

Для цитирования:

Кошелев В.Н., Тонконогов Б.П., Килякова А.Ю., Алексанян К.Г., Мовсумзаде Э.М., Алексанян Д.Р., Гличева К.Р. Исследование влияния пигментов различного происхождения на антифрикционные свойства полимочевинных смазок. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 68–74.

For citation:

Koshelev V.N., Tonkonogov B.P., Kilyakova A.Yu., Aleksanyan K.G., Movsumzade E.M., Alexanyan D.R., Glicheva R.K. Study of effect of different origin pigments on frictional properties of polyurea greases. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 68–74.

УДК 665.765+621.891

**В.Н. Кошелев, Б.П. Тонконогов, А.Ю. Килякова, К.Г. Алексанян, Э.М. Мовсумзаде,
Д.Р. Алексанян, К.Р. Гличева**

Владимир Николаевич Кошелев, Карине Гришаи Алексанян (✉), Давид Робертович Алексанян, Каролина Рачиковна Гличева

Кафедра органической химии и химии нефти, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, стр 1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: koshelev.v@gubkin.ru, alkarine@mail.ru (✉), david_alex92@mail.ru, caroline1995@mail.ru

Борис Петрович Тонконогов, Анастасия Юрьевна Килякова

Кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, стр 1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: tonkonogov.b@gubkin.ru, anakil@yandex.ru

Эльдар Мирсомедович Мовсумзаде

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062

E-mail: Eldarimm@yahoo.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИГМЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОЧЕВИННЫХ СМАЗОК

В связи с развитием техники и технологий, унификацией и импортозамещением, важнейшей задачей для России является решение проблемы разработки и внедрения высококачественных современных отечественных пластичных смазок. Наиболее подходящими в этом плане являются смазки с загустителем из производных мочевины — органических соединений, содержащих в составе молекул одну или несколько карбамидных (мочевинных, уреатных) групп. В последние годы производство этих смазок все больше привлекает внимание специалистов, т.к. они обладают уникальными эксплуатационными свойствами: сочетание высокой гидролитической и химической устойчивости, работоспособность в широком температурном диапазоне, отсутствие термоупрочнения, сохранение своих свойств при больших скоростях и удельных нагрузках, в контакте с неблагоприятными средами и т.д. Нами получены смазки на основе полимочевины с добавлением пигмента. Синтезированные пигменты имеют разную структуру и относятся к разным классам соединений. Нами проведен поиск наиболее оптимальных структур и концентраций пигментов в структуре полимочевинной смазки.

Ключевые слова: полимочевина, полимочевинные загустители, диизоцианаты, пигменты

**V.N. Koshelev, B.P. Tonkonogov, A.Yu. Kilyakova, K.G. Aleksanyan, E.M. Movsumzade,
D.R. Alexanyan, K.R. Glicheva**

Vladimir N. Koshelev, Karine G. Aleksanyan (✉), David R. Aleksanyan, Karolina R. Glicheva
Department of Organic Chemistry and Petroleum Chemistry, Gubkin State University of Oil and Gas (National Research University), Leninskiy ave., 65, bld. 1, Moscow, 119991, Russia
E-mail: koshelev.v@gubkin.ru, alkarine@mail.ru (✉), david_alex92@mail.ru, caroline1995@mail.ru

Boris P. Tonkonogov, Anastasia Yu. Kilyakova
Department of Chemistry and Technology of Lubricants and Chemmotology, Gubkin State University of Oil and Gas (National Research University), Leninsky ave., 65, bld. 1, Moscow, 119991, Russia
E-mail: tonkonogov.b@gubkin.ru, anakil@yandex.ru

Eldar M. Movsumzade
Department of General and Analytical Chemistry. Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov str., 1, Ufa, 450062, Republic of Bashkortostan, Russia
E-mail: Eldarimm@yahoo.com

STUDY OF EFFECT OF DIFFERENT ORIGIN PIGMENTS ON FRICTIONAL PROPERTIES OF POLYUREA GREASES

In connection with development of techniques and technologies and unification and substitution the most important task for Russia is to solve the problem of development and introduction of modern high-quality domestic greases. The most suitable in this respect is greases with the urea derivatives thickener — organic compounds containing in molecules one or more urea (urea, wreath) groups. In recent years, the production of these lubricants attracts increased attention of specialists, because they have unique exploitation characteristics: the combination of high-hydrolytic and chemical resistance, operability in a wide temperature range, thermo-strengthening lack, retention its properties at high speeds and specific loads, in contact with adverse environments, etc. We received greases based on poly urea with the addition of pigment. The synthesized pigments have different structure and belong to different classes of compounds. We conducted a search for the most optimal structures and concentrations of pigments which are included in the poly urea grease.

