с синтезированными солями сульфокислот, отличающихся катионами. В качестве растворителя солей выбран метилэтилкетон.

Трибоиспытания проведены в Наноцентре ГОСНИТИ на трибометре TRB-S-DE Швейцарской фирмы CSM Instruments по схеме «палец – диск» из сталей Ст. 3 при диаметре пятна контакта 0,71 мм, нагрузках до 60 Н, то есть до давления 220 МПа в режиме ступенчатого нагружения с шагом 5Н; скорости скольжения 100 см/с; пути трения до 250 м; частоте регистрации сил трения 1 Гц.

Результаты испытаний солей с концентрациями 0,004–0,078 % в маслах М-10Г_{2К}, М-6, 10Г₁ и И-20А представлены на рисунках 1–6. Из графиков видно, что с повышением нагрузки коэффициент трения f проходит через минимум. Положение f_{min} практически для всех смазочных композиций находится в интервале малых нагрузок 10 ± 2 Н. Все же испытанные смазочные композиции по значениям f , f_{min} значительно превосходят промышленные масла. Это прослеживается во всем интервале нагрузок и, особенно, в интервале 10 ± 4 Н.

Из рисунка 1 (кривые 3, 4) видно, что моторные масла М-10Г_{2К} разных производителей (ОАО «НК «Роснефть» и ООО «Лакирис») обладают хорошей смазывающей способностью. Тем не менее смазочные свойства этих масел заметно улучшаются (кривые 5, 6) при добавлении ультранизких концентраций (0,05 %) солей лития или алюминия. Коэффициент трения f в присутствии этих соединений стабилен в широком диапазоне нагрузок и ниже, чем у товарных масел на 0,02–0,03.

Высокая эффективность присадок на основе солей (6), где в качестве катиона использовали ионы магния, прослеживается и на примере сравнительного анализа значений f , представленных на рисунке 2. Коэффициент трения масла М-10Г_{2К} (ОАО «НК «Роснефть», кривая 4) в 2 раза

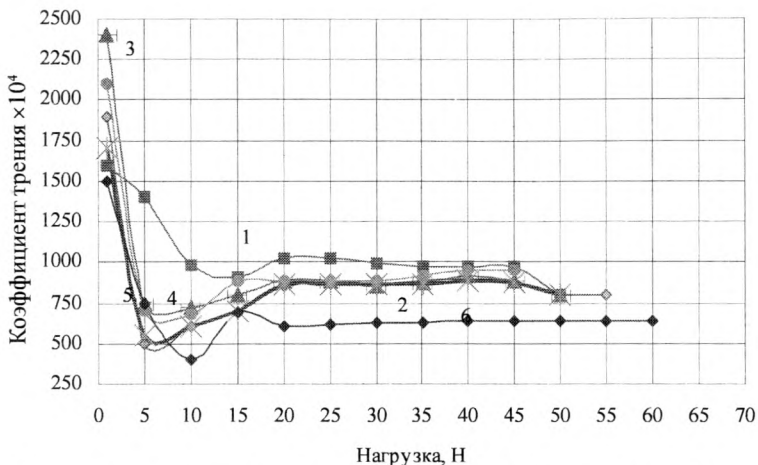


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в трибопаре сталь 3 – сталь 3 в масле до и после введения фторсодержащих присадок: 1 – масло И-20А, 2 – масло М-10Г_{2К} (ООО «Лакирис») и 0,05 % соли лития, 3 – масло М-10Г_{2К} (ООО «Лакирис»), 4 – масло М-10Г_{2К} (ОАО «НК «Роснефть»), 5 – масло М-10Г_{2К} (ОАО «НК «Роснефть») и 0,05 % соли лития, 6 – масло М-10Г_{2К} (ОАО «НК «Роснефть») и 0,05 % соли алюминия

превышает значения f в масле с магниевой солью концентраций 0,5; 0,05 и 0,005 % масс. (кривые 1, 2, 3). А соли лития в масле М-10Г_{2К} (ООО «Лакирис») снижают коэффициент трения в 1,2 раза при малых нагрузках, а при нормальных и повышенных – в 1,5 раза (рис. 3, кривые 2–4).

Соли In^{2+} и In^{3+} (рис. 4, кривые 2–4) в сравнении с промышленным образцом масла М-10Г_{2К} (ОАО «НК «Роснефть») снижают f_{min} на 0,014–0,035 (рис. 2, кривая 4). При больших нагрузках трибосоставы солей In^{3+} в 1,2 раза эффективнее, чем соли In^{2+} . Это же характерно и для этих солей в масле И-20А (рис. 5).

