

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ *клозо-*БОРАТНЫХ АНИОНОВ

Быков А.Ю., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, Москва, Россия)
zhizhin@igic.ras.ru

Введение.

В настоящее время с появлением тяжело нагруженных механизмов, работающих в крайне экстремальных условиях севера, проблема получения высокотехнологичных многофункциональных смазочных материалов становится все более актуальной. Установлено, что правильное применение принципов трибологии в индустрии может привести к экономии до 1.0 – 1.4% ВВП [1]. Богатая и разносторонняя химия бора делает смазочные материалы на основе его соединений одними из наиболее перспективных [2]. Основная идея нашей работы состояла в создании морозоустойчивых композиционных антифрикционных материалов на основе солей *клозо-*боратных анионов с катионами, содержащими в своем составе длинноцепные алкильные фрагменты. До настоящего времени данные по использованию *клозо-*боратных в качестве смазок или добавок к ним отсутствуют. В тоже время анионы $[B_nH_n]^{2-}$, также как и соединения $[BF_4]^-$, имеют гидрофобный характер, а их пергалогенированные производные являются одними из наиболее гидрофобных среди известных веществ. Термическая устойчивость некоторых *клозо-*боратов достигает 600°C. Они устойчивы к гидролизу даже в присутствии сильных кислот. Кроме того, как соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, так и его производные обладают весьма низкой способностью к координации (снижение хемосорбции компонентов смазочного материала на рабочих частях механизмов) и восстановительной способностью (обеспечение антикоррозионных свойств) [3]. Таким образом, удивительная комбинация этих свойств позволит получать как совершенно новые смазочные материалы на их основе, так и добавки к ним.

Результаты и их обсуждение.

В результате проведенных в 2014 году работ предложены и реализованы подходы к получению солей *клозо-*боратных анионов с имидазолиевыми, тетраалкиламмониевыми и тетраалкилфосфониевыми катионами, содержащими в своем составе длинноцепные алкильные фрагменты, обеспечивающие хорошую смешиваемость компонентов при приготовлении морозоустойчивых композиционных антифрикционных материалов. Установлено, что в зависимости от типа органического катиона образуются как легкоплавкие соединения, так и ионные жидкости. Показано, что полученные соединения образуют устойчивые во времени суспензии или растворы с содержанием соли *клозо-*боратного аниона от 5 до 15% масс. на основе жидкости ФЭН (1,1,2,2-тетрафторэтен окисленный, полимеризованный).

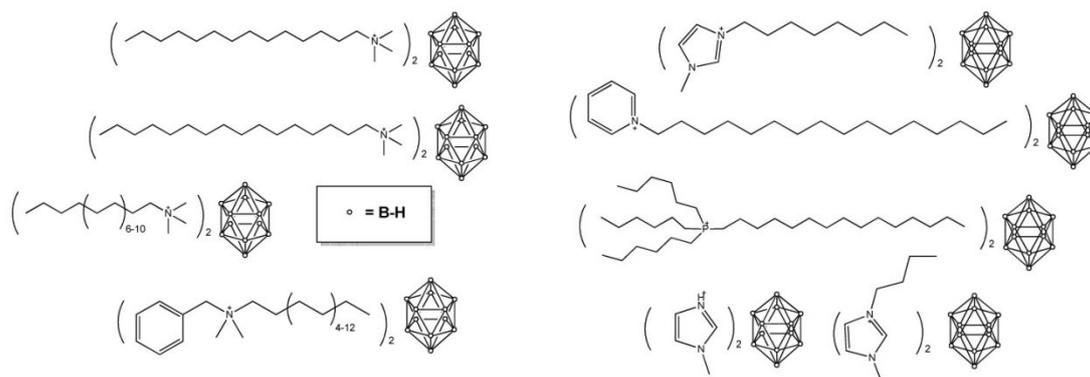


Рис. 1. Структура полученных соединений

Алкиламмониевые, алкилфосфониевые и имидазолиевые соли кластерных анионов бора (рис. 1) получали из водного раствора натриевых или калиевых солей переосаждением соответствующим галогенидом. Полученные соли высушивали в вакуумном сушильном шкафу ($p = 0,05 \text{ Па}$) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до полного удаления влаги. Выход продуктов - количественный. Состав солей подтвержден элементным анализом и данными ЯМР и ИК спектроскопии. Все выделенные соли устойчивы на воздухе, не гигроскопичны и не содержат кристаллизационной воды.