Key words: poly urea, poly urea thickeners, diisocyanates, pigments

ВВЕДЕНИЕ

Полимоочевинные смазки считаются перспективными смазочными материалами для использования в современной технике в качестве многофункциональных и универсальных смазок. Кроме этого, полимоочевинные смазки отличаются заметно повышенным ресурсом работы в подшипниках качения в сравнении с многоцелевыми смазками, сваренными на мыльных загустителях. Использование полимоочевинных смазок часто выгоднее применения обычных многоцелевых — эффект достигается путем увеличения периодов до смены смазок, уменьшения простоев оборудования и увеличения его ресурса. Например, испытания подшипника по методу 6305 Grease Test Ring

(при осевой нагрузке 98Н и частоте вращения 10000 мин⁻¹) показали, что продолжительность работы с полимоочевинной смазкой до поломки в десятки раз больше продолжительности работы с мыльными смазками на аналогичных дисперсионных средах. При этом полимоочевинные смазки даже на нефтяных маслах превосходят литиевые смазки на синтетических и полусинтетических основах [1].

По данным NLGI, полимоочевинные смазки в настоящее время составляют около 4% от общего мирового производства, в то время как в Северной Америке этот показатель приблизился к 6%. Самыми популярными они являются в Японии, где составляют около 25% производства, и их доля непрерывно растет. В этой стране они уже вытесняют и литиевые, и комплексные литиевые

смазки [2]. В России же использование полимочевинных смазок отечественного производства с трудом приближается к 1% [3].

Известно, что пластичные смазки, содержащие в качестве загустителя полимочевину, обладают хорошей антиокислительной и механической стабильностью, устойчивостью к воде, к химически агрессивным средам, сохраняют смазывающие свойства при длительной работе при температурах от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4].

Долговечность полимочевинных смазок в сравнении с мыльными обуславливается их беззольностью, тогда как в мыльных смазках металл, присутствующий в загустителе, может катализировать процессы окисления и тем самым уменьшать срок жизни смазки при высоких температурах. Причина хорошей работоспособности полимочевинных смазок при высоких температурах может объясняться свойством полимочевины упрочняться с увеличением температуры, тогда как мыльная основа смазки, как правило, с ростом температуры размягчается. Это уникальное свойство может увеличить срок жизни подшипника.

Еще одним важным преимуществом над мыльными смазками является тот факт, что в молекулярной структуре полимочевинных смазок преобладают водородные связи, в то время как в мыльных смазках образование связей обусловлено более слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это обеспечивает полимочевинным смазкам лучшую стабильность структуры при повышенных температурах.

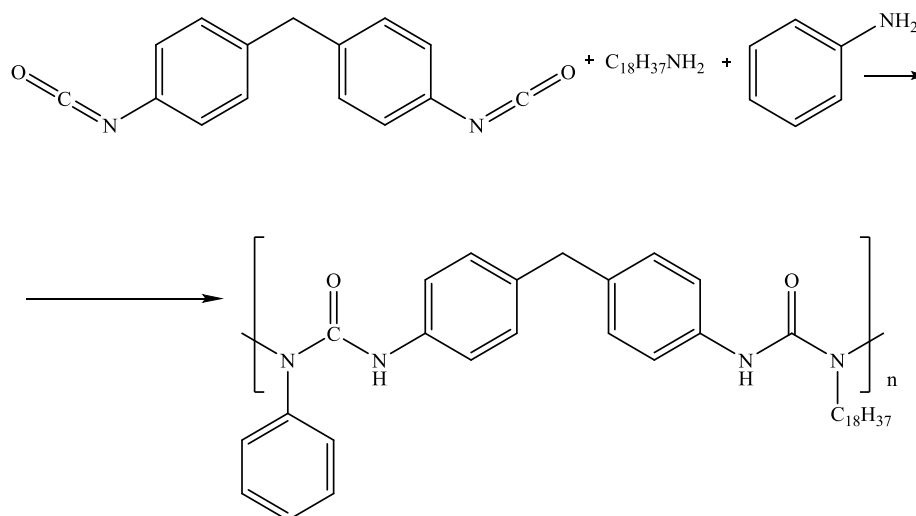
Однако без добавок (присадок и наполнителей) полимочевинные смазки обладают недостаточно высоким уровнем антифрикционных свойств.

