

Антифрикционные свойства адамантансодержащих сложных диэфиров

В.С. Пилявский, А.И. Хильчевский, А.Е. Петренко, Л.В. Головка

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Приведены результаты исследования антифрикционной эффективности ряда адамантансодержащих сложных диэфиров с различной длиной углеводородных радикалов в базовом синтетическом масле на основе эфиров пентаэритрита. Антифрикционные свойства молекул диэфиров объяснены реализацией в зоне фрикционного контакта режима граничной смазки. Работа выполнена по проекту НТЦУ № 1310.

В современных высокофорсированных автомобильных двигателях из-за повышения термических нагрузок условия работы моторных масел значительно ужесточились. Температура масла в картере таких двигателей достигает 120 °С, на поверхности шатунных подшипников и стенках цилиндров превышает 150 °С, а температура поршневых канавок равняется более 300 °С [1]. Наиболее массовые минеральные моторные масла при таких температурах интенсивно окисляются и срок их замены недопустимо низок. Кардинальным направлением повышения термической стабильности моторных масел является применение синтетических масел на основе эфиров пентаэритрита, полиальфаолефинов, кремнийорганических жидкостей [2].

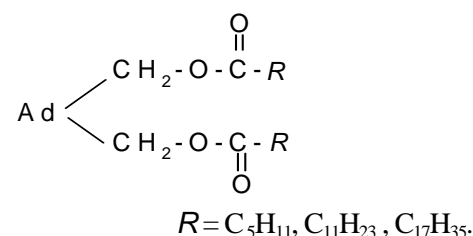
Важнейшей проблемой при эксплуатации моторных масел в условиях повышенных температур является обеспечение необходимых антифрикционных и противоизносных свойств масла на протяжении всего срока его эксплуатации. При реализации в зоне фрикционного контакта температур, превышающих 150 °С, традиционные антифрикционные и противоизносные присадки интенсивно десорбируются с металлических поверхностей с последующим выгоранием в надпоршневом пространстве двигателя, подвергаются термодеструкции или расходуется в результате химического взаимодействия с поверхностями трения. В результате таких необратимых процессов уменьшается концентрация активных компонентов в масле, ухудшаются его смазочные свойства и масло требует замены.

Качественный скачок в повышении ресурса эксплуатации моторных масел может быть достигнут лишь в результате разработки присадок, обеспечивающих смазочное действие по нетрадиционным механизмам при минимальном необратимом расходе их в зоне фрикционного контакта.

Адамантансодержащие соединения, обладающие исключительно высокой термической и антиокислительной стабильностью, при их хорошей растворимости в минеральных и синтетических маслах представляют особый интерес в аспекте обозначенной пробле-

мы. В литературе [3] известны примеры использования адамантансодержащих диэфиров в качестве турбинных высокотемпературных масел, а также добавок к синтетическим моторным маслам. Антифрикционные свойства и механизм действия их не исследованы. Эти соединения не содержат реакционноспособных функциональных групп, вступающих в химические реакции с поверхностью металлов. Можно предположить, что вследствие повышенной электронной плотности на кислороде карбонильных групп молекулы адамантансодержащих диэфиров могут адсорбироваться на поверхности металлов с образованием тонких пленок планарной ориентации. Такие слои должны обладать повышенной адгезией и термической устойчивостью по сравнению со слоями нормальной ориентации, формируемыми при адсорбции на поверхности металлов классическими антифрикционными присадками с выраженными дипольными свойствами типа жирных кислот и спиртов. В тоже время наличие у адамантансодержащих диэфиров гибких углеводородных цепей, ориентирующихся при адсорбции по направлению к жидкой фазе масла, обеспечивает способность таких слоев уменьшать сопротивление сдвигу в процессе трения.

В данной работе исследованы антифрикционные свойства ряда сложных диэфиров диоксиметиладамантана и карбоновых кислот следующей структурной формулы:

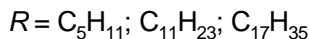
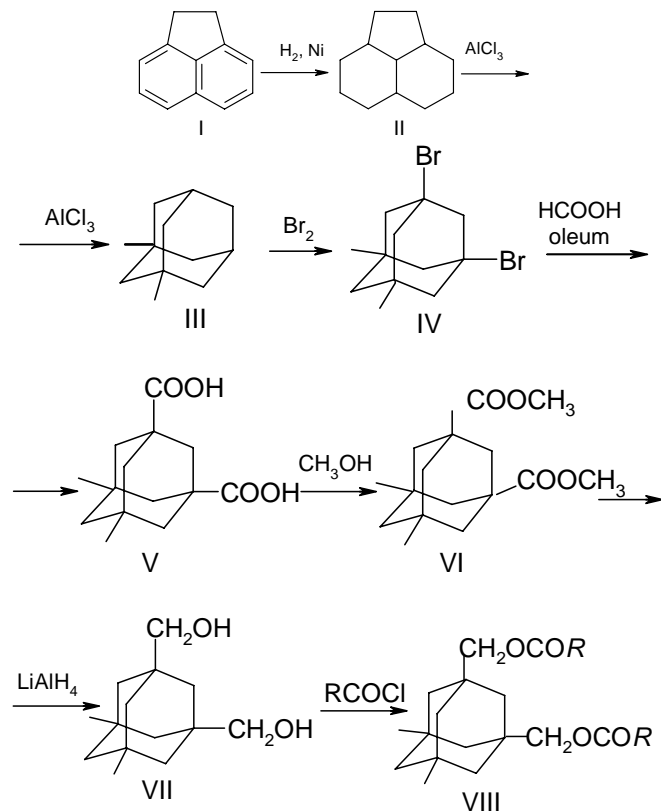


Экспериментальная часть

Синтез адамантансодержащих сложных диэфиров. Адамантансодержащие сложные эфиры (VIII) были получены алкоголизом хлорангидридов соответст-

вующих жирных кислот действием 1,3-диоксиметил-5,7-диметиладамантана, который синтезировали многостадийным методом из дешевого и доступного аценафтена, выделяемого из соответствующей фракции каменноугольной смолы.

Общая схема получения целевых продуктов приведена ниже:



Синтез осуществлялся по описанным в литературе методикам, но в ряде случаев они с целью упрощения и удешевления были модифицированы. В частности, при бромировании 1,3-диметиладамантана(III) использовали бром квалификации “ч” без предварительной очистки и высушивания в количестве, на 40 % меньшем, чем рекомендует методика [4]; на стадии карбоксилирования (превращение IV в V) в отличие от методики [5] применяли дешевую 85%-ю муравьиную кислоту в 13%-м олеуме. Выбор последней стадии – алкоголиз хлорангидридов жирных кислот диолом (VII) – определялся тем, что все побочные продукты реакции или улетучивались либо отмывались водой, а конечный продукт не нуждался в дополнительной очистке.

Методика трибологических испытаний. Трибологические испытания антифрикционных свойств адамантансодержащих диэфиров проводили на четырехшариковой машине трения при следующих условиях.

Схема контакта: 3 нижних неподвижных шарика – верхний вращающийся шарик; материал: шарикопод-

шипниковая сталь ШХ15, шероховатость поверхностей шариков менее 0,1 мкм. Нагрузка при испытаниях составляла 200 Н, частота вращения верхнего шарика – 1800 мин⁻¹, продолжительность испытаний – 60 мин. Объем испытываемой смазочной композиции – 10 см³. Начальная температура масла при каждом испытании – 20 °С, в процессе испытаний масляная ванна самопроизвольно разогревалась за счет тепловыделения при трении до средней объемной температуры 60–80 °С.

Критериями оценки смазочных свойств исследуемых соединений являлись значение и динамика изменения коэффициента трения, а также средний диаметр пятен износа нижних шариков и характер поверхности трения после испытаний. Коэффициент трения рассчитывали по величине момента трения непрерывно регистрируемого с помощью тензодатчиков.

В качестве эталонного базового масла использовали синтетическое масло НАТCOL 5068 (производства фирмы НАТСО, США), представляющее собой фракцию перегонки продукта этерификации пентаэритрита смесью кислот средней молекулярной массы. По данным ЯМР и жидкостной хроматографии, средняя молекулярная масса базового масла НАТCOL 5068 равна 696, а брутто-формула – соответственно C₄₁H₇₆O₈.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены величины коэффициентов трения при испытаниях базового масла и базового масла с добавлением мас. долей 1 % адамантансодержащих сложных диэфиров с различной длиной углеводородного радикала.

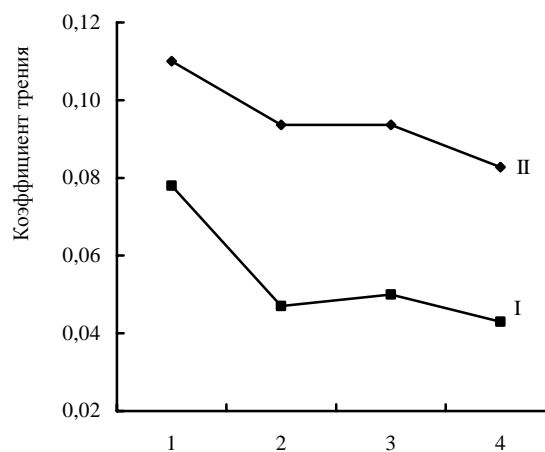


Рис. 1. Величина коэффициента трения в начале (I) и в конце (II) процесса испытаний: 1 – в синтетическом базовом масле НАТCOL 5068; 2 – в масле с добавкой мас. долей диэфиров 1 % при длине углеводородного радикала $R = C_5H_{11}$; 3 – в масле с добавкой мас. долей диэфиров 1 % при длине углеводородного радикала $R = C_{11}H_{23}$; 4 – в масле с добавкой мас. долей диэфиров 1 % при длине углеводородного радикала $R = C_{17}H_{35}$.