В ИК спектрах всех полученных соединений наряду с полосами поглощения соответствующих катионов присутствуют характерные полосы поглощения валентных колебаний в клозо-додекаборатном анионе при 2480 см^{-1} . Данная полоса поглощения позволяет провести экспресс-анализ наличия кластерного аниона бора в готовых смазочных композиционных материалах и оценить их относительное содержание. Сохранение в неизменном виде и с неизменной интенсивностью этой полосы поглощения после многочасовой механической обработки готовой смеси в вибротельнице позволяет нам делать вывод о стабильности клозо-боратного аниона и отсутствии химического взаимодействия с полиэфирной основой.

Термические свойства синтезированных соединений. Термограммы веществ на воздухе записывали с использованием совмещенного термоанализатора STD Q600. Фирма-производитель «TA Instruments», США. Погрешность измерения: $T \pm 1^\circ\text{C}$, тепловой поток $\pm 5\%$. Изучение термических свойств образцов показало наличие незначительных тепловых эффектов на кривых ДСК (рис. 2) в районе 62°C , которые сопровождались небольшой (1-2%) потерей массы. Эти эффекты можно связать с потерей сольватированных молекул растворителя (хлороформ). Также, во всех образцах до начала термического разложения отсутствуют фазовые переходы первого рода.

Таблица 1.

N/N	Соединение (формула)	T нач. разложения на воздухе, $^\circ\text{C}$
1	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	217
2	$(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	233
3	$(1\text{-Me-3-Bu-imd})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	230
4	$(1\text{-Me-imd})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	117
5	$(1\text{-Oct-3-Me-imd})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	263
6	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N-C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	212
7	$(\text{BuMe}_2\text{N}(\text{C}_{8-16}))_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	234
8	$(\text{Me}_3\text{N}(\text{C}_{12-16}))_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	245
9	$(\text{He}_3\text{PC}_{14}\text{H}_{29})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	50

