

Наталія Луцишин

ПЕРФТОРПОЛІЕФІРИ І ЇХ ЕФЕКТИВНІСТЬ, В ПОРІВНЯННІ З ТЕРМОСТІЙКИМИ СИНТЕТИЧНИМИ РІДИНАМИ, ЯК ОСНОВА ДЛЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Вступ

Сучасні умови експлуатації висувають високі вимоги до конструкційних матеріалів: висока міцність, негорючість, теплостійкість, стійкість до корозії, тощо. Хімічна природа фторвуглеводнів відкриває широкі можливості для одержання таких властивостей. Фторорганічні сполуки володіють низкою властивостей, які роблять ці речовини незамінними конструкційними матеріалами. До їх переваг відносяться негорючість, пластичність маси і покриття, стійкість до високої температури і агресивних середовищ, вогнестійкість. Вищі фторвуглеводні сполуки з успіхом застосовуються в авіації і ракетній техніці як чепцеві і прокладочні матеріали [1, с.5; 2, с.8]

У даній роботі дано оцінку властивостям перфторполіефірів і рідких мастил на їх основі в порівнянні з органосилоксанами та іншими термотривкими мастилами. Перфторполіефіри – найбільш термостійкі синтетичні рідини, температура розпаду яких перевищує 450⁰С, вони не утворюють твердих залишків у результат термоокисних і термічних процесів. Ці рідини негорючі і хімічно інертні, а також стійкі до дії всіх звичайних розчинників. У статті [3, с.5] – приведені результати стендових випробувань мастил на вальцях при питомому навантаженні 1600 МПа при ударних режимах. Доведено, що перфторполіефіри і мастила на їх основі стабільні в зоні тертя при високих температурах.

Рідкі мастила на основі перфторполіефірів (ПФПЕ) різної хімічної природи, що переважають інші мастильні матеріали за протизносними властивостями, використовуються як дисперсійні середовища для створення пластичних композицій. Мастила можуть працювати при температурах до 200-300⁰ С. Критичне навантаження заїдання таких мастил набагато вище по відношенню до їх дисперсійного середовища [4, с.18]

Працездатність пластичного мастила в контакті з агресивними середовищами досягали введенням в його склад речовин (дисперсійного середовища і загусника), які хімічно інертні до кислот та лугів, і створенням

такого колоїдного мастила, яке не руйнується під дією цих реагентів. У роботі [11, с.10] показано, що фторорганічні сполуки і мастильні матеріали на їх основі мають високу хімічну інертність до дії концентрованих лугів і хромової, хлорної, хлорсульфонової, азотної та інших кислот. В якості загущуючого компоненту використовують силікагель, алкілгалогенгіоксиди силану, спирти-теломери, вищі спирти жирного ряду. В результаті були створені два мастила: ВНИИ НП-264 і ВНИИ НП-279 [11, с.10]. Мастила ВНИИ НП-264 і ВНИИ НП-279 знайшли застосування як антифрикційні і ущільнювальні матеріали для вальниць електромоторів, машин, які перекачують кислоти, кранів, вентилів і нарізних сполучень при роботі в агресивних середовищах в інтервалі $\pm 50^{\circ}\text{C}$ [12, с.100].

Пластичні мастила на основі перфторалкілінолефірів, одержаних фотоокисленням перфторолефінів при -30°C і загущених 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 – диметилктадецилбензили в суміші з NaNO_2 . При внесенні 1-3% комплексів в перфторполіалкілефірні мастила одержали продукти, які задовільняли специфікаціям МЛ-г-23827, МЛ-г-25013, МЛ-г-21164, МЛ-г-81322 [5, с.100].

Відомі пластичні мастила [8, с.10] на основі перфторполісіфірів (мол.мас 3000-13.000, випаровуваність при 204°C $\Delta m < 50\%$), які одержані із оксиду гексафторпропілену. Таке дисперсійне середовище загущують від 5 до 50 % порошком ПТФЕ з молекулярною масою 35.000-50.000. Мастила працездатні при температурах $t > 204^{\circ}\text{C}$, інертні до етилового спирту та інших агресивних середовищ. Застосовують 30-40 % мастила у вигляді дисперсії в дибром-, тетрафтор-, трихлор- та трифторетані. Мастило мало penetрацію до перемішування 276, після перемішування (60 ходів мішалки) 292, механічна стабільність за методом Shell Roll після 6 год. механічного впливу становило 325.