Как известно [5], использование некоторых сочетаний органических загустителей позволяет улучшить отдельные характеристики смазок, обеспечивая требования, предъявляемые к их применению.

В данной работе для улучшения противозадирных и противоизносных свойств были изучены соединения на основе водонерастворимых пигментов. Пигменты добавлялись в процессе варки смазки вместе с загустителем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основе технологии приготовления полимочевинных смазок лежит следующая реакция:



Приготовление смазок состоит из нескольких стадий: растворение полиизоцианата в дисперсионной среде при $80\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном перемешивании в течение 10-15 мин, приготовление раствора аминов в масле при аналогичных условиях, проведение реакции полимеризации путем добавления раствора полиизоцианата в реакционную среду с аминами. Стабилизация структуры смазки осуществлялась в результате нагрева среды до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживании при этой температуре в течение 15-20 мин при постоянном перемешивании. Перегрев смазки выше температуры

$150\text{ }^{\circ}\text{C}$ недопустим, т.к. при этом происходит разрушение структуры смазки. Дальнейшее охлаждение смазки происходило в тонком слое на протвине. Слой смазки при этом не должен превышать 5 мм. Охлаждение смазки происходило в течение 3-5 ч. Для повышения равномерности распределения загустителя в масле, коллоидной и механической стабильности, проводилась механическая обработка на ручном гомогенизаторе типа «мясорубки».

Механическое диспергирование твердого компонента загустителя реализовано с помощью специального оборудования – мельницы. Термо-

механическое диспергирование осуществлено при одновременном термическом и механическом воздействии, приводящем к растворению компонентов загустителя с образованием коллоидного раствора, на установке, которая состоит из электрического нагревателя, фарфорового стакана, перемешивающего устройства и термометра. Термическое воздействие определяется скоростью нагрева, температурой предельного нагрева смеси и временем выдерживания при данной температуре. Скорость нагрева поддерживается постоянной. Механическое воздействие – постоянное перемешивание смеси компонентов электромеханической мешалкой, оборудованной лопастями для перемешивания по всему объему в фарфоровом стакане, от начала нагрева до конца выдерживания. Термическое и механическое воздействие в совокупности определяют временем выдерживания смеси при предельной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе данных, полученных авторами ранее, можно сделать вывод, что чем больше концентрация загустителя, тем выше прочность и способность смазки удерживать масло. Кроме этого увеличивается температура каплепадения и повышается водостойкость образцов смазок. Но применение большего количества загустителя влечет за собой увеличение себестоимости продукта. Концентрация загустителя была выбрана 20 % масс.

В качестве дисперсионной среды было выбрано масло С-9. Структурный каркас смазок, полученных загущением нефтяных масел димочевинной, состоит из тонких переплетенных волокон. С увеличением в масле содержания полициклических углеводов создаются короткие волокна загустителя с небольшим отношением длины к диаметру, что и обуславливает ухудшение загущающей способности димочевины [2].

Необходимо отметить, что противозадирные и противоизносные свойства димочевинных смазок улучшаются с увеличением содержания в их дисперсионной среде полициклических ароматических углеводов (до 1% масс.). Однако, для всех приготовленных образцов полимочевинных смазок показатели диаметра пятна износа, критической нагрузки и нагрузки сваривания находятся на достаточно низком для антифрикционных смазок уровне (диаметр пятна износа более 0,8 мм, критическая нагрузка менее 74 кгс, нагрузка сваривания менее 141 кгс). В данной работе мы решили улучшить трибологические свойства смазок путем добавления различных пигментов в состав загустителя. На рисунке представле-

ны фото полученных смазок с использованием различных красителей.