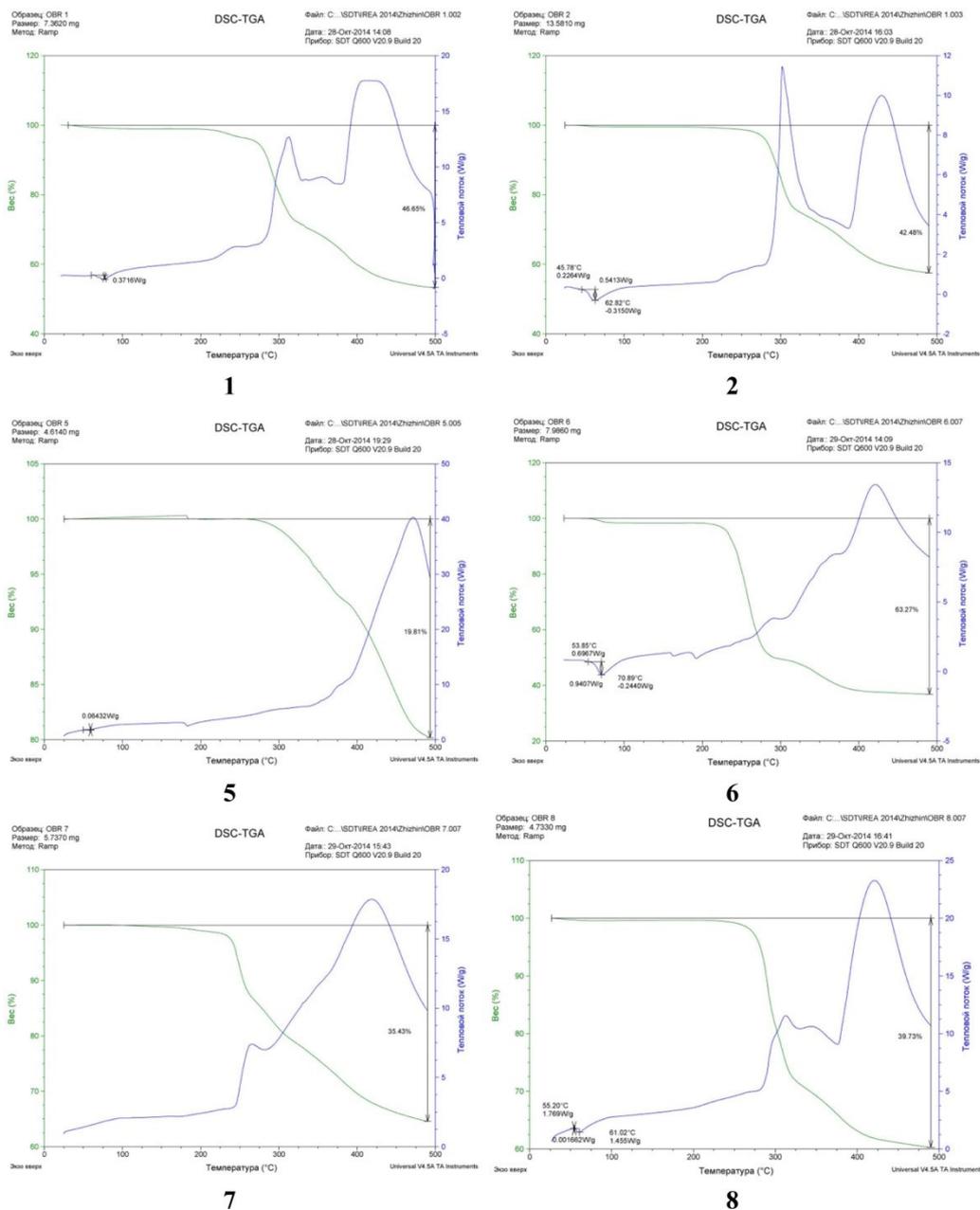


Рис. 2. Кривые ДСК-ТГА соединений.

Образцы за исключением 4 и 9 имеют температуры начала значительной потери массы свыше 210°C . Отметим, что в образцах 3, 4 и 5 с имидазолиевыми катионами растет термическая устойчивость с ростом размера и количества заместителей в гетероцикле. Для аммониевых катионов таких зависимостей установить не удалось. Таким образом исследованные образцы обладают высокой термической стабильностью, а также устойчивостью к окислению.

Динамическая вязкость полученных низкотемпературных смазочных материалов на основе солей кластерных анионов бора и перфторполиэфирной основы. Измерения выполнялись в ФГУП ИРЕА на вискозиметре Брукфильда CAP 2000+L. Погрешность измерения: до $\pm 2,0\%$. Термостатирование образцов проводили при температурах $20,0$ и $5,0$ C, методом интерполяции определялась динамическая вязкость при -30°C . Для измерения использовали конус № 01.

Все смеси по данным значений динамической вязкости обладают свойствами Ньютоновских жидкостей. При измерении вязкости при низких скоростях вращения конуса наблюдались высокие значения вязкости в связи с присутствием тиксотропного эффекта (рис. 4).

Таблица 2.

№	Добавка/ ω в основе	Дин. вязкость, сП			Угловой коэфф. k
		20 °С	5 °С	-30 °С	
1	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / 15%	445	1238	3100	-53,2
2	$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / 15%	48,7	252,1	726,7	-13,6
3	Fomblin (полиэфирная основа для получения смазочных материалов)	150	375	900	-15
4	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{RN})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / 5%	129	203,8	378,331	-5
5	$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / 5%	83,9	172	377,569	-5,9
6	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NB}_3\text{H}_8$ / 5%	95	236	565	-9,4