У статті [6, с.18] описані наукові розробки фторованих мастил для космосу, авіації та індустрії, і дана оцінка властивостей базових олій 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, загущених порошком політетрафторетилену (ПТФЕ) 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. Антикоровізійні 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 (ПАПЕ) дозволяють застосовувати їх для ракетних двигунів. Так, ПАПЕ 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°C 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 загущенням ПАПЕ порошком ПТФЕ з розміром частинок $d < 30 \mu\text{m}$, який має молекулярну масу 10.000-50.000. Технологія загущення, що передбачає використання ПТФЕ, дозволяє випускати пластичні мастила у вигляді 7,5% суспензії в 3-хлор- і 3-фторетані. 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 краплепадіння 138°C 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 гертя (1200 об./хв., 75°C) мастильні матеріали на основі ПАПЕ показали високі протизносні властивості. Мастильні матеріали на основі ПАПЕ мають низьку випаровуваність при 20°C , не впливають на звичайні еластомери і стійкі при ударі в присутності рідких окисників [7, с.5]

В якості синтетичних мастил з покращеною адсорбцією, антикорозійними властивостями і стійкістю до різних навантажень застосовують сполуки формули R_nZ , де n – 1-3, Z – залишок триазину, заміщення по NH_2 -групам, R – групи з молек. масою 200-15000 формул $\text{X}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$, CFYCO , $\text{X}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CFYCO}$ і $\text{X}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CFYCO}$, r – 3-150, m – 1-50, X – H, F, CF_3 , C_2F_5 , C_2F_7 , CF_3O , $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}$ і $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}$, Y – F, CF_3 і C_2F_5 , Z – радикал 2,4,6-триаміно-1,3,5-2,4-діаміно-6-феніл-1,3,5-2,4-діаміно-

6-[2'-метилімідазил-(I)] етил-симм-, 2,4-діаміно-6-[2'-унденцилімідазил-(I)]-етил-симм-триазину [18, с.12].

Фторовані та перфторовані вуглеводні, які служать основою для створення холодагентів чи робочих рідин теплових насосів з низькою одноруйноюю і кородуючою активністю. Наприклад авторами [19, с.115] виділена суміш 20-99 (60-99)% 1-хлоро-1,1,3,3,3-пентафторпропана I 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-1,2,2-трифторетана

Композиції (KM), які застосовуються в якості холодагентів, містять насичені фреони із груп 1,1,1,2-, 1,1,2,2-тетрафторетана і пентафторетана, а також гомополімерачи поліакрилів, де $n=3-20$, чи фторалкіл $C_{1-18(1-4)}$. Як сомомери використовуються перфторалкілакрилати формули $CN_2-CHCOO(CH_2)_xR_1$, де R_1 - перфторалкіл C_{1-20} , $x=1-4$. Кількість полімерних мастил в KM 10-50%. Наприклад KM містять в якості холодагенту 1,1,1,2-тетрафторетан, в якості мастила 0,6%-поліетилакрилата [21, с.15].

В якості мастильного матеріалу для компресорів холодильних машин, які працюють на холодагенти HFC-1349, патентуються сполуки формули $FC(C(OCF_2C(R)F)_nOX)_3$, де $X=CF_3, C_2F_5, CF_2OCF_3, R=F, CF_2Cl, CFC_2, CCl_3$, перфторалкіл, $n=1-50$, з молекул масою 1000-5000 і в'язкістю 0-200 сСт при 40^0 , індексом в'язкості ≥ 20 і змішуванням з холодагентом при температурах від 18 до 100^0 . 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 м'яючі присадки [24, с.10].

Суміші, які використовуються при одержанні печатних плат, а також в якості розчинників при обробці печатних плат чи холодагентів в охолоджуючих системах, містять (%) 51-56 перфтор-1,2-диметишиклобутану (I), 1-3 метанола (II) і 37-47 1,1-дихлор-1-фторетана (III) чи 29-39 I, 0,7-1,7 II, 60-70 1,1-дихлор-2,2,2-трифторетана, можливо містить як домішки ≤ 5 1,2-дихлор-1,2,2-трифторетана [22, с.5].