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что для оптимизации f в различных трибопарах необходимо подбирать тип катиона соли и концентрацию присадки. Например, для обеспечения минимального коэффициента трения в гироскопах и часовых механизмах, работающих с низкими нагрузками, эффективна Zn-соль 6 (рис. 6, кривые 2–4). Здесь при нагрузках (2–8 Н) f_{min} в масле М-10Г_{2К} с 0,05 % Zn-соли снижается до рекордно низкого значения 0,006–0,010. Однако для достижения минимальной скорости изнашивания перспективны трибосоставы на основе Al- и In-солей. Они обеспечивают низкий f и высокую нагрузочную способность от 177 до 212 МПа.

Лабораторные результаты были проверены на промышленных изделиях с акцентом на экологический мониторинг (табл. 2). Так, при

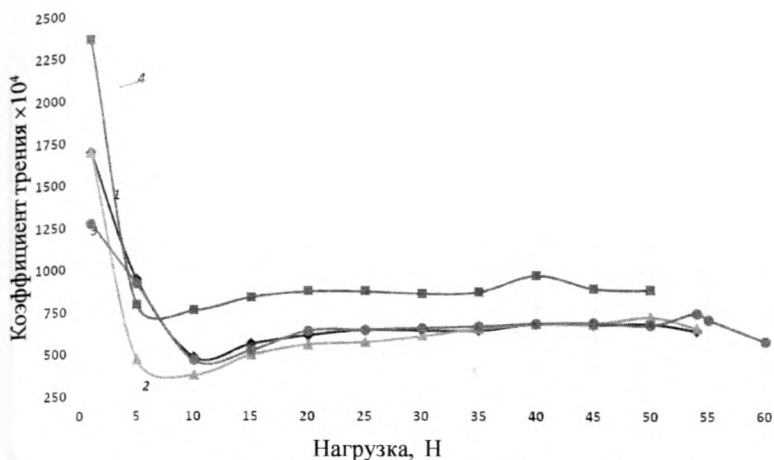


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения в трибопаре сталь 3 – сталь 3 от нагрузки в масле М-10Г_{2К} без присадок (кривая 1) и при введении соли магния концентраций 0,5 (2), 0,05 (3) и 0,005 % масс. (4); после нагревания трибопары в течение 1 час при 220 °С в присутствии 0,05 % соли магния (кривая 5, магний каленый)

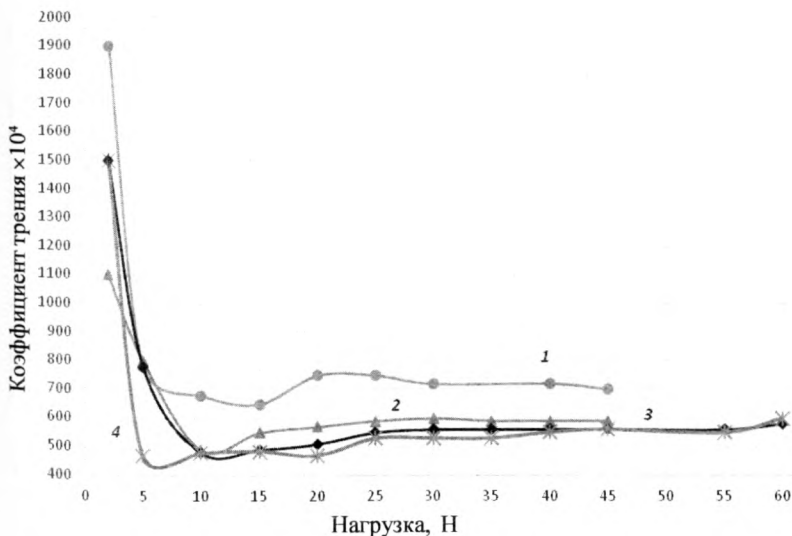


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента трения трибопары от нагрузки в масле М-10Г_{2К} (ООО «Лакирис») 1 – масло М с-10Г_{2К}; то же с солями лития концентраций: 2 – 0,5 %; 3 – 0,05 %; 4 – 0,005 %