Как следует из полученных результатов, все исследованные диэфиры уменьшают величину коэффициента трения. При этом максимальное его снижение отмечается на начальной стадии процесса фрикционного взаимодействия и составляет 40, 36 и 45 % для диэфиров с $R = C_5H_{11}, C_{11}H_{23}, C_{17}H_{35}$ соответственно.

В конце процесса испытаний относительная величина снижения трения в средах с добавками присадок по отношению к значению коэффициента трения в базовом масле несколько меньше, чем на начальной стадии процесса, и равнялась 15, 15 и 25 % для присадок с $R = C_5H_{11}, C_{11}H_{23}, C_{17}H_{35}$.

Таким образом, максимальное снижение трения как в начале, так и в конце процесса фрикционного взаимодействия обеспечивает диэфир с длинными углеводородными радикалами $C_{17}H_{35}$.

Результаты измерения диаметров пятен износа на стальных шариках после трибоиспытаний в разных средах (рис. 2) показали, что добавление адамантансодержащих сложных диэфиров в синтетическое базовое масло приводит к увеличению износа.

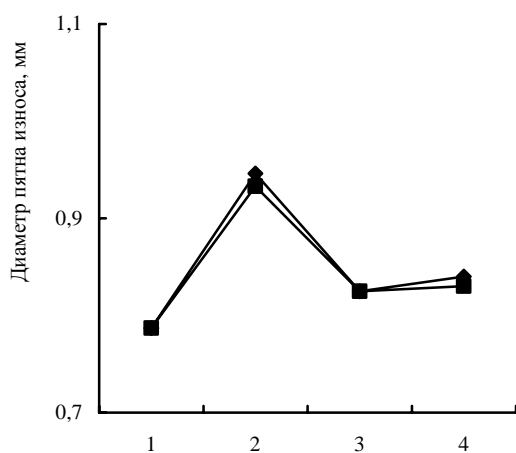


Рис. 2. Влияние адамантансодержащих диэфиров с различной длиной углеводородного радикала R на диаметр пятна износа после трибоиспытаний: 1 – в синтетическом базовом масле NATCOL 5068; 2 – в масле NATCOL 5068 с добавкой мас. долей диэфира 1 % при $R = C_5H_{11}$; 3 – в масле NATCOL 5068 с добавкой мас. долей диэфира 1 % при $R = C_{11}H_{23}$; 4 – в масле NATCOL 5068 с добавкой мас. долей диэфира 1 % при $R = C_{17}H_{35}$

Для соединений с длинными углеводородными радикалами $C_{11}H_{23}$ и $C_{17}H_{35}$ увеличение диаметра пятна износа незначительное (в пределах 5 %). В случае молекул с коротким радикалом C_5H_{11} увеличение диаметра пятна износа по сравнению с чистым маслом намного больше – около 20 %. При этом отмечаются также существенные различия в состоянии поверхностей трения. После испытаний в масле с добавками длинных молекул диэфиров поверхность трения гладкая, без видимых повреждений и царапин, пятна износа имеют четкую округлую форму. Для случая же испытаний в базовом масле с добавкой коротких молекул

диэфиров на поверхности трения наблюдаются следы схватывания, задиров и микроцарапины. Пятна износа овальной формы с большей длиной в направлении трения. На основании этих данных можно сделать вывод, что диэфиры с короткой длиной углеводородных цепей не обеспечивают экранизацию поверхностей трения при условиях испытаний.

На первый взгляд уменьшение величины коэффициента трения при добавлении в масло диэфиров с одновременным увеличением износа можно было бы объяснить эффектом приработки металлических поверхностей. Однако тот факт, что снижение трения под влиянием присадок имеет место и на начальной стадии испытаний, причем по величине оно больше, чем на конечной стадии (рис. 1), не позволяет принять такое объяснение. В данной ситуации увеличение диаметра пятна износа, скорее, является следствием, а не причиной снижения коэффициента трения.

В соответствии с фундаментальными представлениями теории трения [7] при фрикционном взаимодействии металлов между контактными поверхностями могут реализовываться различные режимы смазки: гидродинамический, граничный и трение твердых фаз. Режим смазки определяется эффективным расстоянием между твердыми фазами, которое, в свою очередь, зависит от характеристик смазочной жидкой фазы и от энергосиловых условий на контакте – давления, температуры и времени действия нагрузки.