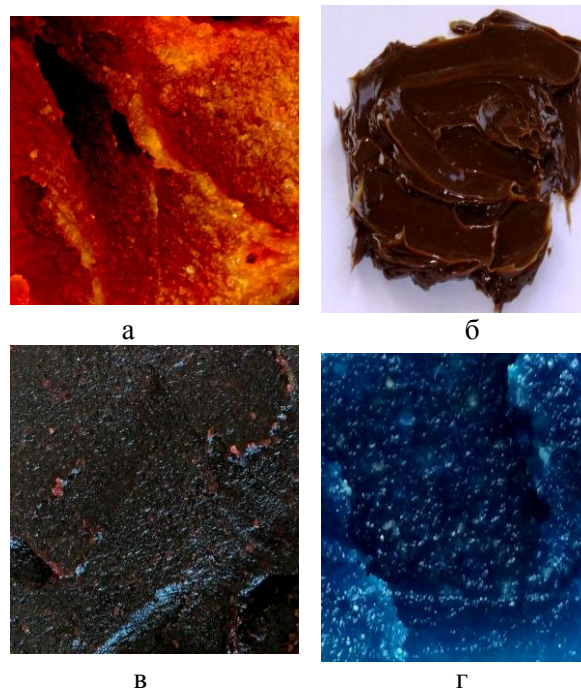
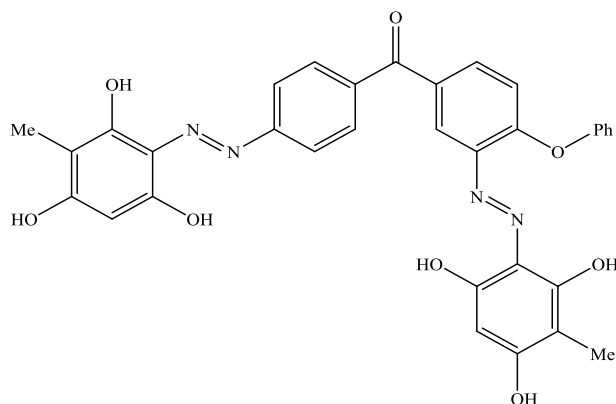


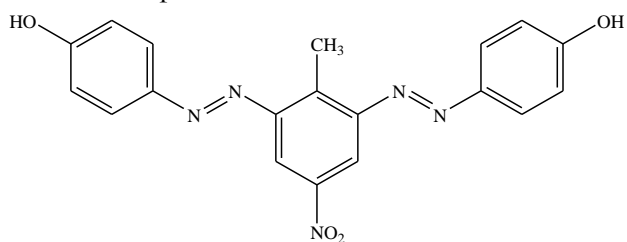
Рис. Полимочевинные смазки с различными пигментами:
а – желтая, б – коричневая, в – красная, г – синяя
Fig. Poly urea lubricants with different pigments: a – yellow,
б – brown, в – red, г – blue

Водонерастворимый краситель, на основе которого была получена желтая смазка, был получен реакцией азосочетания 3,4-диамино-4-феноксифенона и метилфлороглуцина. Метилфлороглуцин является продуктом химической модификации тринитротолуола (ТНТ). Его химическая модификация – это поиск нового пути утилизации скопившегося тротила с истекшими сроками годности. До недавнего времени тротил утилизировали только взрыванием, тем самым наносили значительный урон экологии.



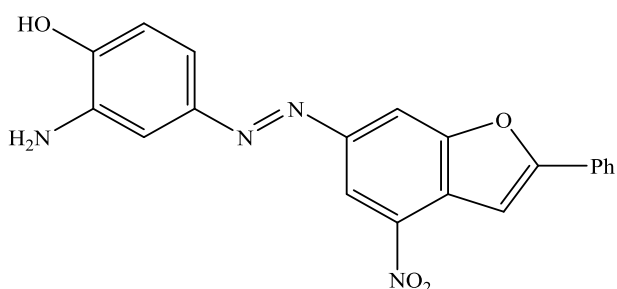
(4-фенокси-3-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)диазо)(4-(2,4,6,тригидрокси-3-метилфенил)диазо)фенил)метанон
(4-phenoxy-3-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl) diazo)(4-(2,4,6, trihydroxy-3-methylphenyl) diazo)phenyl) methanone

Коричневый пигмент был получен реакцией диазосочетания *o,o'*-диамино-*n*-нитротолуола, который является еще одним из продуктов химической модификации ТНТ.