Відоме [23, 19с] Фтороване мастило на основі ПТФЕ, перфторалкілполіефіра (ПФАПЕ), і метод її отримання полімеризацією тетрафторетилену (I) в розчині ПФАПЕ і ПТФЕ в співвідношенні від 50:50 до 90:10. Фторовмісні мастила характеризуються доброю однорідністю, мастильною здатністю і стабільністю при зберіганні [23, с.19].

Серед фторованих мастильних матеріалів виділяють групу високотемпературних, які працюють при температурах, вищих за 350⁰С, авторами [9, с.15] виділена група перфторполієфірів, яка складається із перфторованого ефіру (ФЕ) з домішками 0,5-2 % інгібітора корозії – замщеного фосфіну формули C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nR', де n – ціле число від 5 до 50, R' – перфторалкільна група C₂-C₃ і працює за температур від -73 до +371⁰С.

Високотемпературне мастило, що стійке до 260-316⁰С, яке забезпечує тривалий ресурс роботи високошвидкісних вальниць, 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. [10, с 120].

Перфторполієфірні рідини можуть використовуватися в умовах еластогідродинамічного режиму тертя Для оцінки їх граничних мастильних властивостей була використана чогирикульова машина тертя. Експериментальні дані досліджень на ЧКМТ при кімнатній температурі і навантаженні 400Н і швидкості обертання верхньої кульки 1200 об /хв зведені в табл. 1 [13, с.85].

Таблиця 1
Мастильні властивості перфторполієфірів [13, с 85]

Показники	ПЕФ (фракції 374- 554 ⁰ С при 1 мм рт.ст)	ПЕФ (фракції >550 при 1 мм рт.ст)	Мінеральна олива
Кінематична в'язкість при 20 ⁰ С, сСт	250	1500	350
Статичний (динамічний) коефіцієнт тертя	0,32 (0,32)	0,27 (0,27)	0,13 (0,12)
Протизношувальні властивості на ЧКМТ – діаметр плями зносу (сталь по сталі)			
за 2 год.	0,86	1,28	1,10
за 4 год.	0,93	1,32	1,26

Перфторполіефірні рідини практично інертні при високих температурах [14, с.95]. Вони інертні і до агресивних середовищ, таких як органічні і неорганічні основи, кислоти, галогени і окисники. Вони сумісні з ракетними паливами і окисниками, гідрокарбонатними паливами, несиметричним диметилгідразином, диетилтриаміном, пероксидом водню, азотною кислотою і рідким киснем. Стійкість до окисників (особливо киснем) є найбільш важливою властивістю перфторполіефірних рідин. Вони використовуються в системах рідкого кисню, кисню при високій температурі спалаху, а також для визначення критичних умов дії перфторполіефірних рідин в кисневих установках.

Єдиними реагентами, які викликають розклад кислот при 100^oC, є кислоти Люїса, а також трихлористий алюміній і п'ятихлориста сурма [15, с.85]. Перфторполіефірні рідини не робляться гущішими при використанні звичайних загущувачів, але можуть утворювати пластичні мастила з 10 до 20% високотемпературними фторвуглеводними теломерами. Такі мастила поєднують хороші мастильні властивості з широким температурним інтервалом використання з пониженою розчинністю [16, с.15].

Важливою властивістю перфторполіефірів в інертному середовищі [17, с.5] є їх термічна стабільність у порівнянні з перфторвуглеводневими полімерами. Коефіцієнт втрати маси в нейтральному середовищі і в кисні високої молекулярної маси приводиться в табл. 2

Таблиця 2

Коефіцієнт розкладу перфторполіефірів фракції 150-230^oC в інертній і повітряній атмосферах при ізотермічному термогравіметричному аналізі [13, с 85]

Температура, °C	Втрата маси в %	
	Повітряна атмосфера	Інертна атмосфера
310	0,005	-
320	0,006	-
330	0,01	-
340	0,018	0,002
350	0,035	0,006
360	0,069	0,014
370	0,115	0,030
380	-	0,070
390	-	0,145

