

ПЕРФТОРПОЛІЕФІРИ – МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО
ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ЖОРСТКИХ УМОВАХ ТЕРТЯ

1. Вступ

Перфторполіефіри (ПФПЕ) – найбільш термостійкі синтетичні рідини, температура розкладу яких перевищує 450⁰С, вони не утворюють твердих залишків у результаті термоокисних і термічних процесів. Рідини негорючі і хімічно інертні, а також стійкі до дії всіх звичайних розчинників і сумісні з ними. Особливості хімічної будови ПФПЕ, висока міцність зв'язків і гнучкість полімерних ланцюгів обумовлюють наявності цілого ряду унікальних експлуатаційних властивостей. ПФПЕ негорючі, не мають температури спалаху, запалення, самозапалювання [1, 2, 3, 4], мають низьку леткість навіть при високих температурах (тиск насичених парів [2, 3, 5] становить до 10⁻⁷ Па при 20⁰С та 40 Па при 200⁰С [5], що дозволяє використовувати їх для роботи у вакуумі при високих температурах. ПФПЕ хімічно інертні: не взаємодіють при кімнатній температурі зі спиртами, вуглеводневим реактивним паливом, азотистими основами (аніліном, гідразинами, амінами), окислювачами (пероксидом водню, концентрованою азотною кислотою, сірчанам ангідридом, рідким киснем, галогенами) [1, 2, 4, 6].

За кордоном випускаються в промислових масштабах ПФПЕ, що різняться хімічною будовою, фракційним складом і експлуатаційними властивостями. Американська фірма «Du Pond de Nemours and Co.» випускає рідини: Крайтокс марок А, Z, Y, В, Х, С, D з такими параметрами: середня молекулярна маса в межах 2000 – 7500, температура застигання -70 – -20⁰С, кінематична в'язкість при 100⁰С складає 3,3–43 сСт, при 38⁰С складає 18-495 [1, 3] загальної формули:



де n – ступінь полімеризації, і він складає 1-35.

В Європі у виробництві ПФПЕ ведучою є італійська фірма «Montedison», що випускає ПФПЕ зі заздалегідь заданими властивостями під торговою назвою Фомблін марок Х, Y, Z з молекулярною масою 1600 –15000, кінематичною в'язкістю при 20⁰С 35-600сСт і температурою застигання від -75 до -30⁰С (менш однорідного складу ніж Крайтокс) загальної формули:

Фомблін Z [2, 4]



де R — це CF₃, C₂F₅; m + n = 2–200; m : n = 0,1–10;

Фомблін Y [2, 7, 8]



де R — це CF₃, C₂F₅; m + n = 10–100; m : n = 10–50;
Фомблин X [9]



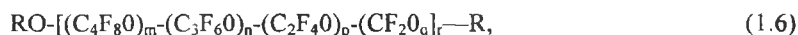
де R - це F, CF₃, F₃C-O-CF₂, F₃C-O-FC-CF₃, R₁—це CF₂H, CFHCl₃, C₂F₅;
m=6–60.

Найбільшу молекулярну масу (4400—15000) мають рідини серії Фомблин Z, найменшу (1200-6000) — серії Фомблин Y.

Інші європейські фірми випускають аналогічні серії. У ФРН фірма "Klüber Lubrication" випускає рідини марок Барриєрта [10], Страктоскорал [11], Оксигенокс [12]; фірма "Reiner Chemische Fabric GMBH" — рідини серії Онтропін [13], у Швеції фірма "AB Axel Christiernsson" – рідини серії Стайбол [14]. Розроблено нові ПФПЕ, що не мають торгової назви, але перевершують за низькою експлуатаційних властивостей рідини Крайтокс і Фомблин [15]:



де R — це CF₃, C₂F₅, C₃F₇; і(чи) p=0; m+n+p = 2—200; τ : (n+p) = 0—50;



де R — це CF₃, C₂F₅, C₃F₇; m, n, p, q, r = 0—100; (n+m+p+q)r < 200.

В усіх цих рідинах розподіл алкіленових груп в основному ланцюзі носить випадковий характер.

Крім того, як основу мастильних матеріалів усе більше поширення одержують ПФПЕ, молекули яких містять реакційноздатні кінцеві функціональні групи [15]:



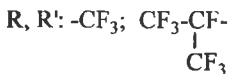
де R-це COOH, COF, CO(R')C₂H₄OH, C=C, I, CN, NCO, C₆H₄—NOC; R' — це H, CH₃, C₈H₁₇, CH₂CH₂OH.

ПФПЕ з кінцевими функціональними групами можуть служити як вихідний матеріал для синтезу нових рідин, а також використовуватися як присадки, тому їм приділяється все більша увага ведучими закордонними фірмами.

На колишніх теренах Радянського Союзу у м. Дзержинському Горьківської області випускають ПФПЕ лінійної структури (табл. 1), з розгалуженнями кінцевих груп. Синтез такого типу перфторполієфірів [16] заснований на вільнорадикальному механізмі – прямій низькотемпературній реакції під дією УФ – випромінювання. Такого типу перфторполієфіри одержують на основі гексафторпропілену шляхом фотохімічної кополімеризації з киснем і подальшим прямим фторуванням з утворенням речовини із загальною формулою:



де p=3-60 – ступінь полімеризації; кінцеві групи



Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості перфторполіефірних рідин

Показники	ПЕФ-70/60	ПЕФ-130/50	ПЕФ-130/110	ПЕФ-180	ПЕФ-240	ПЕФ-320
Густина при 293К, кг/м ³	1840	1880	1890	1900	1910	1920
Температура кип. (при 1мм.рт.ст) Основна фракція °С	60-70	50-130	110-130	180	240	320
Вміст фракції, %						
- основної, не менше	75	75	75	85	85	85
- до T _{кип} , не більше	10	16	16	10	10	10
- вище T _{кип} , не більше	10	10	10	-	-	-
Кінематична в'язкість при 293К, (10 ⁻⁶), м ² /с	7-15	20-40	40-70	200-350	400-700	700-1100
Температура застигання за методом зсуву, °С	<-70	<-60	<-50	<-40	<-35	<-40
Ступінь полімеризації	7-10	10-15	10-20	15-60	20-60	30-60

Серед широкого асортименту пластичних мастил, в яких в якості дисперсійного середовища використовується ПФПЕ, можна виділити такі групи:

- високотемпературні;
- вакуумні;
- стійкі до агресивних середовищ;
- в якості холодагентів;
- в магнітних записуючих пристроях.

2. Високотемпературні мастила

В якості компонентів високотемпературних мастильних олив (ВМО) для моторних і авіаційних олив пропонуються циклічні фосфазени (ЦФ) формули $(-N=P(R)_2)_n$, де $n = 3-7$, R – фторфенокси- чи 3-перфторалкілфенокси- групи, співвідношення 1:1-5. В якості базових компонентів ВМО рекомендуються поліфенілові ефіри, ефіри пентаеретриту і карбонових кислот C₅-C₉. Концентрація ЦФ в ВМО 0,1-5% (кращі 0,5-20%) [17].

Створена мастильна композиція (МК), яка використовується в широкому інтервалі температур, містить (м.ч.) 100 фторсилоксана формул: $Z\text{Si}(\text{R})_2\text{O}\{[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{F}]\text{Si}(\text{R})\text{O}\}_m[\text{Si}(\text{R})_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{Z})(\text{R})_2$ і $\{(\text{R})[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{F}]\text{Si}(\text{R})\text{O}\}_x[(\text{R})_2\text{SiO}]_y$, а також 0,01-10 продукту реакції хлорида, фторида, ацетата чи нафтената Се і сіланолята лужного металу чи органосилоксанів, які мають амінофенільні чи нафтиламінофеноксигрупи. В формулах Z – одновалентна вуглеводнева група, фторалкілетильна група, R – одновалентна вуглеводнева група, n, m ≥ 0 ; n + m = 0-1000; x > 0, y ≥ 0, x + y ≥ 3, a ≥ 4 [18].

В якості високотемпературних мастил для металообробки використовують емульсію: воду з домішкою 0,5-5% біфенілсульфонів формули $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$, де R-група $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Z}$; Z = H, CH_3 , CF_3 , F, OCH_3 чи OCF_3 , $\text{R}^1 = \text{R}$, H [19].

Запатентовані пластичні мастила [20] на основі ПФПЕ аналогічної будови загущених 2,4-діаміно-6-гідрокси-1,3,5-триазином (амеліном) в концентрації 19-24%. В якості альтернативного загущуючого компоненту запропонований нітрид бору в концентрації 7-10%. Необхідна умова, яка висувається до загущувача – правильна сферична форма його частинок (розміром 0,05-0,5 мкм). Випробування по методу FTMS 791-333 показали високу працездатність мастила на основі ПФПЕ, загущеного нітридом бору, при температурах 204-232°C. Границя працездатності мастила на основі ПФПЕ загущене нітридом бору знаходиться на межі температури розм'якшення ПТФЕ 323°C. Мастило, загущене нітридом бору стійке до дії окисників в тому числі і рідкого кисню.

Найбільш працездатні при високих температурах амелінові мастила, що обумовлено здатністю амеліну інгібувати термоокисний розклад ПФПЕ при підвищених температурах в присутності металів. Проте таке мастило не стійке до дії розчинників і окисників, включаючи рідкий кисень, а також руйнуються під дією вуглеводневого палива [20].

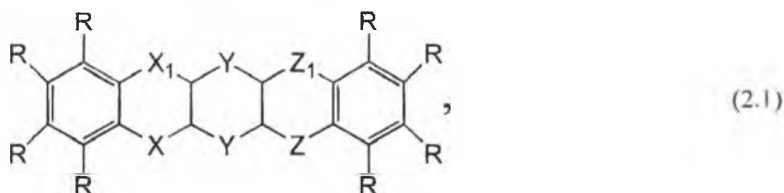
Фірмою “Du Pont de Nemours” запропоноване мастило [20] на основі ПФПЕ різної будови, загущених ПТФЕ мол. маси 2-4000 тис. (4-50%) і заміщеними триазинами (0,2-15%). Триазини запобігають високотемпературній корозії металічних конструкцій матеріалів при температурах вище 250°C і покращують протизношувальні властивості тефлонових мастил. Такі мастила зберігають переваги амелінових, але значно стійкіші до вуглеводневого палива.

Мастило з 1% заміщеного триазину витримала випробування на корозію титанового стопу при 260°C протягом 2283 год., мастило без триазину – протягом 474 год. Домішка 10% триазину до тефлонового мастила привела до зменшення діаметра плями зносу на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) за методом ASTM D 2266-64T (нормальне навантаження на три кульки N=500 Н, 260°C, частота обертання верхньої кульки $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$, час випробувань 1 год. [20].

Фірмою “Standart Oil” запропоновано в якості загущуючого компоненту високотемпературних мастил на основі ПФПЕ [21] Krytox 143 AC високодисперсний органогель (розмір частинок 0,005-0,02 мкм), модифікований перфторалкіловим спиртом $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$ (де x=1-8).

Концентрація загущувача в мастилі складає 2-15%. Технологія отримання таких масил на відміну від загальноприйнятих [22] включає термостатування при 204-260⁰С протягом 0,1-10 год. на кінцевій стадії приготування. Мастило на основі такого органогелю відпрацювало при випробуванні за методом FTMS 791a-331.1 (частота обертання шарикопідшипника – 167 с⁻¹, радіальне навантаження – 2268 Н, осьове навантаження – 113,4 Н час випробувань 1250 год. при 232⁰С і 270 год. при 288⁰С). З врахуванням об'ємно-механічних і адгезійних властивостей такі мастила рекомендовані для важконавантажених високошвидкісних підшипників кочення.

Фірма "Chevron Research Co." Запатентувала пластичні мастила на основі ПФПЕ, загущених акридином [21] загальної формули:



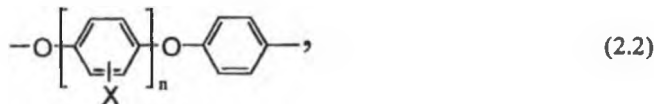
де Z, X – це NH; Z₁, X₁ – це CO; Y – CO, CH, CH₂(OR), CR₂; R – це алкіл, Hal, H і ін.

В склад мастила можуть входити в якості домішки нітрит натрію чи основний карбонат нікелю. Акридини такого типу (розмір частинок менше 1 мкм) випускає фірма "Du Pont de Nemours" під торговою маркою "Montestral" різної модифікації. Мастила на основі ПФПЕ Krytox 143 AC, загущеного акридинами "Montestral" (11-13%), забезпечують працездатність високошвидкісних підшипників кочення в умовах підвищених температур. Підшипник кочення з такими мастилами працює за методом FTMS 791a-331.1 при температурі 260⁰С від 530 до 768 год.

Фірмою "Secretary of the Air Force" розроблені високотемпературні пластичні мастила на основі ПФПЕ [21] серії Krytox 143 AC, загущених продуктом полімеризації п-оксибензоїла і амеліном, полінітрофеніленом, поліамінофеніленом, перфторалкілсилікагелем від 5,4 до 11,6%. Мастила додатково містять 1-10% силоксанових рідин – інгібіторів окислення. Пропоновані мастила призначені для важконавантажених підшипників кочення і характеризуються більш високою стабільністю до термоокислюваного розкладу і меншою агресивною корозійністю при температурах до 316⁰С. Тривалість випробувань складає від 27 до 578 год. Результати представлені в табл.2.