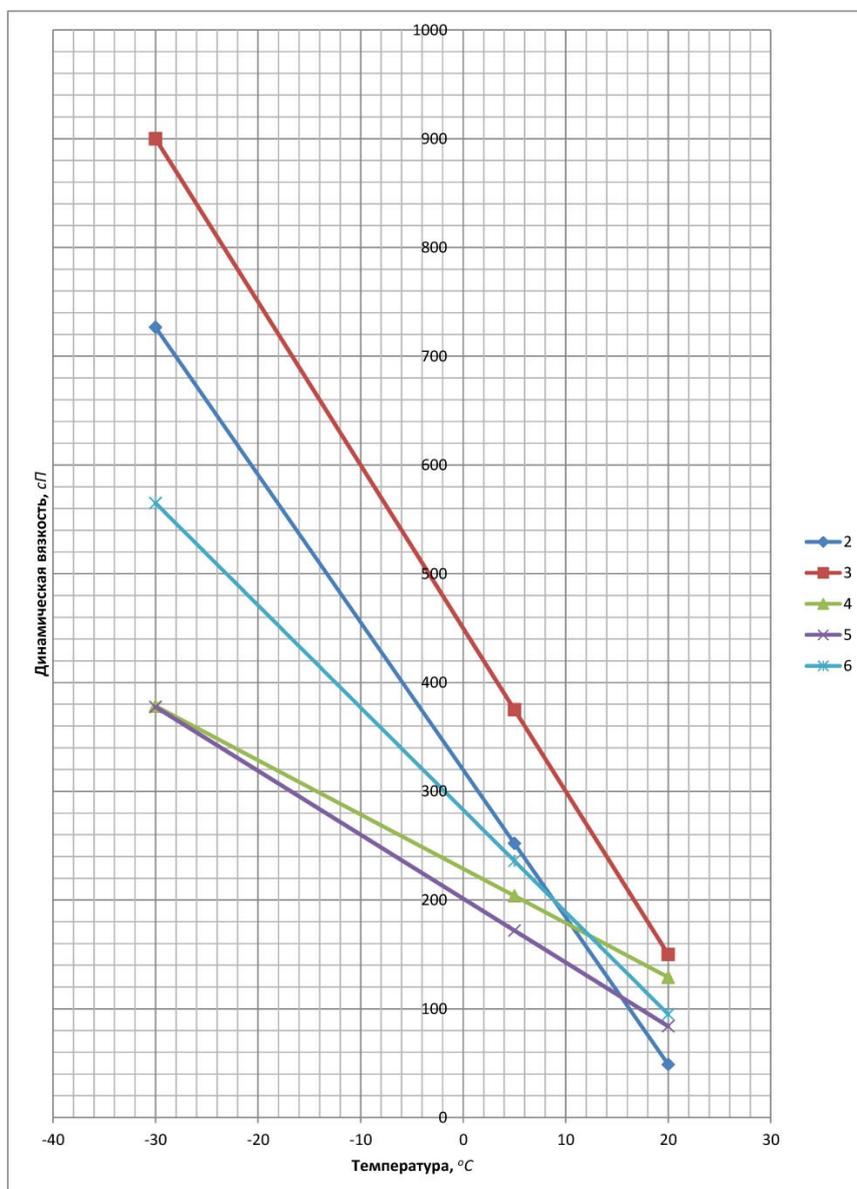


Рис. 3. Графики зависимости вязкости образцов от температуры при частоте вращения ротора 400 об/мин.