С точки зрения антифрикционного и противоизносного действий величина оптимального сближения твердых фаз неодинакова. Наиболее эффективные противоизносные присадки должны создавать на контактной поверхности толстые многослойные пленки толщиной свыше 100 нм [8], препятствующие сближению металлических поверхностей на меньшее расстояние.

Минимальное значение потерь энергии на трение в связи с немонотонностью зависимости величины трения от сближения (рис. 3) достигается при сближении твердых фаз на расстояние соизмеримое с длиной молекул. Поэтому для максимальной реализации антифрикционного действия в режиме граничной смазки присадки должны формировать на поверхности металлов тонкие экранирующие монослойные покрытия (1–10 нм). Однако при таких сближениях возрастает вероятность схватывания металлических поверхностей и развития задиров.

На практике в большинстве узлов трения преимущество отдается противоизносному действию присадок в ущерб антифрикционному.

В двигателях внутреннего сгорания образование на металлических фрикционных поверхностях толстых пленок весьма нежелательный процесс. Коэффициент теплопроводности органических пленок и неорганических фосфатных, сульфидных и подобных противозадирных слоев на два и более порядка меньше, чем у металлов, поэтому такие теплоизолирующие покрытия

значительно ухудшают теплоотвод от зоны фрикционного взаимодействия колец с цилиндрами и поршнями. В результате этого масляный слой испытывает дополнительный перегрев, а значит, ускоряется процесс срабатываемости масла.

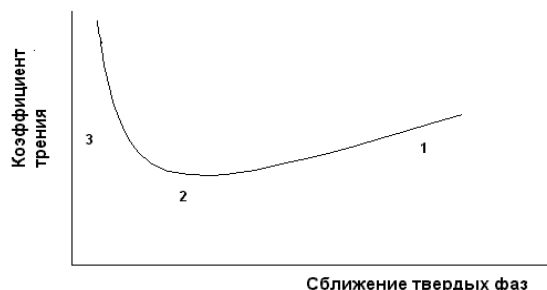


Рис. 3. Общий вид зависимости коэффициента трения от сближения твердых тел: 1 – гидродинамический режим, 2 – режим граничной смазки, 3 – трение твердых фаз (по [7])

Поэтому для прецизионных поверхностей трения, у которых шероховатость не превышает 0,1 мкм (так называемые зеркальные поверхности), особенно при эксплуатации их в условиях повышенных температур, на первый план выступает антифрикционное действие. Ведь уменьшение трения в зоне контакта при одновременном улучшении теплоотвода из-за минимизации расстояния между металлическими поверхностями способствует снижению теплового воздействия на масло и, таким образом, продлению его срока службы.

Исследованные адамантансодержащие сложные диэфиры с длиной углеводородных радикалов $C_{11}H_{23}$ и выше, обеспечивающие на зеркальных металлических поверхностях режим граничной смазки вследствие формирования тонких экранирующих пленок, могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов трения. Применение таких компонентов в моторных маслах позволит существенно снизить расход топлива и масла при работе двигателей внутреннего сгорания.

Литература

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты*, Москва, Химия, 1988.
2. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости*: Справ. изд-е, Под ред. В.М. Школьникова, Москва, Химия, 1999.
3. Багрий Е.И., *Адамантаны: получение, свойства, применение*, Москва, Наука, 1989.
4. Stetter H., Wulff C., *Chem. Ber.*, 1960, **93**, 1366.
5. Koch H., Franken J., *Brennst. Chem.*, 1961, **42** (3), 90.
6. Baldwin V.A., *ASLE Trans.*, 1985, **28** (3), 381.
7. Бакли Д., *Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии*, Москва, Машиностроение, 1986.
8. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.

Поступила в редакцию 31 октября 2001 г.

Антифрикційні властивості адамантанвмісних складних дієфірів

В.С. Пилявський, А.І. Хільчевський, А.Є. Петренко, Л.В. Головка

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Наведено результати досліджень антифрикційної ефективності низки адамантанвмісних складних дієфірів з різною довжиною углеводневих радикалів у базовій синтетичній оливі на основі ефірів пентаеритриту. Антифрикційні властивості молекул дієфірів пояснено реалізацією в зоні фрикційного контакту режиму граничного мастила. Робота виконана за проектом НТЦУ № 1310.

Antifricion performances of adamantane-containing diesters

V.S. Piljavsky, A.I. Khilchevsky, A.E. Petrenko, L.V. Golovko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Results of research of antifricion efficiency of lines adamantane-containing diesters with various lengths of hydrocarbonic radicals in base synthetic oil on the basis of pentaeritritol esters have been presented. Antifricion properties of diester molecules have been explained by realization a mode of boundary greasing in a zone of friction contact. The results of the works under the project STCU N 1310 have been presented in the article.