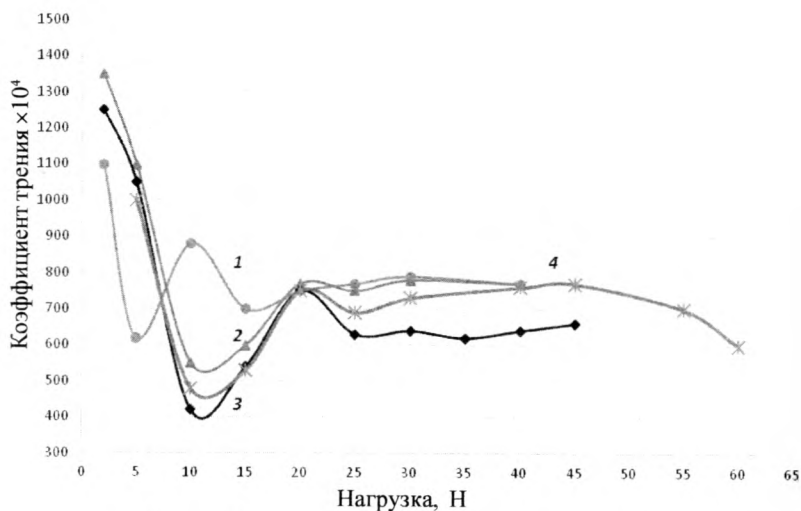


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента трения трибопары от нагрузки в масле М-10Г_{2К} содержащей присадки солей двух- и трехвалентного индия концентраций: 1 – In²⁺ 0,041 %; 2 – In²⁺ 0,004 %; 3 – In³⁺ 0,05 %; 4 – In³⁺ 0,005 %

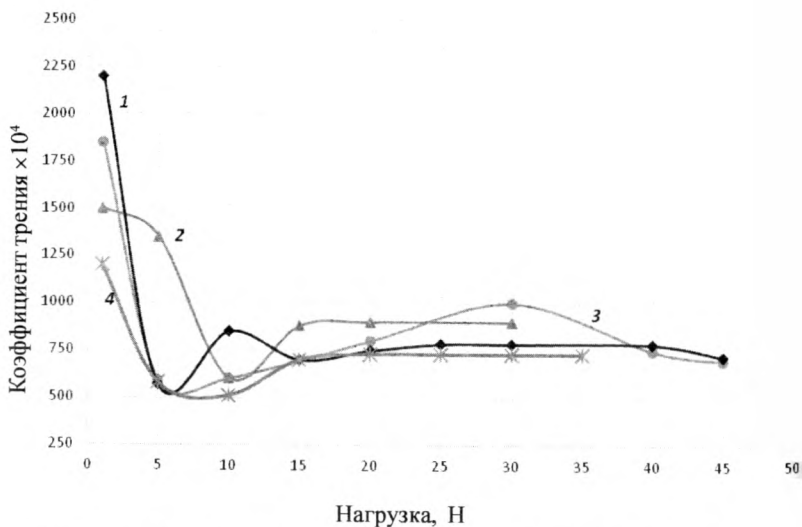


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента трения трибопары от нагрузки в масле И-20А с солями двух- и трехвалентного индия концентраций: 1 – In³⁺ 0,005 %; 2 – In²⁺ 0,004 %; 3 – In²⁺ 0,041 %; 4 – In³⁺ 0,049 %

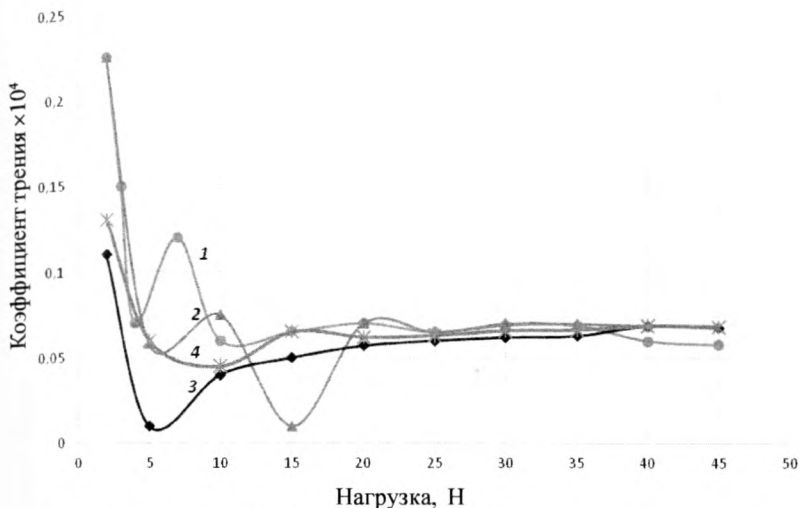


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента трения трибопары от нагрузки в масле М-10Г_{2К7} содержащей присадки солей концентраций: 1 – Mg²⁺ 0,05 %; 2 – Zn²⁺ 0,5 %; 3 – Zn²⁺ 0,05 %; 4 – Zn²⁺ 0,005 %

