

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, В.І. Кириченко², Л.М. Кириченко²

Структура та антифрикційні властивості присадок на основі лігандів комплексних сполук купруму (II)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Синтезовані комплексні сполуки міді на основі бензолних і гетероциклічних лігандів. За результатами випробувань на чотирикульовій машині тертя в умовах граничних навантажень показано, що мідні комплекси з гетероциклічними лігандами переважають за протизадирними властивостями мідні комплекси з бензолними лігандами, при цьому зв'язок купруму з киснем та нітрогеном одночасно набагато ефективніший, ніж з кожним першим окремо.

Ключові слова: ліганд, комплексні сполуки, гліцерин, полігліколь, компресорна олива, пластичне мастило, тертя, зношування, навантаження заїдання, знос.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, V.I. Kyrychenko², L.M. Kyrychenko²

Structure and Antifriction Properties of Additives based on Ligands of Complex Compounds of Copper (II)

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²Khmelnitsky National University,
11, Instytut'ska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

Complex compounds of copper based on benzene and heterocycle ligands were synthesized. By results of tests on four-bullet friction machine in conditions limit loads has been shown that copper complexes with heterocycle ligands dominate copper complexes with benzene ligands by anti-welding properties, herewith bond of copper with oxygen and nitrogen simultaneously much more effective than with each element separately.

Key words: ligand, complex compounds, glycerine, polyglycols, compressor oil, greases, friction, wear, load binding, wear.

Стаття поступила до редакції 14.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Значний вплив на трибохімічні процеси в контакті пар метал – метал і метал – полімерний композит при наявності на їх поверхнях мінеральних олив, синтетичних рідин та пластичних мастил, чинять протизношувальні та протизадирні присадки – хемічні сполуки, які містять у своїй структурі хемічно-активні атоми N, P, Cl, S, O [1-6]. В умовах граничного тертя дія присадок у значній мірі залежить від їх поверхневої активності, яка характеризується двома основними факторами: фізичною і хемічною адсорбцією

присадок на межі розділу фаз і хемічної активності молекул адсорбента (присадок) у приповерхневому шарі по відношенню до матеріалів пар тертя. Хемічна активність (або трибохімореакційна здатність) присадки визначає характер утворених у перебігу тертя та зношування хемічно-модифікованих поверхневих шарів, структура і енергетика яких має вирішальний вплив на антифрикційні властивості мастил [7].

Ефективність дії присадок залежить від співвідношення вказаних факторів, яке визначається, з одного боку, хемічною будовою і складом присадок, а, з другого боку, умовами тертя та триболо-

гічними параметрами. Саме тому актуальними питаннями фізико-хімічної монології є:

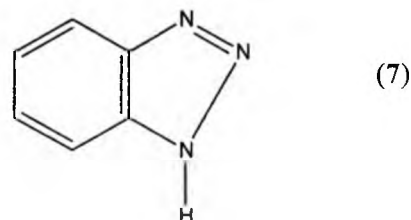
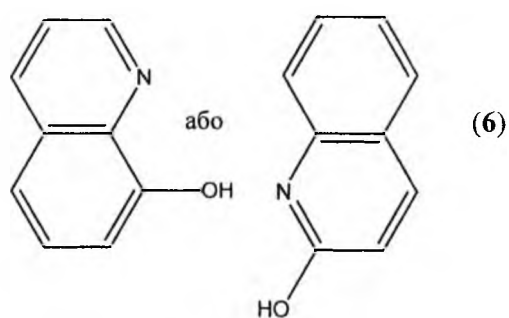
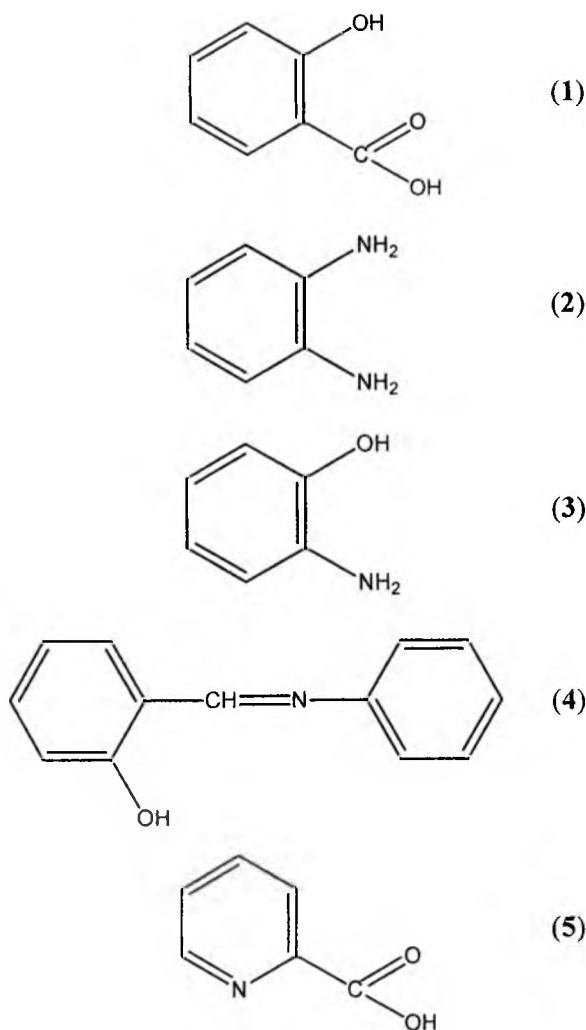
- пошук економічно доступних і, одночасно, хімічно-активних присадок універсальної дії, наприклад, комплексних сполук міді, нікелю, кобальту, які покращують антифрикційні властивості мастил;
- вивчення впливу структури і складу лігандів органічного походження на ефективність комплексних сполук як присадок до мастильних матеріалів пари сталь – сталь і сталь – полімерний композит [7, 8, 46, 47].