Випробування проведені на стенді MPC при 288⁰С, частоті обертання підшипника кочення 167 с⁻¹, радіальному навантаженні 226,8 Н і осьовому навантаженні 113,4 Н.

Тією ж фірмою запатентовані мастила на основі ПФПЕ Krytox, загущених заміщеними поліфеніленами [21] загальної формули:



де X – NO₂, NH₂.

Таблиця 2

Властивості пластичних мастил Krytox

Загущуючий компонент	Склад мастила, %			Тривалість випробувань, год.
	Дисперсійне середовище – ПФПЕ Krytox 143 AC	Інгібітор корозії M-4	Силіконова рідина Г6-7073	
Полі-п-оксibenзоіл				
10,5	82,7	1,8	5	578
10,0	78,3	1,7	10	140
Полі-п-оксibenзоіл (9,9)+амелін(3,3)	78,3	1,8	6,7	460
Полінітрофенілен				
5,4	90,8	-	3,8	177
10,7	75,7	6,9	6,7	27
9,4	75,4	6,1	9,1	194
Поліамінофенілен (11,6)	81,0	2,4	5,0	261
Перфторалкілсілікагель (8)	92,0	-	-	270

Молекулярна маса поліфеніленів – 4000-6500, вміст в них азоту – 2,3-3,5%. Для отримання стійкої колоїдної структури необхідно введення у рідке дисперсійне середовище 4-13% таких полімерів. Запропоновані мастила можуть містити до 10% силіконових рідин, які з-поміж термоокислювальної стабільності підвищують загущуючу здатність заміщених поліфеніленів. Якщо поліфенілен не містить NO₂- і NH₂-груп, то силіканові рідини не покращують їх загущуючої здатності. Мастила такого типу стабільні до 316⁰С. Їх рекомендують для швидкісних підшипників кочення (до ω = 750 с⁻¹). Працездатність таких мастил за методом FTMS 791a-331.1 складає 27-295 год. при 288⁰С.

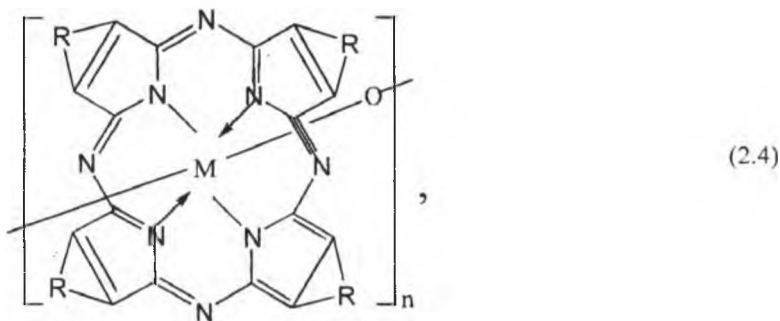
Цією ж фірмою було розроблено пластичні мастила на основі ПФПЕ, які загущені поліперфторфеніленом [21], загальної формули:



де n = 3, 4.

Мастила, які містять перфторфенілені, поступаються за працездатністю при високих температурах тільки амеліновим і тефлоновим мастилам, які створені з використанням розчинника [23].

В якості загущуючого компонента, а також домішки для високотемпературних пластичних мастил використовують органічні пігменти [21]. Фірма "Westenghouse Electric Corp." Запатентувала мастила на основі ПФПЕ Krytox, загущених фталоціанінами елементів IV групи Періодичної системи (перевага Sn, Ge), загальної формули (2.4), де $n=10-200$, R – двовалентний ароматичний радикал, який містить замісники (SO_3H , SO_2NHR_3 , NO_2 , алкіл, феніл і ін.) в кільці. Концентрація фталоціаніну в мастилі складає за звичай 3-5%. Пластичне мастило такого складу може бути використане в підшипниках кочення до 260°C при швидкісному факторі більш ніж 300 000мм/хв, в тому числі в окислювальній атмосфері. Ведення в мастило на основі Krytox 283 фталоціанінових комплексів (5%) дозволило підвищити працездатність підшипника кочення з 495 до 7000 год. (діаметр підшипника – 51мм, частота обертання 350 c^{-1} , осьове навантаження – 136 Н, радіальне навантаження – 6,8 Н, температура 71°C). Це мастило характеризується високими значеннями границі міцності і механічної стабільності при дії високих температур, а також володіє хорошою адгезією до металічних поверхонь.



Стендові випробування фталоціанінового мастила на перфторполіефірах в шарикопідшипниках агрегатного типу при 167 c^{-1} і питомого навантаження 1600 МПа показали, що таке мастило забезпечує в 4-5 раз більшу працездатність при температурі 150 і 200°C у порівнянні з мастилами на поліорганосилоксанах [24].

Фірмою "Shevron Research Co." Запатентовані мастила на основі різних ПФПЕ загущених фталоціаніном (10-25%) [21]. В склад мастил може входити до 0,5% натриту натрію. Використання фталоціаніну замість фталоціаніну міді забезпечує більшу довговічність мастил (табл 3).

Оцінка по методу FTMS 791a-333, частота обертання підшипника – 167 c^{-1} , осьове навантаження – 22,68 Н, радіальне навантаження – 13,61 Н. До відказу відноситься дуже великий шум при обертанні підшипника, занадто високий

момент обертання і підвищення температури підшипника на 11⁰С по відношенню до заданої.

У вузлах тертя, де за умовами застосування об'ємно-механічних властивостей при високій температурі має менше значення.(в основному вузли тертя ковзання) успішно застосовуються графітові і дисульфідомолібденові пасти, а також силікагелеві та амелінові мастила.

Таблиця 3

Властивості мастил на основі перфторполієфірів

Загущуючий компонент	Концентрація загусника, %	Працездатність до відказу (год.) при температурі, ⁰ С		
		260	268	316
Нітрид бору	10	200-300	-	-
	7	320	11	3
Поліперфторфенілен	22	-	>200	-
Фталоціанін без домішки + 0,5% нітриту натрію	11	1543	-	-
	10,5	498	-	-
Фталоціанін міді	11	378	-	-
Амелін	24	>1000	300-390	128-190
	21	1760	240	160
	19	-	-	120
Політетрафторетилен	30	300	220	-
	13	>2000	>650	>60

Високотемпературне мастило (стійке до 260-316⁰С) для високошвидкісних вальниць, яке забезпечує довготривалий ресурс роботи, складається із перфторполієфірів, які містять в молекулі 2-35 мономерів, загущених 10-25 % фталоціаніну. Для збільшення ресурсу роботи вузлів тертя додають 0,2-2,0 % NaNO₂. Мастило може бути приготоване з використанням будь-якого типу механічної обробки і диспергатора. Прикладом таких систем служить мастило, яке складається з 89% перфторполієфіру і 11% фталоціаніну [25].

Пластичні мастила на основі ПФПЕ, загущених порошками політетрафторетилену, амеліна і теломера ПТФЕ і ін. Використовують для нарізних з'єднань, підшипників високонавантажених вузлів тертя. Мастила можуть працювати при температурах до 200-350⁰ [26].

В якості високотемпературних мастил фірмою "Secretary of the Air Force" для металообробки використовують воду з домішкою 0,5-5% біфенілсульфонів формули [27]:



де R – OC₆H₄Z; Z=H, CH₃, CF₃, F, OCH₃, OCF₃; R¹=R, H.

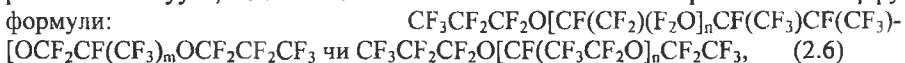
Японською фірмою Daikin Ind Ltd. запатентована композиція пластичного мастила, яка годиться для довготривалої експлуатації в умовах високих температур і низького тиску. Композиція містить полієфір формули: (CH₂CF₂CF₂O)_a-(CHClCF₂CF₂O)_b-(CCl₂CF₂CF₂O)_c-(CHF₂CF₂CF₂O)_d-

$(\text{CFCICF}_2\text{CF}_2\text{O})_e-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_f$, де $a, b, c, d, e, f = 0$ чи 2 (причому $2 \leq a+b+c+d+e+f \leq 200$ і $1 \leq a+c+d+f$) і $0,5-60\%$ фторовмісної смоли у вигляді порошку з розміром частинок $\leq 10\text{мкм}$, взятої із групи політетрафторетану (молекулярної маси $500-800000$), кополімер C_2F_4 з іншими мономерами та поліхлортрифторетилену, кополімеру $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ з іншими мономерами [28].

Графітове мастило на основі перфторполієфірів забезпечує в декілька раз більшу працездатність вальниць ковзання кульової опори при 200°C по відношенню з товарними мастилами. Так, у вальниці з кульками зі сталі ШХ-15 при 200°C , навантаженні 2500 Н і 60 кочень за 1 хв. на кут, рівний $\pm 30^\circ$, графітове мастило на основі перфторполієфірів забезпечила 73 год. роботи з малим моментом тертя, тоді як дисульфідомолібденова та графітова пасти (ВНИИ НП 225 і ПФМС-4) на основі силосанової рідини – тільки 2 і 4 год. відповідно.

Сілікагелеве мастило на основі ПФПЕ при 230°C забезпечила 2000 циклів роботи з стабільним коефіцієнтом кочення $0,1-0,2$ гсм і більше 5000 циклів з коефіцієнтом кочення до $0,45$ гсм, що більше ніж у 90 разів перевищує працездатність дисульфідомолібденової пасти ВНИИ НП-225 [24].

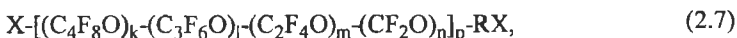
Високотемпературне пластичне мастило [29], яке використовується для роботи в вакуумі, містить $65-93\%$ базового масла – простого полієфіру формули:



де p і $m \geq 2$, загущеного $19-24\%$ $2,4$ -діаміно- 6 -окси- $1,3,5$ -триазина, окрім того, мастило містить $7-10\%$ нітриду бору в вигляді сферичних частинок діаметром $0,05-0,5\text{мкм}$, і $20-35\%$ порошку фторованого етилен-пропіленового кополімера, стабільного до 316°C .

Японською фірмою “Дайкін Коге К.К.” заявлене і запатентоване в США пластичне мастило на основі малолетких хлоровмісних ПФПЕ, загущених ПТФЕ [21]. Мастило характеризується низьким тиском насичених парів і рекомендується в якості довговічної для застосування при підвищених температурах в умовах глибокого вакууму. Японською фірмою “Ніппон Мекуророн К.К.” заявлена композиція [21] для застосування при підвищених температурах в умовах глибокого вакууму. В якості загущувача в ній використані порошки металів, оксидів і сульфідів ($1-100\%$) від маси ПФПЕ). Композиція містить стабілізатор – поверхнево-активну речовину (ПАР) загальної формули :

де X – це $\text{RO}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}$ і ін; R – це $\text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$.



Аналогічні рішення запропоновані фірмою “Du Pont de Nemours” – композиція на основі ПФПЕ Крютох чи Freon E, загущених солями чи оксидами



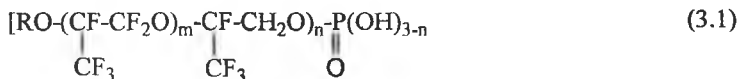
металів (Ba, Ca, Fe, Zn, Pb, Mo, Mg, Cu і ін.), графітом і милами, які містять в якості стабілізатора $0,005-20\%$ ПАР [21] загальної формули:

де R – перфторалкіл C₁-C₆; y=3-40; X – це COOH, CH₂OH, COONH₄, CONH₂, CH₂NH₂.

При випробуваннях на ЧКМТ (204⁰С, навантаження – 400 Н, частота обертання – 10 с⁻¹, 1год.) композиції на основі ПФПЕ Krytox, що містить 1% дисульфиду молібдену і ПАР (де X- це COOH), середній діаметр плями зносу становив 0,88мм, а для аналогічної композиції без присадок – 1,5 – 1,6мм [21].

3. Пластичні мастила для покращення термоокислювальної стабільності на основі ПФПЕ

Пластичні мастила на основі ПФПЕ характеризуються недостатньо високою термоокислювальною стабільністю в присутності металів і окислювачів, а також низьким рівнем захисних властивостей [30, 31]. Тому ведучі зарубіжні фірми основну увагу приділяють розробці присадок, які покращують ті чи інші експлуатаційні властивості даних мастил. Традиційні присадки на основі нафтової сировини в перфторполіефірних пластичних мастилах неефективні внаслідок фізико-хімічної несумісності з ними [30, 31]. В якості присадок до таких мастил за звичай використовують сполуки в молекулах, яких входять різні функціональні групи і перфторполіефірні фрагменти, які б забезпечували їх розчинність в базовій рідині [30, 32, 33]. Для покращення термоокислювальної стабільності і зменшення високотемпературної корозії використовують фосфати загальної формули:



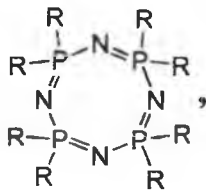
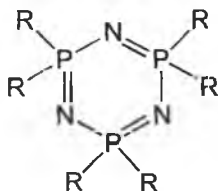
де m = 0-12; n=1-2.