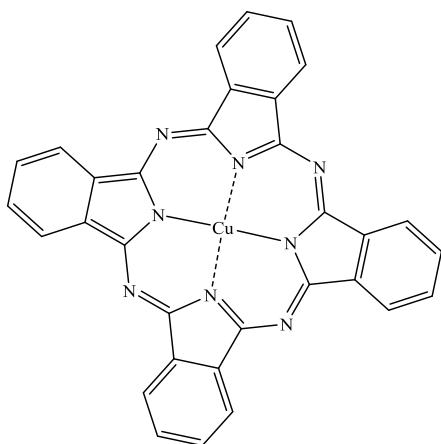
2,6-бис-((4-гидроксифенил)диазо)-4-нитротолуол
2,6-bis-((4-hydroxyphenyl) diazo)-4-nitrotoluene

Пигмент красный синтезирован на основе химически модифицированного тринитротолуола.



6-(3-амино-4-гидроксифенил)диазо-4-нитро-2-фенил-бензофуран
6-(3-amino-4-hydroxyphenyl) diazo-4-nitro-2-phenyl-benzofuran

Выбор синтеза четвертого пигмента, голубого фталоцианинового, был не случайным. Высокая химическая стойкость его обусловлена химическим строением. Молекулы фталоцианиновых пигментов состоят из четырех остатков изоиндола, которые образуют замкнутое 16-членное кольцо. Расположенный в центре молекулы атом меди, связанный ковалентными и координационными связями с атомами азота, оказывает стабилизирующее действие на всю молекулу:



Пигмент голубой фталоцианиновый
Blue phthalocyanine pigment

Эксплуатационные свойства смазок с пигментами представлены в табл.1.

Таблица 1

Эксплуатационные свойства полимочевинных смазок
Table 1. Running ability of poly urea lubricants

Показатель	Без пигмента	Красная	Синяя	Коричневая	Желтая
Коллоидная стабильность, % масс.	3,80	0,82	2,15	1,50	0,37
Пенетрация, мм [5]	205	162	198	196	196
Температура каплепадения, °С	220	214	220	220	220
Диаметр пятна износа, мм	0,70	0,68	0,71	0,70	1,00
Критическая нагрузка, кгс	75	84	84	80	80
Нагрузка сваривания, кгс	141	188	531	141	335
Испаряемость при 150 °С за 1ч, % масс.	2,0	1,4	1,3	1,9	1,5
Предел прочности при 20 °С, Па	280	280	240	240	280
Себестоимость за 1 кг, руб.	350	358	358	360	365

Из табл.1 видно, что добавление пигментов в количестве 1%масс. улучшает показатели критической нагрузки, нагрузки сваривания и коллоидной стабильности, при этом не ухудшая температуру каплепадения.

В настоящее время пигментные смазки применяют главным образом в узлах трения авиационных и ракетных механизмов и в некоторых приборах. Они рекомендуются также в качестве несменяемой смазки в труднодоступных узлах трения, т.к. наличие яркого цвета позволит применять данный продукт в условиях плохой видимости и в узлах трения, где загрузка смазочного материала представляет собой трудоемкий процесс. Антифрикционные пигментные смазки, применяемые в авиационной технике, используются для смазывания подшипников колес («Сапфир» ВНИИ НП -261, НК-50), для узлов трения с повышенной нагрузкой (ВНИИ НП-254, ЦИАТИМ-203), для узлов трения с повышенной температурой (ЦИАТИМ-221). В основном, во всех этих смазках в качестве дисперсионной среды используют смесь синтетиче-

ских масел и мыльные загустители. Кроме того, в их состав вводят антиокислительные и антифрикционные присадки и наполнители. По сравнению с ними смазки на основе полимочевины с добавлением пигментов дешевле, т.к. в качестве дисперсионной среды в них применяется нефтяное масло и не вводятся дополнительно присадки и наполнители. Сравнительная оценка эксплуатационных свойств смазок представлена в табл.2.

Из табл. 2 видно, что по основным эксплуатационным свойствам смазки на основе ком-

плексного загустителя (полимочевина и пигменты) не уступают, а по высокотемпературным свойствам и коллоидной стабильности значительно превосходят мыльные смазки на синтетических основах. Поскольку в предлагаемые нами смазки не добавляются ни присадки, ни наполнители для улучшения каких-либо эксплуатационных свойств, а их основу составляет нефтяное масло, то, соответственно, их себестоимость ниже, чем у представленных аналогов.