Поріг термічної стабільності – температура, при якій коефіцієнт втрати маси досягає величини $1 \text{ і } 2 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$, – для перфторполіефірів сильно залежить від хімічної стабільності кінцевих груп і від молекулярної ваги олігомерів. Для рідких перфторполіефірів фракції $>550^{\circ}\text{C}$ ця величина в нейтральній атмосфері дорівнювала 380°C . Механізм розкладу перфторполіефірних рідин представляє собою вільно-радикальний механізм. В кисневій атмосфері основним продуктом є COF_2 . Фізичні властивості нерозкладеної частини залишаються практично незмінними [17, с.15]. Газоподібні продукти розпаду токсичні і корозійно-активні в присутності вологи.

Інертність перфторполіефірів при температурах, які перевищують 300°C , сильно змінюються в присутності деяких металів. Деякі сплави Al і Ti викликають розклад рідини при 250°C . Сумісність ПЕФ з металами вимірювалась за допомогою мікро-окислювального аналізу (табл. 3).

Таблиця 3

Мікро-окислювальне корозійне дослідження при температурі 600°C за 24 год.

Зразок – перфторполіефір фракції $>550^{\circ}\text{C}$ (в'язкість при 20°C – 278 сСт)

Метал	$\frac{\Delta W}{W} \%$ рідина	$\frac{\Delta \eta_{\text{в.н.}}}{\eta}$ при 20°C	$\frac{\Delta W}{S}$ (мг/см ²)	
			до поліровки	після поліровки
Олива без металу	0,94	0	-	-
Алюміній	0,82	0	0	-0,04
Титан	0,86	-0,5	+0,35	+0,3
Ti сплав (Al-V)	0,9	0	+0,11	-0,05
Ti сплав (Al-V)	1,27	0	+0,22	-0,02
Нержавіюча сталь	1,3	0	+0,1	+0,1

Висока ланцюгова гнучкість перфторполіефірів, обумовлена ефірними зв'язками, забезпечує великий температурний діапазон рідкого стану з хорошими показниками в'язкості. Велика кількість фізично рівноцінних конформацій в перфторполіефірних рідинах гальмує кристалізацію при дуже низькій температурі. Єдине фізичне перетворення при низькій температурі – це склування, яке для олігомерів і полімерів низької молекулярної маси залежить від довжини ланцюга.

Експериментальна частина

При дослідженні основних закономірностей тертя, зношування полімерних матеріалів, оцінки мастильної здатності рідин застосовуються машини тертя [18, с.75]. Необхідно врахувати, що прилади різнягся за параметрами PV, геометрією контакту, коефіцієнтом перекриття і наявністю чи відсутністю мастильного середовища. Дослідження антифрикційних властивостей мастил проведені на модифікованій чотирикульовій машині тертя ХТІ-72М типу ЧКМТ з використанням методики оцінки навантажності, стійкості до заїдання і антізноних властивостей згідно ГОСТ 9490-85.

Робочі тіла - підшипникові кульки діаметром $12,7 \pm 0,02$ мм із сталі ШХ-15 (HRC 60-62). Стійкість до заїдання (вантажність) мастил визначали через критичну навантагу, яку визначали за різким збільшенням моменту тертя, що відбивалося на стрічці потенціометра ЕПП-09 або КСН-4 та на кривій залежності діаметра плями зносу від нормального навантаження. При цьому навантаження на кулі збільшували ступінчато через 100-200 Н (добилиз заїдання-через 20-50 Н); час досліду на одному ступені становив 60 с (кількість обертів верхньої кулі 1152±12 за хвилину (частота обертання $19,2 \pm 0,2$ с⁻¹), лінійна швидкість 0,07 м/с.

Температура мастила при дослідах протизадирних властивостей не перевищувала 90⁰С. Наявність вимірювального приладу двокоординатного потенціометра дозволяла одержати термотрибограму.