Концентрації фосфату в композиції складає 0,1-2%. Результати порівняльних досліджень фосфатів різної будови приведені в роботі [34].

Фірмою “Du Pont de Nemours” запатентовані в якості інгібіторів високотемпературної корозії циклічні фосфонітрили загальної формули [34].

(1)

(2)

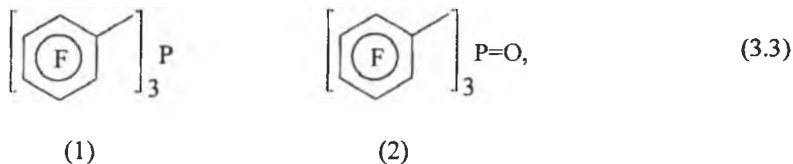


(3.2)

де R – перфторполіефірний радикал.

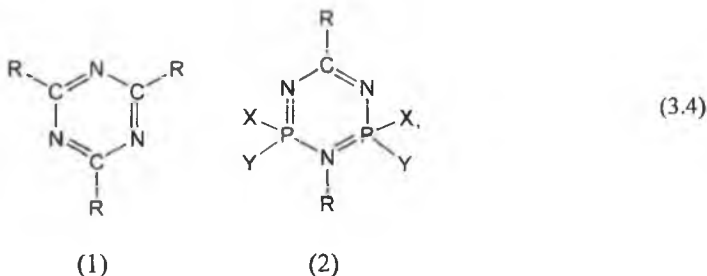
Найбільш термічно стабільний фосфонітрилоєфір (1), він термічно може бути використаний до температури 371⁰С. Ефективність фосфонітрилоєфірів в

цілому недостатня і суттєво залежить від марки металу. Корозія конструкційних матеріалів практично у всіх випадках перевищує допустиме значення (0,1-0,2 мг/см² добу) [35]:



Фірмою “Secretary of the Air Force” запатентований ряд композицій, які містять в якості стабілізаторів, які збільшують термоокислювальну стабільність, сполуки ряду перфтортрифенілфосфіна (1) чи фосфінооксида (2) [34, 36]. Хороші результати отримані при температурах 288-316⁰С. Недоліками даних сполук є значна сублимація і погана розчинність в ПФПЕ.

Аналогічні технічні рішення запропоновані [34], при введенні в ароматичне кільце різних замісників дозволяє зменшити випаровування, покращити розчинність в дисперсному середовищі. Велике поширення в якості присадок отримали заміщені триазини (1) і фосфазени (2) [37-42]:



де R- перфторалкільний чи ПФПЕ радикал, X,Y-R, чи C₆H₅, Hal, C₆F₅ і ін.

Молекула фосфазена може містити один, два чи три атоми фосфору. Ці класи сполук ефективні як інгібітори високотемпературної корозії.

Декілька робіт присвячено проблемі покращення захисних властивостей мастил на основі ПФПЕ [34]. В цих мастилах, як і в мастилах на нафтової основі, в якості інгібітора корозії використовують нітрит натрію, який однаково недостатньо ефективний.

В якості інгібіторів корозії чорних металів фірмою “Du Pont de Nemours” запатентовані перфторполіоксаалкілкарбонові кислоти і їх амонієві солі. Розроблений ряд композицій на основі ПФПЕ, які містять в якості інгібітора корозії різні функціональні похідні ПФПЕ [34]:



де А – це COOH, CONH₂, SO₃M, CH₂OH і ін.

Проте дані про захисну ефективність цих сполук в мастилах не приводяться.

Протизношувальні присадки для перфторполіефірних мастил невідомі, хоча пошук їх ведеться давно [43]. Встановлено, що фторзаміщені фосфіни, які на початковій стадії були розроблені в якості стабілізаторів ПФПЕ при підвищених температурах, в незначній степені покращують протизношувальні властивості мастильних матеріалів, протизадирною дією в мастилах на основі ПФПЕ володіє нітрит натрію. [30].

В якості інгібіторів корозії використано фторовану кислоту (молекулярна маса 1500) і її літєві, натрієві, барієві і кальцієві солі [44]. Фторована кислота є розчинним в ПФПЕ сполукою, в прямому ланцюгу її гідрофобного радикалу міститься 27 атомів вуглецю і кисню.

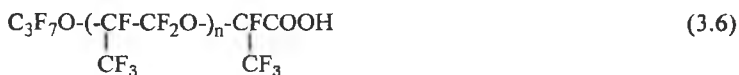
Японською фірмою Daikin Ind Ltd. запатентована композиція пластичного мастила з високою хімічною і термічною стабільністю. Композиція містить фторований поліефір формули: 0,5-60%, загущений фторовмісною смолою (у вигляді порошку з розміром частинок $\leq 10\mu\text{м}$) із групи політетрафторетана (молекулярної маси 500-800000), Кополімер C_2F_4 з іншими мономерами, поліхлортрифторетилєну, кополімер $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ з іншими мономерами [28].

Модельні мастила готували на основі ПФПЕ рідини ПЕФ-180, в якості загущувачів використовували органосилікагель, політетрафторетилєн, амелін, графіт, фталоціанін і дисульфід молібдену, з концентрацією 5%. Для порівняння були використані захисні властивості товарних консерваційних мастил АМС-3, МЗ, і ЗЕС. Захисні властивості оцінювали по відношенню до сталі 10 в термовологокамері Г-4 при підвищеній вологості і температурі 50°C . і в морській воді при кімнатній температурі гравіметричним методом за ГОСТ 9.054–75.

Встановлено, що силікагелеве мастило, інгібоване фторованою кислотою, так і її солями, так само як товарні консерваційні мастила, забезпечують надійний захист сталі при підвищеній вологості і температурі. – втрата маси сталі під шаром мастила після 30 діб витримки в термовологокамері відсутня, а в морській воді має кращі властивості, ніж АМС-3, МЗ, і ЗЕС.

При використанні цих всіх загущувачів і інгібітора корозії найбільш ефективно зменшують корозію, мастила загущені органосилікагелем втрата маси сталі в морській воді ($\text{г}/\text{м}^2$) складає 1,2 і політетрафторетилєн 2,4, в той час коли мастила загущені графітом втрачають 5, дисульфідом молібдену –4, амеліном –6 і фталоціаніном –5 $\text{г}/\text{м}^2$.

Вивчено ефективність захисної дії перфторполіоксаалкілкарбонових кислот як представника класу фторовмісних ПАР в мастилах на основі ПФПЕ. У якості загусника модельних змащень використовували органосилікагель АМ-2. Для виявлення рівня захисних властивостей фторованих карбонових кислот вивчене корозійне поведіння сталі 10 і міді МІ під шаром мастила, що містить 0,03 моль/л карбонової кислоти загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ з числом атомів вуглецю в вуглеводневому ланцюгу $n = 14, 16, 18, 20$ і 22 або перфторполіоксаалкілкарбонової кислоти загальної формули:



із сумарним числом атомів вуглецю і кисню в прямого ланцюга $n_0 = 18, 21, 24, 27$ і 30 .

Автори [45] захисні властивості при мащенні оцінювали за ГОСТ 9.054—75 у термовологокамері Г-4 при температурі повітря 50°C і 100%-ній відносній вологості, а також у модельній океанській воді при кімнатній температурі. Критерієм оцінки служила втрата маси металевих пластин під шаром мастильного матеріалу після 30 днів витримки в корозійних камерах. В результаті досліджень виявлено, що для фторованої кислоти довжина гідрофобного радикала, оптимальна з погляду найбільшої захисної ефективності, відповідає 27 атомам вуглецю і кисню в прямого ланцюга. А також, що із збільшенням молекулярної маси фторованих кислот втрата маси міді під шаром мастила спадає, що свідчить про зменшення корозійної агресивності, і поверхневої активності цих кислот.

У роботі [46] досліджено вплив більшості неорганічних, органічних та елементарно-органічних антикорозійних присадок до перфторполієфірів. В якості ПФПЕ використовувались марки типу ПЕФ. Експериментальні дослідження показали, що на корозію впливає хімічний склад як аніона, так і катіона солі. Сполуки срібла (сульфати, біхромати, нітрати, сульфідиди, селеніди), які доцільно було б використати в якості присадок, що пов'язано з утворенням захисних плівок металічного срібла на активних центрах, не інгібують корозію в умовах випробувань. Солі галогеноводневих кислот в однаковій мірі прискорюють корозію сталі і деструкцію перфторполієфірів. Досліджені азотовмісні органічні сполуки не дали суттєвого позитивного результату. Комплексні органічні сполуки, які використовувались в дослідженнях є сильними акцепторами радикалів, проте вони не виявили інгібуючих властивостей процесів корозії. Виявлено, що із збільшенням концентрації присадки може чи прискорювати чи сповільнювати корозію сталі в залежності від хімічної природи сполуки. Найбільш позитивні результати отримані при використанні в якості присадки нітриту натрію при концентраціях вище 0,5% і гідроксину при концентрації 0,05%.

Запропонована домішка до мастильних матеріалів, яка містить мінеральну оливу, порошкоподібних металічний наповнювач і стабілізатор [48]. В якості стабілізатора вона містить N, N'-алканолестилендіамін формули:



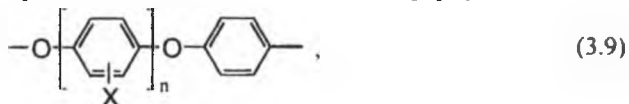
де R- алкіл $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$, і додатково фторовмісну речовину формули:



де R_f - алкіл C_8F_{17} чи $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{1-3}\text{CF}(\text{CF}_3)$ при такому співвідношенні компонентів %: порошкоподібний металічний наповнювач 0,5-1,0 стабілізатор 0,04-0,2 фторовмісна речовина 0,02-0,4, мінеральна олива 10.

Фірмою "Secretary of the Air Force" запатентовані мастила на основі

ПФПЕ Крyтох, загушених заміщеними поліфеніленами [21], які характеризуються термоокислювальною стабільністю, формули:



Запропоновані мастила можуть містити до 10% силоксанових рідин.

4. Мастильні матеріали, які працюють в умовах агресивних середовищ

Пластичні мастила на основі перфторалкілполіефірів, одержаних фотоокисленням перфторолефінів при -30°C і загушених високодисперсним порошком політетрафторетилену, знайшли широке застосування в якості мастил ракетних двигунів космічних апаратів. Цьому сприяла їх стійкість до дії більшості застосовуваних в ракетній техніці палив і окисників. Недоліком цих мастил є низькі антикорозійні властивості. З випробуваних рядів сполук, які дозволяють покращити антикорозійні властивості мастил, найкращі результати показали комплексні матеріали – диметилоткадецилбензили в суміші з NaNO_2 . При внесенні 1-3% комплексів в перфторполіалкілефірні мастила одержали продукти, які задовольняли специфікаціям МЛІ-g-23827, МЛІ-g-25013, МЛІ-g-21164, МЛІ-g-81322 [21].

Відомі пластичні мастила [24] на основі перфторполіефірів (мол.маса 3000-13.000, випаровуваність при 204°C $\Delta p < 50\%$), які одержані із оксидів гексафторопропілену. Таке дисперсійне середовище загущують від 5 до 50 % порошком ППФЕ з молекулярною масою 35.000-50.000. Мастила працездатні при температурах $t > 204^{\circ}\text{C}$, інертні до стилового спирту та інших агресивних середовищ. Застосовують 30-40 % мастила у вигляді дисперсії в дибромо-, тетрафтор-, трихлор та трифторетані. Мастило мало пенетрацію до перемішування 276, після перемішування (60 ходів мішалки) 292, механічна стабільність за методом Shell Roll після 6 год. механічного впливу становило 325.

У статті [22] описані наукові розробки фторованих мастил для космосу, авіації та індустрії, і дана оцінка властивостей базових оливо – перфторполіалкілефірів. Технологія приготування таких пластичних мастил значно впливає на їх властивості. Вміст і природа загущувача, в'язкість та молекулярна маса базової оливи визначають загущуючий ефект пластичного мастила. Мастила на основі ПФПЕ, загушених порошком політетрафторетилену (ППФЕ) з молекулярною масою 140.000 – 500.000, мають високу механічну стійкість, стабільність при зберіганні, хімічну стійкість до цілого ряду агресивних середовищ, у тому числі ракетного палива і окисника. Випаровуваність їх залежить від температури і визначається леткістю базової оливи. Антикорозійні властивості їх є достатньо високими і без присадок, але цей показник можна покращити введенням аморфного вуглецю, NaNO_2 та NaNO_3 .