Таблица 2

Сравнительная оценка эксплуатационных свойств смазок
Table 2. Comparative estimation of running ability of lubricants

	Для подшипников колес		Для узлов трения с повышенной нагрузкой		Для узлов трения с повышенной температурой	Полимочевина+ пигмент	
	Сапфир ТУ 38. 401341-81	НК-50 ГОСТ 5573-67	ВНИИ НП-286М ЭРА ТУ 38.101950	ЦИАТИМ-203 ГОСТ 8773-73	ЦИАТИМ-221 ГОСТ 9433-80	Синяя	Коричневая
Состав: жидкая основа загуститель добавки	Смесь синтети- ческих масел Стеарат кальция Антиокси- данты	Масло МС-20 Натриевое мыло Коллоидный графит	Синтети- ческое масло Стеарат лития Против зади- ра, коррозии, окисления	Трансфор- маторное масло Литиевое мыло Трифенилфос- фат	Синтетическое масло Стеарат ацетат кальция Антиоксиданты	Масло С-9 Полимочевинный комплекс	
Температура каплепадения, °С, не ниже	250	200	180	160	200	220	220
Предел прочности при 20 °С, Па (не менее)	240	240	220	240	280	240	240
Пенетрация при 25 °С, мм·10 ⁻¹ , в пределах	165-225	170-225	310-370	250-300	280-360	185	195
Коллоидная стабильность, % мас.	5	7	35	10	7	1,5	0,25
Испаряемость при 150 °С за 1 ч, % не более	2,0	2,4	2,6	2,0	2,4	1,3	1,9
Испытания на коррозию	Выдерживают, класс Ia						
Цвет	черно- зеленый	голубой	светло- желтый	коричневый	светло-желтый	коричневый	синий

ВЫВОДЫ

Для обеспечения промышленности России высокоэффективными смазками и повышения их

качества до конкурентоспособного уровня необходимо значительно обновить существующий ассортимент смазок. Полимочевинные смазки должны выйти на одну из лидирующих позиций и по

объему, и по товарному ассортименту. Варьирование определенными технологическими параметрами полимочевинных смазок (температура, соотношение компонентов) позволяет получить

продукты с заданными характеристиками – температурой каплепадения, механической стабильностью и оптимальным показателем цена-качество [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kemble A.** *Eurogrease*. 1998. P. 10-24.
2. **Kumar A., Humphreys S., Mallory B.** Robust Polyurea grease for wide range of Industrial applications. Presented on the 12th NLGI Lubricating grease conference on a theme Lubricating Greases Challenges Ahead. Hotel Cidade De Goa, January 28-30., 2010.
3. **Любинин И.А.** Состояние и перспективы производства пластичных смазок в России и за рубежом. *Наука и технология в промышленности*. 2011. № 3. С. 98-100
4. **Данилов А.М.** Пластичные смазки на полимочевинах. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ. 1995. 68 с.
5. **Ищук Ю.Л.** Технология пластичных смазок. Киев: Наук. Думка. 1996. 513 с.
6. **Любинин И.А., Железный И.В.** Состояние и перспективы производства высокоэффективных смазок в России и странах СНГ. *Трение и смазка в машинах и механизмах*. 2009. № 6. С. 39-44

REFERENCES

1. **Kemble A.** *Eurogrease*. 1998. P. 10-24.
2. **Kumar A., Humphreys S., Mallory B.** Robust Polyurea grease for wide range of Industrial applications. Presented on the 12th NLGI Lubricating grease conference on a theme Lubricating Greases Challenges Ahead. Hotel Cidade De Goa, January 28-30., 2010.
3. **Lyubinin I.A.** A state and prospects of production of plastic greasings in Russia and abroad. *Science and technology in the industry*. 2011. N 3. P. 98-100 (in Russian).
4. **Danilov A.M.** Plastic greasings on polyureas. M.: TSNIITENEFTEKHIM. 1995. 68 p. (in Russian)
5. **Ishchuk Yu.L.** Technology of plastic greases. Kiev: Naukova Dumka. 1996. 513 p. (in Russian).
6. **Lyubinin I.A., Zheleznyiy I.V.** State and prospects of production of highly effective greases in Russia and the CIS countries. *Friction and greasing in machines and mechanisms*. 2009. N 6. P. 39-44 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.04.2016

Принята к опубликованию 17.06.2016

Received 25.04.2016

Accepted 17.06.2016