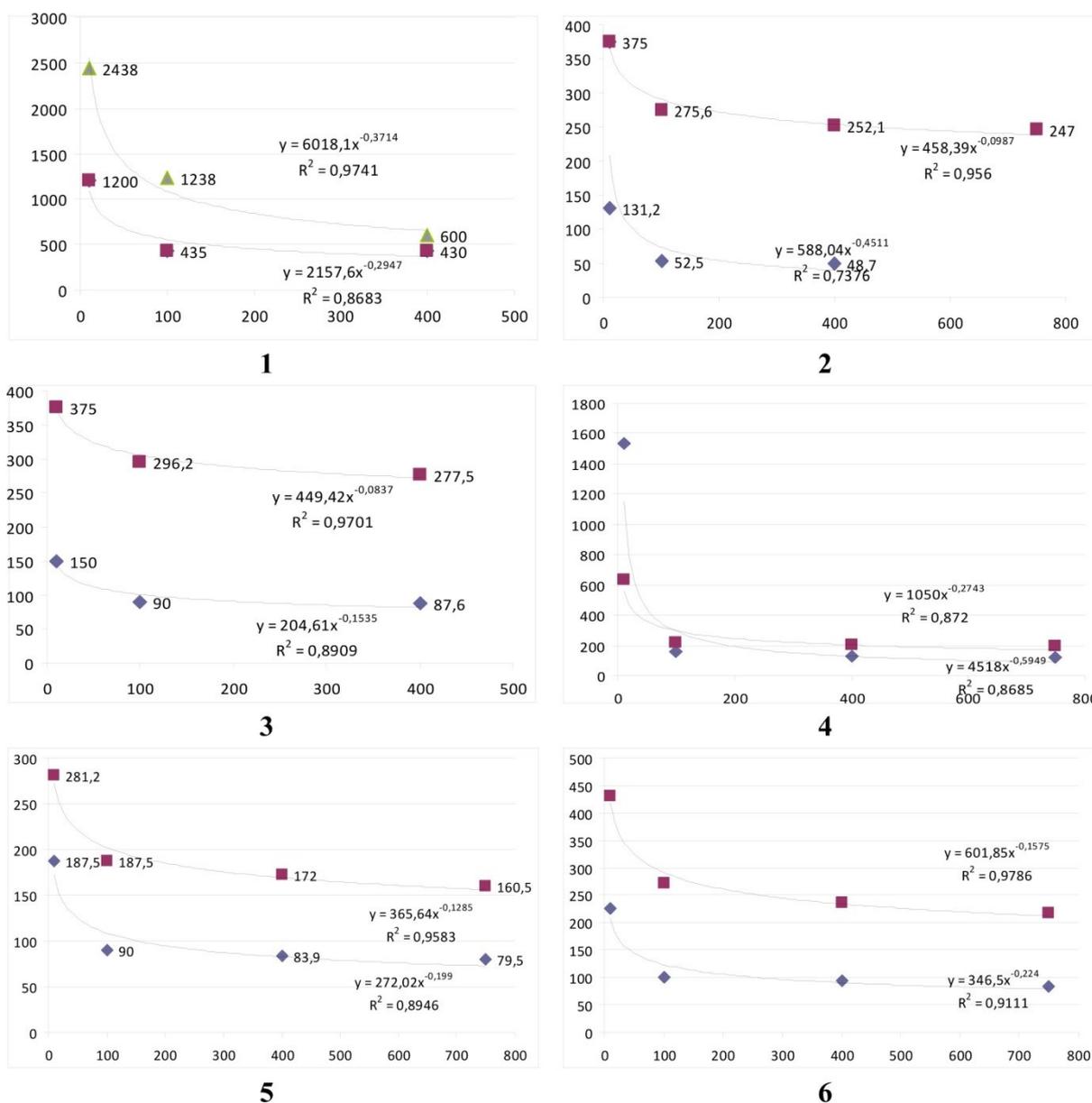


Рис. 4. Графики зависимости вязкости, *сП* (по вертикали) от скорости вращения ротора, *об/мин* (по горизонтали) при различных температурах (верх: 5°C, низ: 20°C).

При указанных температурах все исследованные образцы (таблица 2, рис. 3), кроме 1 (не изображен на графике) обладают меньшей вязкостью чем основа. Наилучшие результаты получены для образцов 4 и 5, их значения вязкости при -30°C равны 378,3 и 377,6 сП соответственно, в то время как вязкость чистого Fomblin при -30°C равна 900 сП. Более того, графики зависимости смесей обладают «более выгодным» угловым коэффициентом, чем график для чистой основы. Таким образом, вязкость смесей меньше зависит от температуры, чем вязкость основы.

Высокое содержание добавки снижает динамическую вязкость по сравнению с чистой основой (образец 2, 15%), в то время как оптимальная композиция содержит 5% соли клозо-боратного аниона (образец 5, та же добавка с меньшей концентрацией). Механизм антифрикционного действия солей клозо-боратных анионов, вероятно, связан с образованием анионных и катионных слоев, способных смещаться друг относительно друга.

В дальнейшем планируется исследовать весь диапазон концентраций от 1 до 15% с целью выявления области существования оптимальных свойств композиционного смазочного материала.

Заключение.

Таким образом, полученные соединения являются принципиально новыми и способны обеспечивать весь необходимый комплекс свойств (низкие температуры стеклования, антикоррозионные свойства и т.п.) за счет особенностей строения солей бороводородных анионов, которые также обеспечивают хорошую смешиваемость компонентов при приготовлении морозоустойчивых композиционных материалов.

1. Minami I. *Molecules*, 2009, 14, 2286–2305.
2. Shah F.U., Glavatskih S., Antzutkin O.N. *Tribol. Lett.*, 2013, 51, 281–301.
3. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. Москва: Наука, 2009. Р. 486.