Властивості олив та пластичних мастил на основі простих перфторованих алкільних поліефірів (ПФАПЕ) дозволяють застосовувати їх для ракетних двигунів. Так, ПФАПЕ марок РД-837 і РД-852 мають температуру кипіння 168°C і 115°C , при 0,1 мм. рт. ст., кінематичну в'язкість 308 і 66 сСт при 38°C та температуру застигання -30 і -40°C , густину d_4^{25} (густина при 25°C по відношенню до густини води при 4°C і нормальному тиску) 1,9 і 1,8г/см³ відповідно. Пластичні мастила одержують загушенням ПФАПЕ порошком ПТФЕ з розміром частинок $d < 30$ мкм, який має молекулярну масу 10.000-50.000. Технологія загушення, що передбачає використання ПТФЕ, дозволяє випускати пластичні мастила у вигляді 7,5% суспензії в 3-хлор- і 3-фторегані. Пластичне мастило РД-838 містить 85 %, РД-837-15 %, РД-853-88 %, РД-852-12 % ПТФЕ. Пластичні мастила РД-838 і РД-853 мають температуру краплеспадіння 138 і 119°C , penetрацію до перемішування 283 і 305 і після перемішування (500 ходів мішалки) 290 і 312 відповідно, а виділення оливи (при дослідженні за методом федерального стандарту США 321,2) складає 5,4 і 2,4% відповідно. При випробуванні на чотирикульовій машині тертя (1200 об./хв., 75°C) мастильні матеріали на основі ПФАПЕ показали високі протизносні властивості. Мастильні матеріали на основі ПФАПЕ мають низьку випаровуваність при 204°C , не впливають на звичайні еластomers і стійкі при ударі в присутності окисників [23].

Фірма "Du Pont de Nemours" запатентовані мастила на основі ПФПЕ різної будови з температурою застигання нижче 10°C , загушених політетрафторетиленом (ПТФЕ) чи фторованими кополімерами етилену і пропілену (ФЕП) [20]. Загушувачі мали такі показники:

- політетрафторетилен має: молекулярну масу 2000-50000, густину 2150-2280 кг/м³, питому площу поверхні 1,2-10 м²/г, розмір частинок 1-34 мкм [15]. Пропонують використовувати ПТФЕ більш тонкої дисперсності: розмір частинок сферичної форми $-0,05-0,5$ мкм. Найкращою загушуючою здатністю володіє ПТФЕ молекулярної маси 20000-30000.

- фторовані кополімери етилену і пропілену (ФЕП) мають: молекулярну масу 120000-190000, густину 2120-2470 кг/м³, питому площу поверхні ~ 10 м²/г, розмір частинок 0,15-16 мкм. Фторвуглеводневий теломер молекулярної маси 10000-50000, характеризується температурою розм'ягчення, рівною 321°C , і високою термоокислювальною стабільністю. Характеристики мастила на основі ПФПЕ в табл. 4.

Мастила стійкі до кисню при випробуваннях за ASTM D 942 (падіння тиску кисню за 600 год при 99°C не спостерігається), витримує удар рідкого O_2 і N_2O_2 при випробуваннях за методом USAF Spec Bull, 527. Мідь під його шаром витримує на корозію. Несуча здатність (FTMS 791-6503), характеризуються середнім навантаженням по Герцу –більше 600 Н.

Мастило на основі ПФПЕ, загушених тефлоном, відрізняють достатньо висока механічна стабільність (чим нижча в'язкість основи тим нижча механічна стабільність), дуже висока хімічна стабільність, інертність до газоподібного кисню при температурі 93°C і тиску 52,7 МПа в умовах ударних

навантажень, високі протизношувальні властивості [43]. Проте колоїдна стабільність таких мастил невисока. Мастило на основі ПФПЕ, загущене ПТФЕ (молекул. маса – 35-50 тис. характеризується температурою розм'ягчення – 323–327⁰С), працездатне при температурах 260-316⁰С. Для пластичних мастил, загущених ПТФЕ чи ФЕП, характерні хороші протизадирні і протизношувальні властивості, низький коефіцієнт тертя, інертність до сильних окислювачів, кислот, лугів, розчинників. [34].

Таблиця 4

Основні фізико-хімічні характеристики мастила на основі ПФПЕ

Показники	Тефлонове мастило на основі ПФПЕ з температурою застигання, ⁰ С	
	-34	-23
Пенетрація (ASTMD 217) при 25 ⁰ С до руйнування після руйнування (60 ходів поршня)	280	265
	285	275
Вицаровуваність (FTMS 791-351, 22год) При 204 ⁰ С При 250 ⁰ С	28	2
	–	4
Вимивання водою (FTMS 791-3252)	3	1,6
Механічна стабільність (ASTMD 217) Пенетрація після 100 тис. ходів поршня	–	310

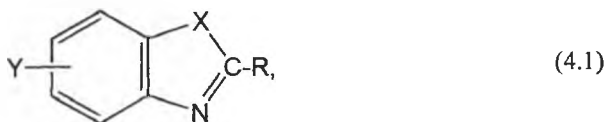
Мастильна олива, яка містить дисперсійні частинки політетрафторетилену (ПТФЕ) розміром 0,05-0,5 мкм, містить стабілізатор на основі силанів, який не дозволяє коагулювати частинкам ПТФЕ. Ця олива зменшує коефіцієнт тертя і добре просочується через фільтр. Вода, яка міститься в одній з дисперсій ПТФЕ, гідролізує силани, а продукти гідролізу стабілізують дисперсію ПТФЕ в оливі ФЕ. Змішування оливи з дисперсією ПТФЕ відбувається у працюючому двигуні [47].

В результаті пошуку присадок, які покращують основні експлуатаційні властивості тефлонових мастил, було запропоновано пластичне мастило з вмістом 1,5% нітриту натрію, яке стійке до всіх видів ракетного палива в рідкому кисні. Нітрит натрію значно покращує протизношувальні і протизадирні властивості тефлонових мастил. Його рекомендовано вводити у мастила на носії – бентоніті, модифікованому диметилктадецилбензиламонієм (табл.5).

В'язкість ПФПЕ при 38⁰С. В складі композицій використовується ПТФЕ мол. маси 20-30 тис.

В роботі [21] запропоновані в якості антиокислювальних і антикорозійних присадок перфторполіоксаалкілзаміщені фосфіни чи фосфіноксиди. Встановлено, що фосфіни з більш довгими фторованими радикалами найбільш ефективні як антиокислювачі. Також в якості антиокислювальних присадок до мастил на основі ПФПЕ загущених ПТФЕ чи

ФЕП застосовують також фторзаміщені бензоксазоли, бензimidазоли і бензотіазоли [21, 49]



де R – перфторалкіл, перфторполіоксаалкіл; Y – це R чи H; X – це O, NH, S.

Таблиця 5

Антифрикційні властивості тефлонових мастил

Мастильна композиція	Прогнозуювальні властивості на ЧКМТ, діаметр плями зносу, мм		Протизадірні властивості на ЧКМТ	
	при 100 Н	при 400 Н	навапт. зварюван., Н	d, мм
ПФПЕ (96,2сСт)+13,9% ПТФЕ Без NaNO ₂ 3 1% NaNO ₂	0,418	1,235	4000	-
	0,275	1,095	>8000	2,383
ПФПЕ (85сСт)+12,3% ПТФЕ Без NaNO ₂ 3 3% NaNO ₂	0,462	0,796	8000	3,533
	0,297	0,603	8000	2,218
ПФПЕ (270сСт)+15,5% ПТФЕ Без NaNO ₂ 3 2,2% NaNO ₂	0,502	0,943	6000	-
	0,301	0,632	>8000	2,761

Результати порівняльних випробувань антикорозійних мастил з такими присадками приведені в роботі [31]. Композиції, містять 1% заміщених бензолів, витримують випробування при 232⁰С протягом 72 год. (за методом AFML TP-69-290) на сталених і мідних зразках, в той час як контрольні зразки, не містять присадок, випробування не витримали.

У [25] показано, що фторорганічні сполуки і мастильні матеріали на їх основі мають високу хімічну інертність до дії концентрованих лугів та хромової, хлорної, хлорсульфенової, азотної та інших кислот. В якості загущуючого компоненту використовують силікагель, алкілгалогенпохідні силану, спирти-теломери, вищі спирти жирного ряду. В результаті були створені два мастила: ВНИИ НП 264, ВНИИ НП 279. Зокрема мастило ВНИИ НП-279 в лужному середовищі, а також в середовищі повітря може бути використана в широкому інтервалі температур (від -50 до 150⁰С). Завдяки низьким значенням втрати маси дисперсійного середовища мастило не потребує заміни тривалий час.

Мастила ВНИИ НП 264 і ВНИИ НП 279 знайшли застосування як антифрикційний і ущільнювальний матеріал для вальниць електромоторів, насосів, перекачувальних кислоти, нагнітачів пробкових кранів, вентилів і

нарізних сполучень при роботі в агресивних середовищах в інтервалі $\pm 50^{\circ}\text{C}$ [50].

Пластичне мастило, яке працює в умовах низьких температур -55° на повітрі та в морській воді [51] містить: 50-75% перфторполієфіра на основі гексафторпропілену з температурою застигання -55°C і в'язкістю 120-140 сСт при 20° , 1-10% фракції перфторвуглеводневої оливи з в'язкістю 100-140 сСт при 20°C , і 24-40% низькомолекулярного ПГФЕ. Мастило може використовуватись в якості загущуючого мастила в виробках ракетної і космічної техніки.

З метою підвищення хімічної стійкості ПФПЕ до дії кислот Льюїса запатентований спосіб, який заключається в обробці ПФПЕ фторидом урану при 100°C із подальшим відокремленням ефіру, який містить нестабільні фрагменти [52].

5. Перфторполієфіри в якості холодагентів

Рідкі композиції, які використовуються в якості охолоджувачів з високою термостабільністю в системах охолодження холодильників і кондиціонерів містять (% 70-99 1,1,2,2- тетрафторетана і 1-30 розчинного органічного мастила формули: $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{YXC}(\text{O})$, де $\text{R}=\text{H}$, вуглеводневий радикал C_5-C_{15} чи R^2COOR^1 ; $\text{R}^1=\text{H}$ чи нижчий алкіл; R^2 -алкілен; $\text{X}=\text{O}$ чи NR^3 ; $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2\text{N}(\text{R}^4)_2$; R^4 -алкілен; $\text{Y}=\text{C}(\text{O})$, CH_2 , $\text{C}=\text{NR}^5$; R^5 -алкілен, також приєднаний до X з утворенням другої циклічної групи, бажано 6-членної [53].

Для виготовлення холодагентів чи робочих рідин теплових насосів з низькою озоноруйнуючою і корозійною активністю використовують суміш 20-99 (60-99)% 1-хлор-1,1,3,3,3-пентафторпропана і /чи 3-хлоро-1,1,1,2,2-пентафторпропана (I) і 1-80 (1-40%) 2,2-дихлоро-1,1,1-трифторетана (II), і/чи 1,2-дихлоро-1,1,2-трифторетана і/чи 1,1-дихлоро-1,1,2-трифторетана [54].

Композиції, які застосовуються в якості холодагентів містять насичені фреони із груп 1,1,1,2-, 1,1,2,2-тетрафторетана і пентафторетана, гомополімери чи кополімери із числа поліактилатів, які містять C_1 алкіл C_{1-7} , число мономерних груп $n=3-20$, чи фторалкіл $\text{C}_{1-18(1-4)}$. Для отримання кополімеру використовують перфторалкілакрилати формули:



де R_f – перфторалкіл C_{1-20} , $x=1-4$. Кількість полімерних масил в КМ 10-50% [55].

В якості холодагентів в охолоджуючих системах, містять (%) 51-56 перфтор-1,2-диметилциклобутана (I), 1-3 метанола (II) і 37-47 1,1-дихлор-1-фторетана (III) чи 29-39 I, 0,7-1,7 II і 60-70 1,1-дихлор-2,2,2-трифторетана, можливо містить як домішки ≤ 5 1,2-дихлор-1,2,2-трифторетана [56].

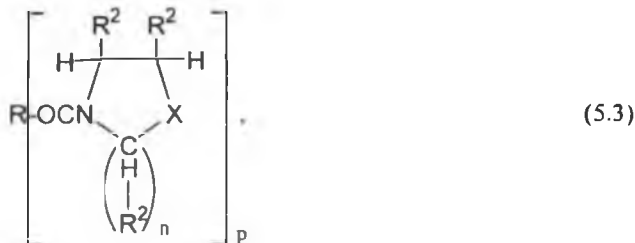
Пропонується мастильно-оливна композиція для холодильних машин, яка має покращену сумісність з фреоном HFC-134a в широкому інтервалі температур і високими електроізоляційними властивостями, яка містить складний ефір формули:



де X – двовалентний кислотний залишок, AO_1 , AO_2 , AO_3 , AO_4 – залишки оксіалкіленів C_{1-4} , R_1 і R_2 – вуглеводневі групи C_1 - C_{17} , a, b, c, d = 1-50.

Ефір отримують за реакцією кислоти, наприклад адипінової і поліалкіленгліколя [57].

Запропонований спосіб отримання композицій, які використовуються в якості охолоджувальних рідин в холодильниках і кондиціонерах. Композиція містить амідовмісні і фторовмісні полімерні вуглеводні, які використовуються в холодильниках і кондиціонерах. Композиція містить в якості основного компонента А фторовмісні сполуки C_{1-20} в кількості 70-99% (наприклад 1,1,1,2-тетрафторетан) і 1-30% розчинного в А тетамін формули I де a=1 чи 2, b=2.



Якщо $p=1$, то R-вуглеводневий залишок C_{1-18} чи поліалкіленовий чи поліоксіалкіленовий залишок, який містить 1-20 мономерних груп. Якщо $p=2$ то R – алкіленовий залишок, C_{1-20} , $\text{R}^2=\text{H}$ або C_{1-18} , $n=1-2$. $\text{X}=\text{O}$ чи N-R_3 , R^1 – вуглеводневий радикал C_{1-18} чи $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$, де R^4 – вуглеводневий радикал R C_{1-15} [58].