испытании масла с 0,02 % (масс.) соли двухвалентного индия мощность и крутящий момент малолитражного двигателя ДМ-1К повысились на 25 %. При аналогичном испытании лодочного мотора «Салют» снижение износа деталей цилиндропоршневой группы составило 50 %. При этом отмечен более легкий запуск и уменьшение шума работы двигателя. При испытании двигателя 6L160pns речного теплохода в течение 6 мес. с введением в моторное масло 0,02 % In²⁺-соли компрессия в цилиндрах возросла на 6,7 %, температура отработавших газов (ОГ) снизилась на 10,6 %, расход топлива – 4, дымность ОГ – 7, содержание СО в ОГ – 6, а износ деталей мотора – на 50 %. Отмечены более мягкий пуск и уменьшение шума работы мотора. При введении 0,08 % Zn-соли в смазку подшипников качения ресурс их работы увеличился на 500 %.

Таким образом, предпосылки перспективности трибосоставов (6) подтверждены. Трибосоставы из солей 1,1-дигидроперфторполиоксаалкил-β-кетосульфокислот в низких концентрациях (10⁻³–10⁻¹ %) эффективно снижают трение и характеризуются противоизносным эффектом, способствуют снижению температуры трения, стабилизируют условия работы пар трения.

В рассмотренном ряду солей с адекватным снижением электропотенциала металлов и увеличением коэффициента трения ($f_{Li} < f_{Al} < f_{Mg} < f_{Zn} < f_K < f_{In}$), наиболее перспективной является литиевая соль, а по нагрузочной способности – алюминиевая и индиевые соли.

Таблица 2 – Испытания солей (2) в качестве трибосоставов в промышленных изделиях

Характер испытаний	Результаты испытаний
1. Испытание клапанов DN 25.50 и КПП-80 с вводом в масло 0,02 % Zn соли	Устраняется задиры и заклинивание резьбовых соединений
2. Испытания двигателя ДМ-1К мотоблока «Нева» при вводе в масло 0,02 % Zn соли	Повысился крутящий момент и мощность. В несколько раз снизилось время притирки пары шатунная шейка – коленвал. Отмечена зеркальная поверхность после притирки
3. Исследовано влияние добавки 0,08 % Zn соли в смазку на ресурс подшипников качения	Ресурс подшипников увеличился на 500 %
4. Испытание двигателя 6L160pns в период навигации (6 мес.) при вводе 0,02 % In-соли в моторное масло	Давление сжатия по цилиндрам увеличилось на 6,7 %, расход топлива уменьшился – 4, температура отработавших газов – 10,6, их дымность – 7, содержание СО – 4, износ деталей мотора – на 50 %. Отмечен более мягкий пуск и уменьшен шум при работе мотора

Синтезированные соли обладают универсальными эксплуатационными характеристиками, предъявляемыми к современным трибосоставам. В ультранизких концентрациях они обеспечивают высокие антифрикционные свойства смазочной среды, высокий ресурс работы модифицированных поверхностей, отвечают требованиям экологии и экономики.

Список использованных источников

1. Основы трибологии. Трение, износ, смазка: учеб. для техн. вузов / А.В. Чичинадзе [и др.]; под ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Центр «Наука и техника», 1995. – 779 с.

2. Результаты сравнительных испытаний трибопрепаратов минеральных и на основе солей сульфокислот / А.В. Дунаев [и др.] // Вестник РАСХН. – 2013. – № 2. – С. 78–79.

3. Противозносная присадка к смазочным средам и топливу: пат. 2206605 РФ // А.Ф. Елеев [и др.]. – 2003.

4. Способ получения поверхностно-активных фторсодержащих β-кетосульфокислот: пат. 2503658 РФ / В.И. Черноиванов, С.С. Хохлов, А.Ф. Елеев, С.А. Фролова, А.В. Дунаев. – Б.И. – 2014. – № 1.

5. Противозносная добавка к смазочным маслам: пат. 2061020 РФ / Н.А. Рябинин, В.Е. Мунгалов, Е.В. Ирисова. – 1996.

Поступила 09.04.2015