Протизносні властивості мастил визначали за діаметром плями зносу на нижніх кулях за 4 год випробувань при кількості обертів верхньої кулі 1472 ± 12 за хвилину (частота обертання $24,5 \pm 0,2$ с⁻¹); лінійній швидкості 0,09 м/с. нормальному навантаженні на одну нижню кулю 82 Н і температурі мастила не більше 45⁰

Результати та обговорення

У результаті досліджень було з'ясовано поведінку мастильних матеріалів, в тому числі перфторполіетерних рідин, за протизношувальними властивостями.

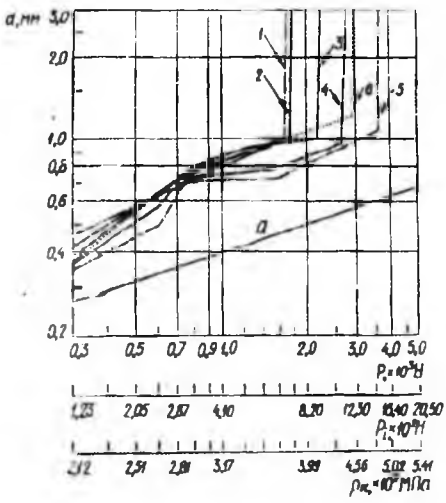
В якості досліджуваних матеріалів нами було використано ПЕФ різних фракцій і мастила на основі ПЕФ-180 – ВНИИ НП-280 та для порівняння

гліцерин, фторхлорвуглеводневу оливу №8, Д-3000 та рицинову оливу та полорганосилоксани.

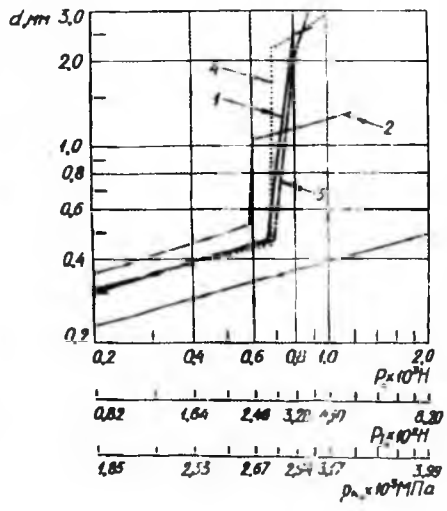
Таблиця 4

Порівняльні властивості перфторполіефірів і термостійких синтетичних рідин

Матеріал	Протизадирні властивості	Протизношувальні властивості	
	Критичне навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту p_c , Н	Середній діаметр плями зносу, мм	Гідродинамічний ефект у кінці тертя $Sn (10^{14}), м^2$
Перфторполіефіри			
ПЕФ-70/60	677	0,58	0,12
ПЕФ-130/50	718	0,60	0,41
ПЕФ-130/110	902	0,48	0,43
ПЕФ-180	1107	0,54	0,72
ПЕФ-240	1476	0,53	2,90
Синтетичні оливи:			
Фторхлорвуглеводнева №8	246	0,73	-
Поліметилдихлорфеніл	316	0,84	2,9
Силоксанова ХС-2-1			
Поліметилтрифторпропіл-силоксанова ФС-58	281	0,51	21,4
Полідиметлсилоксанова олива ПМС-500	-	0,71	-
Полідіетилсилоксанова ПЕС-С-1	-	2,0	-
Поліметилфенілсилоксанова кополімер-5	-	3,2	-
Поліметилдихлорфеніл			
Поліметилдихлорфеніл	316	0,84	2,9
Силоксанова ХС-2-1			
Поліметилтрифторпропіл-силоксанова ФС-58	281	0,51	21,4



(a)



(б)

Рис 1 Залежність діаметра плями зносу від навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту (p_c) при машинні перфторполіефірами (а) і гермотривкими оливами (б):

(а) 1 – ПЕФ-70/60; 2 – ПЕФ-130/50; 3 – ПЕФ- 130/110, 4 – ПЕФ-180; 5 – ПЕФ-240, 6 – ВНИИ НП-282, (б) 1 – Гліцерин (ч.д.а); 2 – фторхлорвуглеводнева олива №8; 3 – Д-3000, 4 – рицинова олива;

а – лінія пружної деформації за Герцем; p – осьове навантаження на 3 кульки, p_c – початковий тиск у місці контакту