В якості мастильного матеріалу для компресорів холодильних машин, які працюють на холодагенті HFC-1349, патентуються сполуки формули з індексом в'язкості ≥ 20 :



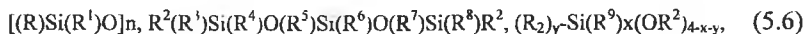
де $\text{X}=\text{CF}_3$, C_2F_5 , CF_2OCF_3 , $\text{R}=\text{F}$, CF_2Cl , CFCl_2 , CCl_3 , перфторалкіл, $n=1-50$. 3 молекул. масою 1000-5000 і в'язкістю 0-200 сСт при 40° , при температурах від -18 до 100° . Мастильний матеріал змішується з холодагентом у співвідношенні 1:20 – 20:1 і в композицію додають протизадирні і протизношувальні присадки, антиоксиданти, інгібітори корозії, в'язкісні і миючі присадки [59].

Патентуються фторовмісні мастильні оливи для холодильних машин, які працюють на холодагенті R134a (1,1,1,2-тетрафторетан). Олива представляє собою фторалкілзаміщені кополімери $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ і $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ чи $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ чи кополімеру $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ і $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ з молекулярною масою 300-3000, в'язкістю 5-150 сСт при 37° , індексом в'язкості ≥ 20 і зменшуються з R134a в діапазоні температур від -40 до 20° . Олива може мати формулу:



де R^2 -H чи Me, R^1 -CH(Me)- CH_2O , R і R^3 -H, алкіл, фторалкіл, $m=4-36$, $n=0-36$, R і R^3 – можуть мати формулу $(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3$ це $x=1-4$, $y=0-15$ [60].

Композиція рефрижераторної оливи, яка містить ≥ 1 сполук формул:

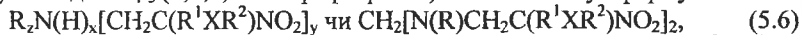


де R_2 – алкіл C_{1-30} , арил чи циклоалкіл C_{6-30} , $R-R^8$ – фторалкіл C_{1-30} , фторарил чи фторциклоалкіл C_{6-30} , R^9 – фторциклоалкіл C_{6-30} , $n=3-6$; $1 \leq x \leq 4$; $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq x+y \leq 4$ [61].

Запропонований спосіб отримання аерозольної композиції з хорошим розпиленням порошкоподібного мастила в результаті застосування специфічного дисперсійного середовища, пропеленту і домішок. Аерозольна композиція містить дисперсійне середовище (наприклад – ізопропанол, 1,1,1-трихлоретан), мастило (графіт, нітрид бору, слоода, дисульфід молібдену, фторовмісна смола, тальк і їх комбінації), пропелент (диметилловий ефір і домішки аніонних ПАВ / складний ефір фосфорної кислоти, карбонова кислота і т.д.) [62].

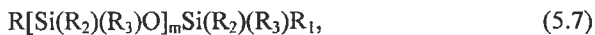
Запропонована аерозольна композиція, яка відрізняється низьким вмістом фторвуглеводнів, має низьку температуру займання. Для приготування композиції використовують базову оливу – газова фракція з пропелентом на основі фторхлорвуглеводнів (1,1,2-трифтор-1,2,2-трифторетан). Аерозоль може бути використаний в замкнутому просторі. Відрізняється пониженим вмістом фреону, що може мати екологічні переваги [63].

Патентується холодагент для холодильних машин, який містить 70-99% фторвуглеводня C_{1-3} (1,1,1,2 – тетрафторетан) і 1-30% сполук формул:



де R – вуглеводневий радикал, поліаміноалкіл, група формули R^3XR^4 , R^1 і $R^2=H$ чи низький аліфатичний замісник, $X=O$ чи NR^5 , R^3-H , вуглеводневий радикал, гідроксилалкіл, аміноалкіл, R^4 -алкілен чи R^3X представляє морфоліл з'єднаний з R^4 через N , R^5-H чи нітроалкіл $X=O$ або 1; $y=1$ чи 2, $Z=1$ чи 2 $x+y+z=3$ [64].

Олива стійка до холодагентів, наприклад фторвуглеводневого типу, з високими протизадирними властивостями, представляє собою композицію базової оливи (нафтової чи синтетичної) і 0,01-10% фторованого силосана формули:



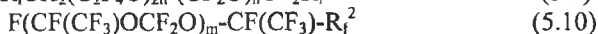
де R і R_1 – алкіл C_{1-20} , арил C_{6-30} , циклоалкіл C_{6-30} , F -заміщені арил C_{6-30} , R_2 і R_3 – F -заміщені алкіл C_{1-20} , F -заміщені арил C_{6-30} чи F -заміщені циклоалкіл C_{6-30} , $m=1-100$ [65].

В основу із синтетичної чи нафтової оливи чи їх суміші додають більше 5% ВМС, які мають в складі перфторалкілполіефіру карбоксильну чи гідроксильну групу. Мастило вказаного складу застосовують в холодильниках. Наприклад в основу із суміші нафтової оливи (VG-32) α -олефінового мономеру (VG-60) і додають 0,25% перфторалкіл поліефіра карбонової кислоти формули:



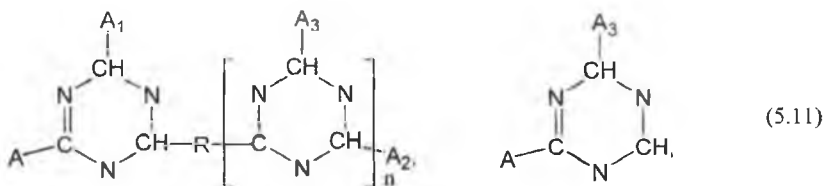
При використанні для мастила чистого мономеру α -олефіну навантажена заїдання складає 5,8 кН, домішка 0,25% ПФАПЕ збільшує граничне навантаження до 29,60 кН (20°C і 300 об/хв) [66].

Мастильна олива, яку отримують при змішуванні нафтової оливи, алкілбензолу з перфторполієфіром формули I і II



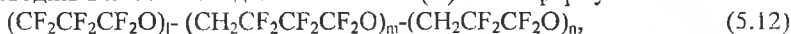
($R_f, R_f^1, R_f^2 = F, COOH, COOCH_3, CH_2OH$; $n=5-10, m=8-18$) чи його похідних [67].

Мастильна олива для холодильних машин, добре сумісна з тетрафторетаном в широкому діапазоні температур, містить суміш перфторполієфіра (ПФПЕ) чи фторхлорвуглеводень і 1-100% сполуки формули (I), де R – ПТФЕ, перфторполієфір чи перфторвуглеводень C1-200, A, A1, A2, A3 – ПТФЕ, перфторєфір чи перфторалкіл C₁₋₂₀₀, n=0-40:



Група формули (II) може включати одну чи декілька структур [68].

Мастильна олива для холодильних машин, на основі галогеновмісних вуглеводнів в якості холодагентів містять (A) ланки формули:



де $l, m, n \geq 0, 2 \leq l+m+n \leq 200, 60 \leq (m+2l)/(l+m+n) \cdot 100 \leq 95$; і (B) ≥ 1 $CH_2OH, COO-CH_2CH_2CH_2OC=CH-CH=CHCH=CH-CF_2-CF_3$ [69].

6. Мастильні матеріали для магнітних записуючих пристроїв

Запропонований мастильний матеріал для магнітних плівок, не втрачає мастильної здатності при низьких температурах [70]. Мастильний матеріал, що містить сполуки формули $C_nF_{2n+1}-CONHR$ (R – вуглеводневий радикал $n \geq 3$) можливо у співвідношенні з іншими відомими мастильними матеріалами, отримують при взаємодії сполуки формули $C_nF_{2n+1}-COCl$ з алкіламіном.

Запропонований мастильний матеріал – рідкі фторовані сполуки формули:

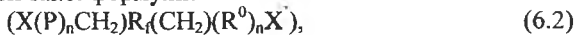


де $n=16-60$.

Молекулярна маса 300, тиск насичених парів $10 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст [71]. Мастильний матеріал готують на основі фторованого пластичного мастила з молекулярною масою 2000, перед тим нагріваючи її в присутності кислот в

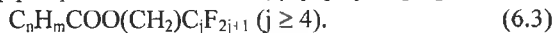
атмосфері кисню для зниження молекулярної маси. Мастильний матеріал використовують в магнітних записуючих системах в вигляді просочування зубчатого матеріалу (штучного волокна), із якого виготовлені вкладки, які поміщаються в записуючу касету. Цей мастильний матеріал використовують для підвищення довговічності систем, виключаючи їхню нестабільність.

Розроблене мастило призначене для фіксації і утримання на поверхні магнітного диску спеціальних компонентів [72]. Мастило представляє собою фторований поліоксисилкілен такої формули:



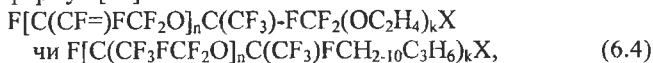
де R_f – фторовмісний поліоксисилкілен, R_i і R^0 – оксисилкілен, який містить 2-3 атома вуглецю, n і n' – множники, кожний із яких ≥ 1 , X і X' – полімерні групи вигляду $OC_mH_{2m}COOR'$, $m \geq 1$, $R'-H$ чи алкільний радикал з 1-2 атомами вуглецю. Для виробництва мастил молекулярної маси 92000 використовують фторовані карбонові кислоти типу $CF_3(CF_2)_6COOH$, $HOOCF_2O(C_2F_4O)(CF_2O)_nCF_2COOH$ молекулярної маси 5000 і 25000.

Запропоноване стабільне мастило з покращеною мастильною здатністю при низьких температурах, яка придатне для використання в різних механізмах, а також в технології обробки в феромагнітних звукозаписуючих плівках, і містить перфторалкільний ефір карбонової кислоти (I) формули [73]:



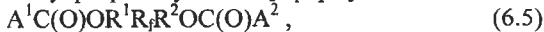
Сполуки отримують реакцією хлорангідриду карбонової кислоти C_nH_mCOCl ($m \leq 2n+1$, $n \leq 25$) з еквімолекулярною кількістю фторзаміщеного спирту $C_jF_{2j+1}CH_2OH$ в середовищі такого розчинника як хлороформ в присутності основи (триетиламіну) при 25° .

Запропонована мастильна композиція для магнітних дисків, яка міститься в якості основного компоненту сполуки формули $R-CH_2-R_m^1X$, де R – фторовмісний поліоксисилкілен, R^1 – оксисилкілен, X – полярна група, $m = 1$, наприклад сполуки формул [74]:



де $n = 14$ (в середньому) і $k=6$ (в середньому). Сполуку отримують реакцією перфторованого поліефіру карбонової кислоти з $C_2F_3Cl_3$ в присутності кислот, при цьому отримують сполуки формули $F[C(CF_3)FCF_2O]_nC(CF_3)FCH_2OH$, яке потім взаємодіє в присутності кислот з C_2H_4O .

Мастило містить дикарбонову фторовану кислоту формули:



де R_1 – двовалентна перфторполіефірна група, R^1 і R^2 – однакові чи різні вуглеводневі групи, A^1 і A^2 – однакові чи різні органічні карбоксилівмісні групи. Домішка знижує знос при ковзанні двох твердих матеріалів – магнітного записуючого середовища і магнітної головки [75].

Запропоноване мастильне покриття для обертаючих записуючих магнітних дисків. В склад середовища для магнітних записів входить субстрат, магнітний шар на субстраті, захисне покриття на магнітному шарі і мастило захисного

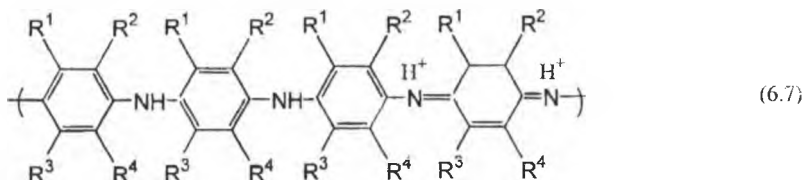
покриття, включаючи фторовані поліефіри, які безпосередньо входять в контакт з поверхнею захисного покриття [76].

Масило містить (А) розгалужений аліфатичний діефір формули:

$$R^1R^2R^3C(CH_2)_nXRX^1(CH_2)_nCR^1R^2R^6, \quad (6.6)$$

де R_{1-6} – однакові чи різні вуглеводневі групи C_{1-8} , R – фторована лінійна вуглеводнева група C_{6-18} ; X і $X^1=OCO$ чи COO , $n=0-6$, і (Б) аліфатичний амін формули $R_7N(R_8)R_9$, де $R_{7-9} = H$ однакові чи різні вуглеводневі групи C_{1-26} . Співвідношення Б:А становить від 100:1 - 0,01:1. Масило в кількості 0,5-20 мг/м² наноситься на феромагнітний металічний шар магнітного записуючого обладнання [77].

Запропоноване провідне масило з магнітним середовищем для запису інформації, яке складається з перфторполіефіра і не менш ніж однієї провідної сполуки, який складає 0,1 – 99,9% і має формулу [78]:



де R_{1-4} – галоген H, OH, SO_4 , $COOH$, NO_2 , NH_2 , алкіл, арил; H^+ – протон кислоти, A^- – основа, спряжена з протоном кислоти.

Запропоновано нову сполуку із фторованого вуглеводню, молекула якого містить атоми кисню і сірки і отримують при нуклеофільній реакції фтористої сполуки з вуглеводнем. Отримана сполука рекомендується в якості оливи для холодильників, а також мастильного середовища для магнітних регуляторів [79].

Перфторполіефіри формули $[OOCR_fCOO R_3N^+R_1N^+R_3]_n$ використовують як мастила для магнітних реєструючих середовищ в кількості 0,5-100 мг/м². У приведеній формулі R_f – перфторєфірний радикал, можливо частково гідрований, R_1 – алкілен C_{2-18} , $R=N$, вуглеводневий радикал C_{6-22} , $n>1$ [80].

Мастильний засіб для мастильних реєструючих пристроїв [81], містить >90% феромагнітного металу (Co) і складається зі сполуки (А) формули $R^1OPO(OH)_2$ де R^1 – вуглеводнева група C_{8-26} , і сполуки (Б) формули $R^5R^2COO(R^3O)_nR^4$ чи $R^6R^2COO(R^3O)_nR^4R^7$, де $R^{5-7}=(CF_3)_aCF_{3-a}(CF_2)_b$; $a=1-3$; $a+b=1-11$; $n=1-8$; R^2 – алкілен чи алкінілен C_{2-14} ; R^3 – алкілен C_{1-4} ; R_4 – алкілен C_{2-18} .

Захисні мастила для тонкоплівкових реєструючих приладів містять перфторалкілові ефіри і циклічні фосфазени формули $(N=PR_2)_n$ де $R=OAr$ чи $OCH_2(CF_2)_mX$, причому один із R обов'язково $OCH_2(CF_2)_mX$ де Ar – феніл, галогенфеніл, фенілоксан, пергалогеналкілфеніл; $n=3$ чи 4, $m=1-5$; $X=H, F$ [82].

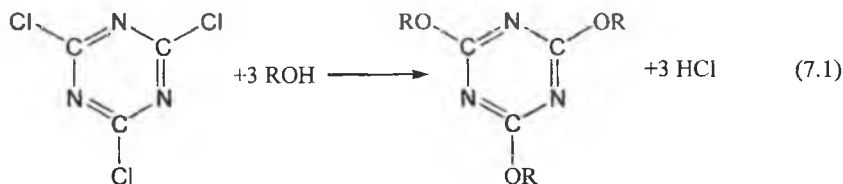
Запропоновано мастильний матеріал для феромагнітних звукозаписуючих плівок, який характеризується високою мастильною здатністю (навіть при низьких температурах) і антикорозійними властивостями і містить ефір перфтортіолової кислоти формули $C_nF_{2n+1}COSR$, де R – вуглеводневий група, $n \geq 4$. Наприклад мірістиловий ефір пентадекафтортіооктанової кислоти [83].

7. Фторовані рідини як основа для створення нових мастильних матеріалів

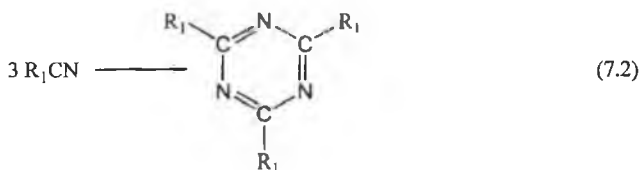
Ведучі закордонні фірми вирішують проблему покращення експлуатаційних властивостей мастильних матеріалів на основі фторованих рідин у двох напрямках: створюють функціональні присадки, які покращують термоокисну стабільність і захисні властивості товарних ПФПЕ, чи нові синтезують рідини, в молекулах яких містяться більш ефективні функціональні групи [22].

Синтез нових рідин, хоча і є більш складним завданням, чим використання присадок, забезпечує більш радикальне вирішення проблеми мащення спеціальних вузлів тертя. За однією з технологій можливо отримання ряду рідин різної молекулярної маси, яка володіє широким спектром фізико-хімічних і реологічних властивостей. Такі рідини мають однорідний хімічний склад, що сприятливо впливає на їх низькотемпературні властивості і стабільність. Крім того, окремі властивості нових рідин можна покращити за допомогою присадок [37, 84-86].

Найбільш вивчений і самий показний клас синтетичних рідин на основі ПФПЕ є перфтортриазини. Початок розвитку хімії сім-1,3,5-триазинів можна віднести до 1961 року [87]. З тих пір запатентовано багато триазинів, в молекулах яких містяться перфторполіефірні, перфторалкільні, перфторфенільні і інші замісники. [87, 88]. Сім-1,3,5-триазини отримують взаємодією ціанурхлориду зі спиртами [88]:



чи каталітичною циклізацією нітрилів [88]:



де R – алкіл, арил, $C_nF_{2n+1}CH_2$; R_1 – перфторалкільний, перфторполіоксалкільний радикал.

Триазини досить перспективні в якості мастильних матеріалів, які використовуються при високих температурах (до $343^{\circ}C$) [89]. Найкращі результати отримані при використанні перфторполіоксалкілтриазинів загальної формули:



де $n = 3, 4$.

Наприклад, триазин з $n = 3$ [87], характеризується кінематичною в'язкістю $69000 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = -40^{\circ}C$, $87000 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $-28,9^{\circ}C$, $1600 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = -17,78^{\circ}C$, $19,9 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = 37,78^{\circ}C$ і $3 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $t = -98,85^{\circ}C$. Температура застигання його становить мінус $45 - 46^{\circ}C$, випаровуваність при $204^{\circ}C$ за 24 год. становила $6,5\%$. Окислювально-корозійну стійкість триазинів порівнювали з іншими темостійкими рідинами (поліфеніловим ефіром, С-ефіром, ПФПЕ) за методом FTMS 791-351. В результаті отримали дані, на основі яких можна стверджувати, що стабільність в ряду термотривких рідин зменшується таким чином:

Триазин > поліфенілвий ефір > С-ефір > ПФПЕ. (7.4)

Співставлення рідин різних хімічних класів по окислювально-корозійній стабільності затруднено внаслідок різного механізму їх розкладу. В роботі [88] послідовно вивчений механізм розкладу поліфенілових ефірів. Можливо, що С-ефіри розкладаються по аналогічному механізму [88]. Механізм окислювальної деградації ПФПЕ автори [88] пояснюється двома факторами. По-перше, гетероциклічні ароматичні фрагменти в молекулі триазину досить стабільні до окислення і є пасткою вільних радикалів, які утворюються при розкладі [88]. По-друге, молекули ПФПЕ містять невелике число не повністю фторованих фрагментів, хімічні зв'язки в яких значно менш стабільні, ніж повністю фторований основний ланцюг. У випадку триазинів можливість неповного фторування виключається [88].

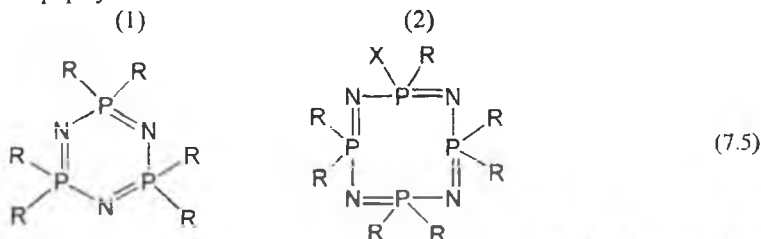
У роботі [88] представлені результати порівняльних випробувань ПФПЕ “Крайтокс” і триазину на машині тертя за схемою “кулька – диск”. З цих даних видно, що ПФПЕ забезпечує менший коефіцієнт тертя в інтервалі температур $20-290^{\circ}C$, однак при $300^{\circ}C$ і вище має перевагу триазин, так як метали не каталізують його розклад. Таким чином, триазини перспективні в якості мастильних матеріалів при високих температурах в умовах окислення в контакт з металами. Інтенсивне вивчення сполук цього класу продовжується [89].

В роботах [32, 37-42, 90 – 94] показано, що гетероциклічні фосфор-, і азотовмісні сполуки (фосфа-сім триазини) суттєво підвищують термоокисну стабільність і покращують мастильні властивості мінеральних олів [86]. Однак довгий проміжок часу отримати фторзаміщені фосфа-сім-триазини з допустимими низькотемпературними і в'язкісно-температурними

властивостями не вдавалось [22]. Введення фосфоромісних гетероциклічних фрагментів в молекулу ПФПЕ сприяє покращенню їх високотемпературних властивостей.

При наявності в молекулі п'ятивалентного фосфору можливо широке варіювання замісників, в тому числі і фторованих. Для сполук інших класів можливості перфторалкілювання досить обмежені. Фосфа-сім-триазинові фрагменти, є так само як і триазини, ефективними пастками вільних радикалів, надають рідині покращену термоокисну стабільність [22]. Крім того при наявності в молекулі фосфору суттєво покращити мастильні властивості рідини. [22].

Фірмою "Du Pont de Nemours" запатентовані фосфа-сім-триазини [22] загальної формули:

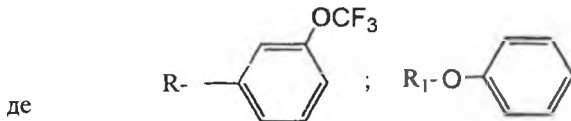


де R – це $\text{OCH}_2\text{CFY}(\text{OCF}_2\text{CFY})\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}$; X - чи F, Cl, Br чи R; Y – F чи CF_3 ; n = 1-10.

За даними роботи виявлено [22] вплив будови фосфа-сім-триазинів (1, 2) та їх основні фізико-хімічні властивості. Збільшення ступеню полімеризації n перфторполіоксалкільного радикалу приводить до підвищення температури застигання і збільшення в'язкості рідини. Із заміною трифторметильної групи на атом фтору індекс в'язкості збільшується при зменшенні в'язкості.

Заміна атома хлору на радикал R призводить до зменшення випаровуваності при підвищених температурах. Ще більше знижується випаровуваність при одночасній заміні атома хлору на радикал і фтору на групу CF_3 . Рідини (1, 2) негорючі, мають високу температуру кипіння (в деяких випадках більш 500°C), термічно стабільні, навіть в присутності сильних окисників, хімічно інертні, володіють хорошими мастильними властивостями, завдяки чому їх можна з успіхом застосовувати в якості основи для високотемпературних мастильних матеріалів [22].

Тою ж фірмою запатентовані рідини близької будови на основі фторованих фосфонітрилів загальної формули [22]:



m=3-7; n=1-14

Ці рідини мають високі протизношувальні властивості. За гідролітичною, та термо- і термоокислювальною стабільності вони кращі за рідини (1, 2), оскільки в їх молекулі не міститься метиленові групи. Характерною їх особливістю є велика різниця між температурами плавлення і кипіння. Це забезпечує перевагу рідини формули (7.6) як мастильних матеріалів.

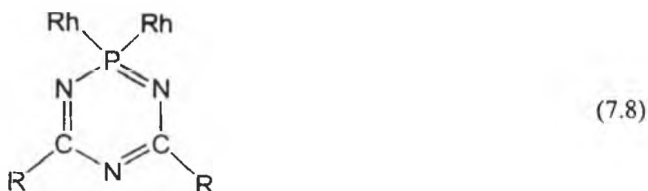
Японською фірмою [22] заявлена рідина загальної формули:



де $n=3-4$; $1 \leq m \leq 2n-1$.

Вона аналогічна по структурі рідинам формул (7.5), (7.6). Особливість будови її молекули полягає у відсутності в радикалі розгалужень, що покращує низькотемпературні властивості рідини. Однак термоокислювальна стабільність цих рідин формули (7.7) дещо нижче, чим рідини формул (7.5), (7.6), із-за наявності в їх молекулах великого числа С-Н зв'язків. Рідини такої будови рекомендовані для використання в ротаційних насосах, де не потребується високі термоокислювальні властивості. Схожі рішення приведені в патентах [22].

NASA [86] запропонована мастильний матеріал на основі монофосфа-сім-триазини загальної формули:



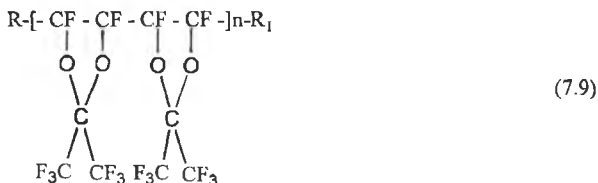
де $R = -\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$; $R' = -\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{O})_y$; $x+y=2-200$; $y/x=0,1-$

10.

У роботі [86] розроблений оригінальний метод покращення термоокислювальної стабільності фторованих рідин. ПФПЕ "Фомблін Z" піддають термічному окисленню в контакт з металічним каталізатором з метою розкладу нестабільних фрагментів молекул. Оброблений таким способом ПФПЕ використовують в якості основи для отримання монофосфа-сім-триазинів формули (7.8). Отримані дані про термоокислювальну стабільність синтезованих рідин по відношенню до ПФПЕ "Фомблін Z". Випробування проводили в герметичній скляній ампулі з титановим каталізатором в атмосфері кисню при 300°C на протязі 8 год. Отримані результати показують, що монофосфа-сім-триазини формули (7.8) при однаковій молекулярній масі з ПФПЕ мають кращу термоокислювальну стабільність в умовах випробувань в 2650 раз. Рідини V можуть бути використані в якості основи мастильних матеріалів, які застосовуються для роботи в умовах окислення при температурах від -55 до $+300^\circ\text{C}$. Слід відмітити, що мастильних матеріалів з

високим рівнем реологічних і експлуатаційних властивостей раніше відомо не було.