Результати випробувань олиव приведені на рис 1 і 2 та в табл.4 Як видно з рис.1 і табл.4, перфторполіефіри переважають за навантажувальною здатністю фторхлорвуглеводневу і рицинову оливи, Д-3000, гліцерин близької в'язкості. Лише при навантаженнях $p \geq 1650$ Н і вище проходить різке зношування металевих кульок при машинні ПЕФ і діаметр плями зносу складає $d \geq 1$ мм, в той же час при машинні синтетичними оливами кульки зношуються при значно нижчих навантаженнях, а саме $p \leq 700$ Н і $d \geq 0,5$ мм Проте перфторполіефіри певною мірою програють їм за протизношувальними властивостями при підвищених навантаженнях ($p > 400$ Н). Перфторполіефіри

за навантажувальною здатністю і протизношувальними властивостями при $p < 300$ Н порівняні з низькомодульним калієвим рідким склом близької в'язкості.

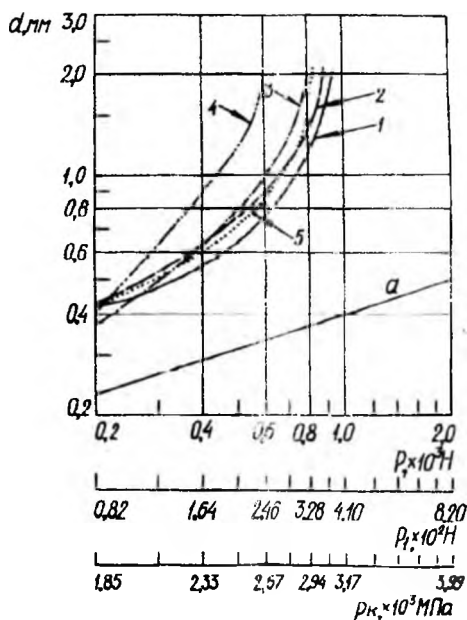


Рис. 2 Залежність діаметра плями зносу (d) від осьового навантаження (p), навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту (p_1) і середнього початкового тиску в місці контакту (p_k) для поліорганосилоксанів: 1 – полідиметилсилоксан ПМС-500; 2 – полідиметилсилоксан ПМС-200; 3 – полідиетилсилоксан ПМС-С-1; 4 – поліметилфенілсилоксан ПФМС-4; 5 – поліметилфенілсилоксан кополімер-5

a – лінія пружної деформації за Герцем, p – осьове навантаження на 3 кульки; p_k – початковий тиск у місці контакту

На рис.2 приведені результати дослідження термотривких синтетичних олив поліорганосилоксанів. Як видно з рис.2 і табл.4, зношування сталевих кульок при мащенні полідиметилсилоксанами, полідиетилсилоксанами та поліметилфенілсилоксанами наближене до зношування без мащення, тобто сухого тертя. І лише введення в структуру поліорганосилоксана фтору або хлору приводить до характерної залежності і виявленню критичного навантаження заїданню

Висновки

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.

1. Саймонс Дж. Фтор и его применения. - М.: Издат-ство иностр Литературы - 1953. - С.5.
2. Чегодаев Д.Д. Фторопласты. - М.: Госхимздат. 1960. - С.8.
3. Никаноров Р.И., Островская Т.К.,Климов К.И.// Химия и технология топлив и масел - 1977, №8. С.31-33
4. Кобзова Р.И., Выбойченко Е.И., Михеев В.А. Противоизносные и противозадирные свойства смазок на основе политетрафторетилена // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. Реф сб.,1978. С.16-17.
5. Messia Joserh. Rustinhibited nonreactive perfluorinated polymer greases // «lubric. End», 1973. - № 10 - P.449-453.
6. Shekman J.T. development of feorinated greases for aerospace, military and industrial application// «NLCI Spokesman», 1970 - №7.- P 252-259
7. Messia Fosern. Perfluorinated lubricants for liuidfueled rocket motor systems// «Lubricat Engug » 1967 -23.- №11 - P 459-463.
8. Lubricant composition/ Пат США С10М 3/24 №4043926/ С Snyder, С/ Tomborski - Заявлено 30.04.76. Оpubліковано 23.08.77.
9. Perfluoropolyether greases thickened with metal - free phthalocyanine/ Dreher John - № 3432432. Заявлено 10.02.67. Оpubліковано 11.03.69.
- 10 - Опарина Е.М. и др //Теория смазочного дествия и новые материалы. Изд АН СССР - 1965, С. 134.
11. Sianessi D., Fontanelli R. Makromol Chem - P. 115.- 1967.