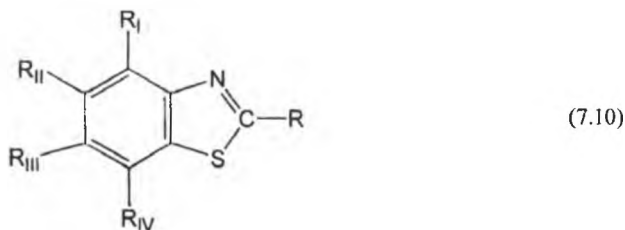
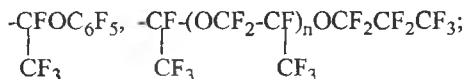
Серед інших класів нових фторовмісних рідин з гетероциклічними фрагментами в молекулах представляють інтерес рідини на основі циклічних оксополук. Фірмою "Du Pont de Nemours" запатентовані олігомери перфтор(2,2-диметил-1,3-диоксола) [22] загальної формули:



де $n = 1-4$; $\text{R}_1 - \text{H}, -\text{COF}$.

Аналогічні рішення запропоновані в патентах [22]. Продукти такої будови при $n = 2,3$ є рухливими рідинами, при $n=6,8$ – високов'язкими. Область застосування рідин з диоксоловими фрагментами в молекулах визначаються їх високою термоокислювальною і хімічною стабільністю.

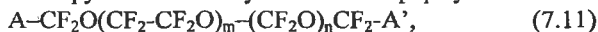
В патентній та хімічно-технічній літературі є також відомості про інші синтетичні ПФПЕ, які застосовуються в якості мастильних матеріалів. Фірмою "Du Pont de Nemours" [22] розроблені синтетичні ПФПЕ, в молекулах яких містяться бензотриазольні фрагменти:



де $\text{R} - \text{це } \text{ізо-}\text{C}_3\text{H}_7, -(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3,$
 $n=1-10; \text{R}_I, \text{R}_{II}, \text{R}_{III}, \text{R}_{IV} - \text{це } \text{H}, \text{Hal і ін.}$

Рідини IV молекулярної маси 800-8000 володіють хорошою термостабільністю [22]. Полярні замісники в ароматичному кільці їх молекули сприяють посиленню адгезії до металічної поверхні вузла тертя. Крім того, такі рідини володіють високою гідролітичною і хімічною стабільністю [95] і можуть бути використані в якості мастильного матеріалу в контактi з агресивними середовищами.

Ведучі зарубіжні фірми приділяють багато уваги розвитку нових ПФПЕ з кінцевими функціональними групами в молекулі загальної формули:



де $m/n = 0,2-5$, $A, A' - COOH, COF, >C=C<, I, CN, NCO$ і ін.

Завдяки лінійній будові молекул, а також високому вмісту ефірних зв'язків окремі представники рідин такого роду мають температуру застигання нижче $-130^{\circ}C$. Низькотемпературні властивості можуть бути покращені в результаті збільшення числа ефірних зв'язків в молекулі і довжини перфторполіоксикаленового фрагменту. Кінцеві функціональні групи в молекулах надають цим рідинам поверхнево-активні властивості, при цьому покращуються адгезійні, захисні і антикорозійні властивості [22].

8. Висновки

1. Результати досліджень дозволяють стверджувати, що перфторполіефіри за термічними, термоокисними, в'язкісними та антифрикційними властивостями можуть служити основою для створення рідких і пластичних матеріалів, які контактують з рідкими і твердими окисниками, та для важконавантажених вузлів тертя.
2. Володіючи цілим рядом унікальних експлуатаційних властивостей, мастильні матеріали на основі ПФПЕ мають два істотних недоліки, що стримують їхнє застосування. Вони недостатньо стабільні при температурах вище $250^{\circ}C$ в контакт з металами і мають низькі захисні властивості при помірних температурах в умовах підвищеної вологості. Поліпшення експлуатаційних властивостей мастильних матеріалів на основі ПФПЕ можливо у двох напрямках: введенням загусників, легуючих добавок і синтезом продуктів нових видів ПФПЕ, що містять різні функціональні групи.

1. Lawson Neal D.— Aircraft Eng., 1986.— v. 58.— N 2.— p. 2—9.
2. Habbi L., Corti C.— Tribol. e'Lubrific., 1985. v 20 N 3 p. 109—116.
3. Schwckerath W.— Tribol. und Schmierung., 1987, Bd. 34, N 1, p.22-38.
4. Caporiccio G.J.— Fluorine Chem., 1986.—v.33. — #1-4.—p. 314-320.
5. Laurenson L., — Vacuum technology, 1977. - v.28, N11, p.61-72.
6. Lipp.I.C. — Lubric. Eng., 1968.—v.24.—N 4.—p.154-162.
7. Cosmacini E., Veronesi V— Wear, 1986. v. 108, N 3, p. 269-283.
8. Sianesi D., Zamboni V.— Wear, 1971 v. 18, N 2, p 85-100.
9. Sianesi D.— La chimica e l'industria, 191)8, v. 50, N 2. s. 206—214.
10. Проспект фірми "Kluber Iubrication (ФРГ)". Смазки сериї Barrierta.
11. Проспект фірми "Kluber Iubrication (ФРГ)". Смазки сериї Structoscoral.
12. Проспект фірми "Kliiber Lubrication". Смазки сериї Oxigenoex.
13. Проспект фірми "Rfiner CJieiscie Fabric". Смазки сериї Ontropeen.
14. Проспект фірми "AB Axel Christiemssmi" (Швеція). Смазки сериї Staboil.
15. Перфторполиэфиры как основа смазочных материалов/ В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина, М.В.Доброва //Химия и технология топлив и масел.—1990.—№4.—с.36-38.
16. Sianessi D. Chim. Ind. (Milan)—p. 50.—1968.

17. Циклічні фосфазени заміщені фторфенокси і перфторалілфенокси групами. (Fluorinated phenoxy) (3-perfluoroalkylphenoxy)-cyclic phosphazenes: Пат. 05015405 США, МКИ 5 С 10 М 137/16/ Kishore K., Pawloski Chester; The Dow Chemical Co.– № 417363, Заявл. 5.10.89, Опубл. 14.05.91, НКИ К52/499.
18. Фторсилоксанові мастила. Пат.5445751 США, МКИ5 С10 М 107/50/ Kanzaki Yasue, Kobayashi Hideki, Masatomi Toru, Murakami Ichiro; Dow Coming Toroy Silicon Co., Ltd.– №187241; Заявл. 26.1.94; Опубл. 29.8.95; Приор. 3.3.93, № 5-067535 (Японія); НКИ 252/49.6
19. Порошкоподібні сульфони як високотемпературні мастила. Пат.5641737 США, МКИ6 С 10 М 135/08/ Forster Nelson H.; USA Secretary of the Air Force.– № 574063; Заявл. 18.12.95; Опубл. 24.6.97; НКИ 508/568
20. Зарубежні пластичні смазки, стійкі до агресивним середам / В.Г.Мельников, М.Б.Бакалейников, Т.В.Попкова, Р.Г.Платонова //Химия и технология топлив и масел.– 1991.–№10%–с.38-39.
21. Зарубежные высокотемпературные пластические смазки на основе перфторполиэфиров / В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, М.Б.Бакалейников, Р.И.Кобзова, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.–1991.–№11%–с.34-37.
22. Новые фторированные жидкости как основа смазочных материалов / В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.–1990.–№7.–с.35-38.
23. Schwickerath W.–Tribol. Und Schmierungstechn., 1987.–Bd.34.–№1.–p.22-38
24. Новые высокотемпературные смазки на основе перфторполиэфиров и их работоспособность в подшипниках качения и скольжения / Р.И. Кобзова, Е.М.Никащоров, Т.К.Остовская, К.И.Климов //Химия и технология топлив и масел.–1977.–№8–с.31-33.
25. Refluoropolyether greases thickened with metal – free phthalocyanine/ Dreher John – № 3432432. Заявлено 10.02.67. Опубліковано 11.03.69.
26. Кобзова Р.И., Климов К.И., Никоноров Е.М., Шульженко И.В., Егорова З.Д., Гуленков Б.С. Пластические смазки работоспособные при 200°С и выше // сб. «Пластические смазки».– Киев.–«Наукова думка», 1975.– с.129.
27. Порошкоподібні сульфони як високотемпературні мастила. Powdered sulfones as high temperature lubricants: Пат. 5641737 США, МКИ⁶ С 10 М 135/08/ Forster Nelson H.; USA Secretary of the Air Force.–№ 574063; Заявл. 18.12.95, Опубл. 24.6.97, НКИ 508/568.
28. Фторовмісне пластичне мастило. Fluorine – containing grease composition. Fukui Shoshin, Shimasaki Shuhci, Tohzuka Takashi; Daikin Ind Ltd. Пат. 4724092, США, Заявл. 7.11.85, № 795903. Опубл. 9.02.88. Приор. 7.11.84, №59-235618, Японія. МКИ С 10 М 105/54, С 10 М 107/38, НКИ 152/54.
29. Guess compositions of perfluorobfin epoxide polyethens/ Christian John B.– №3658709. Заявлено 15.06.67. Опубліковано 25.04.72.
30. Messina J.–Ibid, 1973.–v.29.–№ 10.–p.449-453.
31. Christian J.B., Tamborski C. – Lubric. Eng.,1980.–v.36.–№ 11.–p.639-642.
32. Snyder C.E., Tamborski J.C., Gopal H – Lubric. Eng., 1979.–v.35.–№8.–p.451-454.
33. Schmidt G.– Tribol. Und Schmierung, 1988.–Bd.35.–№1.–p.5-9.
34. Зарубежні пластичні смазки на основі перфторполієфірів / В.Г.Мельников, М.Б.Бакалейников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.– 1991.–№8.–с.36-38.
35. Snyder C.E., Dolle R.E.–ASLE Trans., 1976.–v.19.–№3.–p.171-180.
36. Lawson N.D.–Aircraft. Eng., 1986.–v.58.–№2.–p.2-9.
37. Paciorek K.J., Kratzer R.H., Ito T.I.–J. Fluorine Chem.,1982.–v.21.–p.479-493.
38. Kratzer R.H., Paciorek K.J. Kaufman J. L., et al.–Ibid, 1977.–v.10.–p.231-240.
39. Jones W.R., Paciorek K.J., Ito T.I. et al.–Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1983. – v.22, №2.– p.166-170.
40. Kratzer R.H., Paciorek K.J. Kaufman J. L., et al.– Fluorine Chem., 1979.–v.13.–p.189.
41. Paciorek K.J., Ito T.I., Nakahara J.H. et al.– Ibid, 1983.–v.22.–p.185-198.