- 12 – Crease composition/ Skenain John Tevlin.- №3505229. Заявлено 5. 12.67. Опубліковано 7.04.70.
13. Perfluoropolyethers: their physical properties and behaviour at high and low temperatures /D/ Sianesi, V.Zamboni, R Fontanelli, M Binaghi//Wear.–1971. №18.– P.85.
15. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. М.: Госхимздат.– 1961.– С. 134.
15. Bundesanstalt fur Materialprufung Berlin – Abteilung 4
- 16 Madorsky S. Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience New York - 1964 – P. 134.
17. Gumprecht W.H. 4th Intern. Fluorine Symp. Estes Park 1967 P. 134
18. Synthetic lubricant: Пат 5034525 США, МКИ С 10 М 105/70/Decura Takatern - №245728; Заявл 19.9.88; Опубл 23.7.91 НКИ 544/196.
19. Холодагенти і робочі рідини для теплових насосів: Заявка 2308889 Японія МКИ⁵ С09 К 5/00/Омуре Юкио, Касиваги Хироси - №1-132474; Заявл 24.5.89., опубл. 21.12.90.// Коккай гокке кохо Сер 3(3). 1990. 140 с.789-792. Яп.
20. Nichtspreitende Schmiermittel: Пат. 295657 ГДР, МКИ⁵ С10 М 131/10, С10 Т 30/06/ Lehms Indeburg, Kadea; Reinfried, Hamann Horst, Buchoid Klaus, Weinholdt Michael; Chemiewerk Nunchritz.- №2937891; Заявл.22.08.86; Опубл 7.11.91
21. Kaitamaschinenole fur moderne Kaltmittel /Strofer Woldgang, Synela Vladislav// Mineraloitedinik - 1991 - 36, №10 с.1-29
22. Azeotropic compositions of perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane with methanol and 1,1-dichloro-1-fluoroethane or dichlorotrifluoroethane: Пат. 5026497 США МКИ⁵ С 11 В 2/30, С 11 В 2/50/ Merchant Abid N., E.I Du Pont de Nemours and Co. – №491576; Заявл. 12.3.90, 25.7.91, НКИ 252/171.
23. Fluorine-containing grease and its preparation Пат. 4985161 США, МКИ⁵ С10 М 107/38/ Tohzuka Takashi, Kataoka Yoshiaki, Ishikawa Sueyoshi, Dakin Ind.Ltd –№525303; Заявл. 17.05.90; Опубл. 15.01.91; Приор. 6.5.88, №63-110979 (Японія); НКИ 252/54, 252/58
24. Use of chlorofluoropolyethers as lubricants for refrigerants: Пат. 4931199 США, МКИ⁵ С 10 М 105/54, С 10 М 108/38/ Bierschank T.R., Juhk T.J., Lagow R.J., Kawa H.: Evfluet Research Corp. №355771; Заявл.23.05.89, Опубл. 05.06.90; НКИ 252/68
25. Синтетичне мастило з антикорозійними властивостями: Заявка 2-49097 Японія, МКИ⁵ С10 М 107/38, С 10 М 107/42/ Идекура Такатеру, Марува

бурсант к.к.– №69-201749; Заявл. 11.08.88; Опубл. 19.02.90// *Коксифікаційне машинобудування*. Сер. 3(3).– 1990.–24.–с.845-854.–Яп.

Lutsyshin N. Perfluoropolyether and their efficiency, in matching with thermostability by synthetic liquids, as a basis for lubricant materials. The review has been devoted to liquid and plastic lubricant materials on a basis of perfluoropolyether with a different chemical structure in comparison with another plastic lubricant oils for rocket engines of space vehicles, for aggressive environments, and high-temperature lubricant oils. Tabl.4, Fig.2, Litr.25.