42. Paciorek K.J., Ito T.I., Nakahara J.H. et al.— Ibid, 1980.—v.16.—p.441-450.
43. Skehan F.T.— Spokesman., 1970.—v.34.—№7.—p.252-259.
44. Металлические соли фторированных кислот как ингибиторы коррозии к перфторполиэфирам / В.И. Поллевин, В.Г.Мельников, О.В.Лихачева, Л.Б.Капустина //Химия и технология топлив и масел.—1991%-%.—№%-%.—с.4-5.
45. В.И.Поллевич. Защитная эффективность фторированных карбоновых кислот / Химия топлив и масел—1991— №)ю—с.22-23.
46. Подбор высокотемпературных антикоррозионных присадок к перфторполиэфирам / Г.П.Барчан, В.Д.Стеблецов, В.Г.Партикевич, А.Г.Пономаренко // Применение синтетических материалов.—1975.—№9.—с.129-132.
47. Домішка до мастильного матеріалу: Заявка 95120135/04 Росія, МПК6 С 10 М 141/06/Войтович Я.Н., Качалкова М.И., Салоутин В.И., Скрыбина З.Е., Бургарт Я.В.; Інститут органічного синтезу Уральського відділення РАН.—№ 95120135/04; Заявл. 28.11.95; Опубл. 20.9.97,Бюл. №26.
48. Lubricating oil with fluorocarbon additive / Reick Franclin— №3933656. Завлено 16.01.75. Опубліковано 20.01.76.
49. Evers R.C.— Polymer Preprints, 1974.— v.15.—№4.— p.685-690.
50. Опарина Е.М. и др.//Теория смазочного дествия и новые материалы. Изд.АН СССР— 1965.—с. 134.
51. Пластичне мастило: Пат. 2150490 Росія, МПК7 С 10 М 169/04// С 10 М 169/04/ Семенов В.Н., Поляков В.С., Костикин Л.И., Верескунов В.Г. і ін., ОАО «НПО енерг. Машиностроит. Им. В.П.Глушко», Гос. НИИ орган. Химии и технологии.—№98110293/04, Заявл. 28.05.1998, Опубл. 10.06.2000, Бюл.№16.
52. Мацудзава Х.—Дзюнкацу, 1981, т.26, №11, с.753-758.
53. Рідкі охолоджуючі композиції. Liquid refrigerant compositions: Пат. 5023007 США, МКИ5 С 09 К 5/100/ Crava Arturs Julley Scott T.; The lubrizol Corp.—№ 498234; Заявл. 23.3.90; Опубл. 11.7.91 НКИ 252/67.
54. Холодагентні і робочі рідини для теплових насосів: Заявка 2308889 Японія МКИ5 С 09 К 5/100/ Омуре ЮКіо, Косивагі Хиросі.—№1-132474; Заявл. 24.5.89; Опубл. 21.12.90// Кокай токке кохо. Сер. 3(3).- 1990.—140.—с.789-792.—Яп.
55. Композиції холодагенту і спосіб їх використання. Compositions and process for use in refrigeration: Пат. 5017300 США, МКИ5 С 08 К5/04/ Raynolds Stuart; E.I. Du Pont de Nemours and Co.— №388922; Заявл. 3.8.89; Опубл. 21.5.91; НКИ 252/67.
56. Азотропні суміші перфтор-1,2-диметилциклобутана з метанолом і 1,1-дихлор-1-фторетаном чи дихлортрифторетаном. Azeotropic compositions of perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane with methanol and 1,1-dichloro-1-fluoroethane or dichlorotrifluoroethane: Пат. 5026497 США МКИ⁵ C11 B 2/30, C11 B 2/50/ Merchant Abid N.; E.I. Du Pont de Nemours and Co.— №491576; Заявл. 12.3.90; Опубл. 25.7.91; НКИ 252/171
57. Мастильна оливна композиція для холодильних машин: Заявка 333192 Японія, МКИ 5 С 10 М 105/38, С 10 М 107/34/ Кайман Такаси, Ямо Хисаси, К.К.Кесеки Сейхін Гидзюцу Кенкюсе.—№1-167060, Сер. 3(3).—1991.—15.—с.795-798.—Яп.
58. Композиція для охолоджуючих систем, яка містить третинний амін. Tertiary amid cjtaining compositions for refrigeration systems: Пат. 4992188 США, МКИ5 МКИ4 10 М 105/68 /Jolley Scott T.; The Lubrizol Corp.—№ 502610; Заявл. 30.3.90; Опубл. 12.2.91; НКИ 252/15.5.
59. Use of chlorofluoropolyethers as lubricants for refrigerants: Пат. 4931199 США, МКИ⁵ С 10 М 105/54, С 10 М 108/38/ Bierschank T.R., Juhlk T.J., Lagow R.J., Kawa H.: Evflour Research Corp.—№355771; Заявл.23.05.89; Опубл. 05.06.90; НКИ 252/68.
60. Фторовмісні мастильні оливи. Fluorinated lubricant composition: Пат.4975212 США, МКИ 5 С 10 М 105/52/Thomas Raymond H.P., Wilson David P., Nelewajek David, Pham Hang T.; Allied-Signal Inc.—№290120; Заявл. 27.12.88, Опубл. 4.12.90, НКИ 252/54.

61. Рефрижераторна олива: Заявка 2-127498 Японія, МКИ5 С10 М 105/76, С 10 М 139/04/ Канеко Масато, Идемичу косан к.к.–№63-278573; Заявл. 05.11.88; Опубл. 16.05.90//Кокай токке кохо. Сер.3(3).–1990.–56.–с.777-781.–Яп.
62. Аерозольна композиція: Заявка 2—151682 Японія, МКИ5 С 09 К 3/30, С 10 М 103/02/ Сато Такатосі, Хагавара Хедехіса, Оріентару Санге к.к. – № 63-305800, Заявл. 02.12.88; Опубл 11.06.90 // Кокай токке кохо. Мер 3(3).–1990.–67.–с.647-651.–Яп.
63. Аерозольна композиція: Заявка 3173084 Японія, МКИ5 С09 К 3/30, А 01 №25/06/Такахасі Нобухару, Сугано Хиромато, Касавабара Таканобу, Месаки Дзюнгати, Тисамура Акіра; Асу Сейяку К.К.– №63-329629; Заявл. 26.12.88; Опубл.4.7.90// Кокай токке кохо. Сер. 3(3).–1990.–77.–с.657-660.–Яп.
64. Холодагент для холодильних машин. Liquid compositions containing organic nitro compounds: Пат. 4941986 США, МКИ5 С 10 М 105/52; С 10 М 133/32/ Jolly Scott T., The Combrizol Corp. – № 324587, Заявл. 16.03.89; Опубл.17.07.90, ПКИ 2521515.
65. Олива для холодильних машин: Заявка 1153792 Японія, МКИ 4 С 10 М 169/04/ Канеко Масато; Идемичу Касан К.К. – №62-312357; Заявл. 11.12.87. Опубл. 15.06.89 // Кокай токке кохо. Сер. 3(3).– 1989.–64.–С.727-730.–Яп.
66. Склад мастила для холодильних агрегатів: Заявка 62-146996 Японія МКИ С 10 М 131/10, С 10 М 131/12/ Ікеда Хідеакі, Сасака Хіросі, Ямумура Йосіхіса, Нісі Ніппон Цудзе К.К. – №60-288396; Заявл. 20.12.85; Опубл. 30.06.87.
67. Мастильна олива для фреонових компресорів. Хоима Катидзи, Каматусакі Сигекі, Накано Фуміо, Йіцука Тадасі, к.к. Хігати Сейсакусе. Заявка 62-288692, Японія. Заявлено. 6.06.86, №61-130134, Опубл. 15.12.87. МКИ С 10 М 131/10, С 10 М 131/12.
68. Мастильна олива для холодильних машин. Заявка 3220296 Японія, МКИ5 С 10 М 107/44, С 10 М 105/70/ Фукуй Хірокі, Ікеда Масакі, Асакі Касей коге к.к. – № 2-13580. Заявл. 25.1.90. Опубл. 27.9.91 // Кокай коге кохо. Сер. 3(3). – 1991.–97.–с.903-1008.–Яп.
69. Мастильна олива на основі фторовмісних простих ефірів для холодильних машин. Пат. 5066410 США, МКИ5 С 09 К 5/00 Lomelre Yukio, Fujiwara, Tsuchio Daikin Ind., Ltd.–№ 517329; Заявл. 1.5.90; Опубл. 19.11.91; Приор. 2.5.89. № 1-112987 (Яп) НКИ 252/68.
70. Мастильний матеріал для магнітних смуг: Заявка 6377996 Японія, МКИ4 С10М105/68, С 10 N 40/18/ Кондо Хирофуми, Сони К.К.– №61.–221605; Заявл. 19.09.86; Опубл.08.04.88 // Кокай токке кохо. 3(3). –1988. - 33. –Яп.
71. Фторуглеводневий мастильний матеріал для магнітних записуючих систем. Накіяма Ясукино. Кримто Хирояеу, Сумита Жао; Мацусита денки Санге К.К. Заявл. 61-238890, Японія. Заявл. 17.04.85, №60-81612, Опубл. 24.10.86. МКИ С 10 М 105/50 С 11 В 5/708.
72. Мастило для поверхні магнітного диску. Седзи Сабуро, Хандзе Хироси. Хомма Йосикару, Йокано Фумно, Нарахара Тосикадзу, К.К. Хитати Сейсакусе. Заявка 62 - 15295; Японія. Заявл. 15.07.85, № 260-154110, Опубл. 23.01.87. МКИ С 10 М 107/38, G.U.B 5/708.
73. Перфторалкілові ефіри карбонових кислот і їх мастила. Кондо Хирофуми, Миасита Магоми; Сони К.К. Заявка 62-161744, Японія. Заявл. 9.01.86, № 61-2493. Опубл. 17.07.87. МКИ С07С69/63, С 10 М 105/54.
74. Мастильна композиція. Седзи Сабуро, Хондзе Хироси, Хомма Йосихару К.К., Хитати Хейсакусе К.К. Заявка 62-101696, Японія. Заявл. 29.10.85, № 60-242319. Опубл. 12.05.87. МКИ С 10 М 107/38, G.U.B 5/71.
75. Мастило і її вмістиме магнітне записуюче середовище. Пат. 6103677 США, МПК 7 С 01 М 131 12.Hitachi Maxell, I.td. Furutani Takahiro, Shinomoto Sayaka. Mizumura Tetsuo № 09 217513; Заявл. 10.02.1999; Опубл. 15.08.2000; Приор 10.031998. № 10-028292 (Японія). НПК 508/465.
76. Водорозчинна сіль перфторолефіра для мастильного покриття. Пат.6093495 США, МПК7 В 32 В 27 00. Seagate Technol.Inc., Falcone Samuel J.№ 087952708; Заявл. 09.08.1996; Опубл. 25.07.2000; НПК 428/422.
77. Мастило і магнітні записуюче обладнання. Пат. 5998340 США, МПК6 С 10 М 105/38. Hitachi Maxell, Ltd. Furutani Takahiro, Shinomoto Sayaka, Miyata Kazushi. № 09/035947;

- Заявл. 06.03.1998; Опубл. 07.12.1999; Приор. 07.03.1997. № 9-070746 (Японія); НПК 508/495.
78. Мастило для магнітної рейстрації середовища, магнітне рейструюче середовище і магнітний рейструючий прилад. Пат.6048827 США, МПК7 С 10 М 111/04 NEC Согр., Fuukuchi Takashi № 69/203290; Заявл. 01.12.1998; Опубл. 11.04.2000; Приор 01.12.1997; №9-330498 (Японія); НПК 508/582.
 79. Фторована вуглеводнева сполука і процес її отримання, мастильне середовище для магнітних регуляторів та холодильних машин. Пат. 6019909 США. МПК7 С 10 М 105/54, С 07 С 43/12. Иде Сагоші, Фавара Катсухі, Ямана Мазуякі, Хонда Йохітака, Йомаго Ікуо, Фомадужі Фаміяко. № 08/492041; Заявл. 21.01.1991; Опубл. 01.02.2000; Приор. 22.01.1993, №5-009035 (Японія); НПК 252/70.
 80. Перфторполіефірні похідні, мастила і магнітні рейструючі середовища. Пат. 5536425 США, МПК6 С07 С59/115, С10 М 105/24/ Кондо Хірофумі, Юхімі Ташіхару, Соні Корп. № 434026; Заявл. 3.5.95; Опубл. 16.7.96; Приор. 20.6.91, № 148637 (Японія); НПК 252/65.1
 81. Мастило для магнітних рейструючих середовищ, яка містить моноефіри фосфорної кислоти і ефіри фторкарбонівих кислот. Пат. 555670, США, МПК6 С 11 В 5/72/ Узукі Казукі, Ішіда Тошіо, Ясанага Тадасі. № 401999; Заявл. 10.3.95; Опубл. 17.9.96; Приор. 11.3.94, № 6-041371 (Японія) НПК 428/421.
 82. Мастила, які містять перфторалкілові ефіри і фторалкілфосфазени. Пат. 5908817 США. МПК6 С 10 М 111/04/ Perettie Donald J., Van Heel Kenneth J., Morgan Ted A.; The Dow Chemical Co.—#09/080747; Заявл. 18.5.98; Опубл.1.6.99; НПК 508/422.
 83. Ефіри перфторалкілтіолових кислот і їх мастила. Кондо Хірофумі, Соні К.К. Заявка 62-161756, Японія. Заявл. 11.01.86, №61-3942, Опубл.17.07.87, МКИ С 07 С 153/09, С 10 М 105/72.
 84. Beane G. A., Gschwender L. J., Snyder C. E. et al.—*J. Synth. Lubr.*, 1987.— v. 3.— N 4.— p. 263—291.,
 85. Bishop G. J.—*Ibid.*— v. 4.— N 1.— p. 25—40. ,
 86. Jones W. R., Paciorek K. J. L., Nakahara J. H. et al. *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1987— v. 26.— N9.— p. 1930—1935.
 87. Snyder C. E.— *ASLE Trans.*, 1971.— v. 146.— N 3.—p. 237—242.
 88. 1. Jones W. R., Snyder C. E.—*ASLE Trans.*, 1988.— v. 23.— N 3.— p. 253—261.
 89. Пономаренко В. А., Кузнецова И. В., Бакалейников М. Б. и др.— *Труды ВНИИ НП*, 1982. вып. 43, с. 3—7.
 90. Paciorek K. J. L., Kaufman J., Nakahara J. H. et al-*Ibid*, p. 277—288.
 91. Paciorek K. J. L., Kratzer R. H., Kaufman J. et al - *Ibid*, p. 119—129.
 92. Paciorek K. J. L., Kratzer R H., Kaufman J. et al- *Ibid*, 1975, v. 6, p. 241—249.
 93. Kratzer R. H., Paciorek K. J. L., Kaufman J. et al.-*Ibid*, 1979, v. 13, p. 199—208.
 94. Snyder C. E., Schwender L. I. G., Tamborski C.— *Lubr Eng.*, 1981, v. 37, N 6, p. 344—349.
 95. Soloski E. J., Moore G. J., Tamborski C.— *J. Finorine Chem*, 1976, v. 8. p. 295—304.

Lutsyshyn N. Perfluoropolyethers – oils for hard conditions of friction. This article is review of properties of perfluoropolyethers. The results of research shows that perfluoropolyethers with such properties as thermal, thermal oxidation, viscous and antifricition may be used as base to production of liquid and plastic materials for hard conditions of friction. *Tabl. 5, Lit. 95.*