I. Експериментальна частина

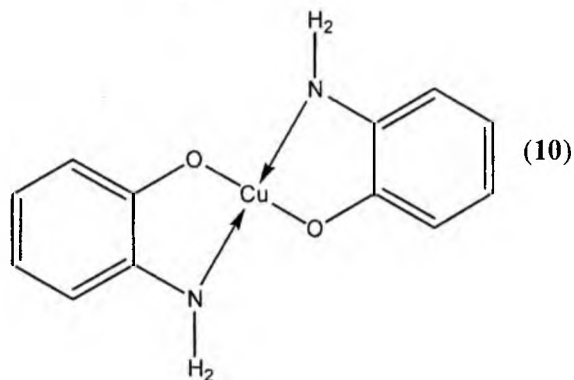
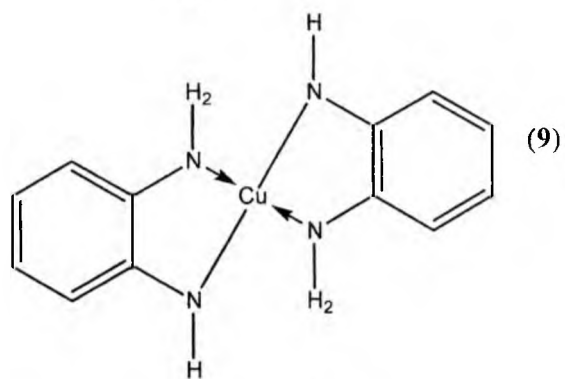
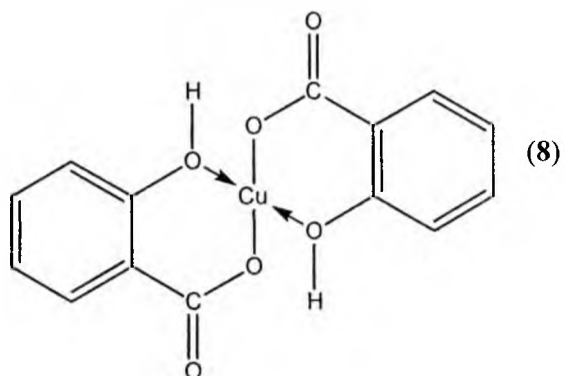
1.1. Досліджені ліганди двох груп, що відрізняються своєю будовою:

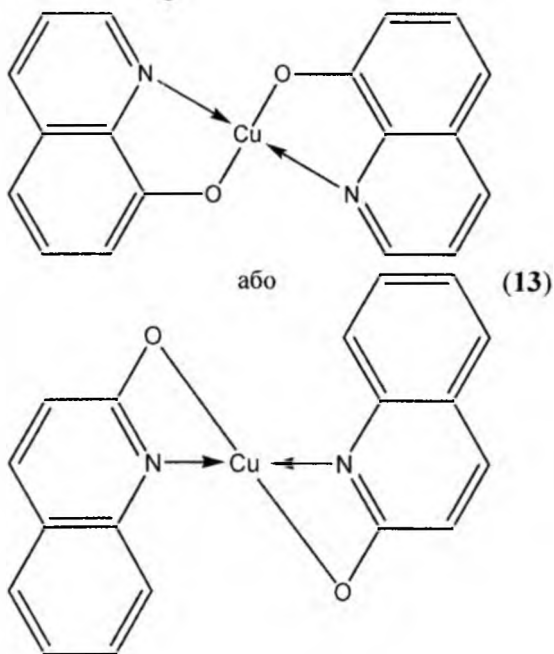
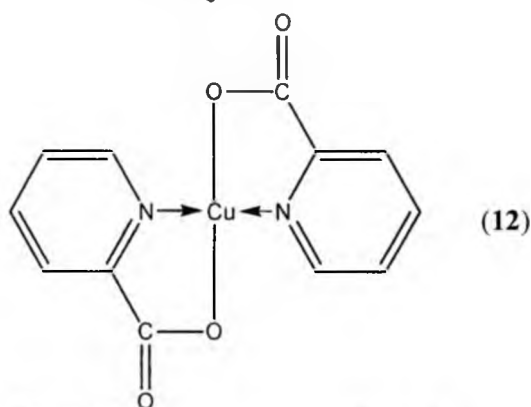
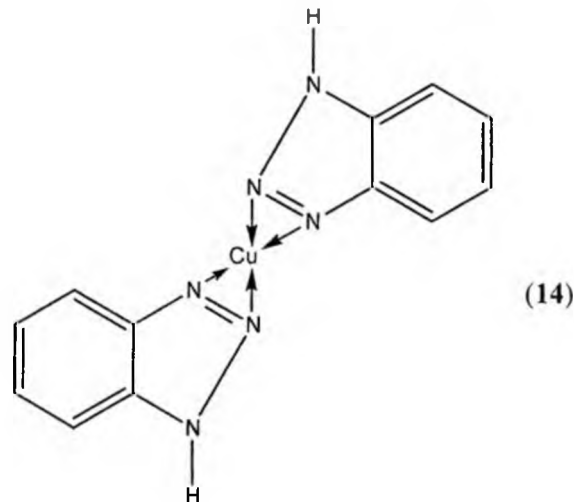
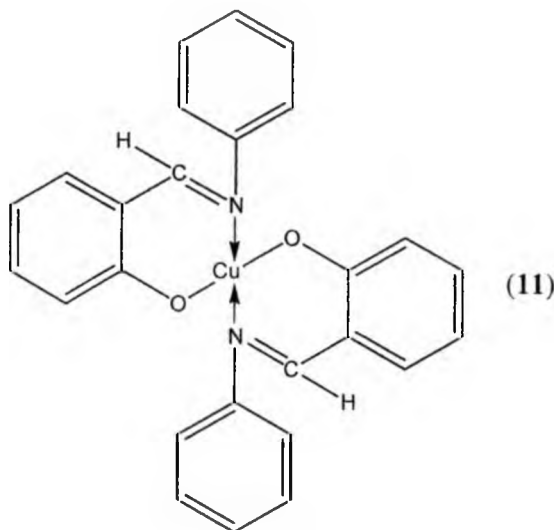
а) похідних бензолу: саліцилова (о-гідроксибензойна) кислота (1); о-фенілендіамін (2); о-амінофенол (3); основа італійського хеміка Г. Шиффа [H. Schiff (1834-1915)] (о-гідрокси-N-бензиліденанілін) (4) [9, 10];

б) гетероциклічні сполуки: піколінова (2-піридинкарбонова) кислота (5); 8-оксихінолін (8-оксисбензо[b]піридин) або 2-оксихінолін (6); бензотриазол (7) [9-11];



Всі розглянуті полідентатні ліганди (1)–(7) утворюють комплексні сполуки з міддю з відповідним металхелатним шести- чи п'ятичленним циклом (8) – (14):





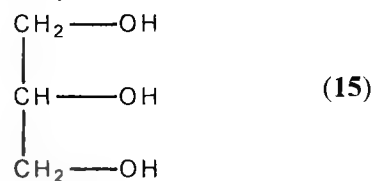
1.2. Зразки мастильних композицій одержували шляхом введення у базове дисперсійне середовище (гліцерин, полігліколи, компресорні оливи КС-19 та 12(М), авіаційна олива МС-20 та вуглеводневе пластичне мастило тощо) сполук (8)–(14) у кількості 0,002 моля на 50 г мастильної основи. Причому, вивчалися два варіанти використання присадок:

- у формі мідних, нікелевих і кобальтових комплексів;

- у формі вихідних сполук (солей металів і лігандів), які в перебігу тертя та зношування беруть участь у комплексоутворенні за рахунок трибохемоактивації процесу [8, 12, 46, 47].

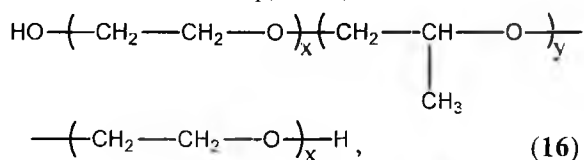
Дисперсійні середовища (мастильні базові оливи) мали таку хемічну будову та хемічні і фізико-механічні властивості:

1. Гліцерин (ч.д.а.):



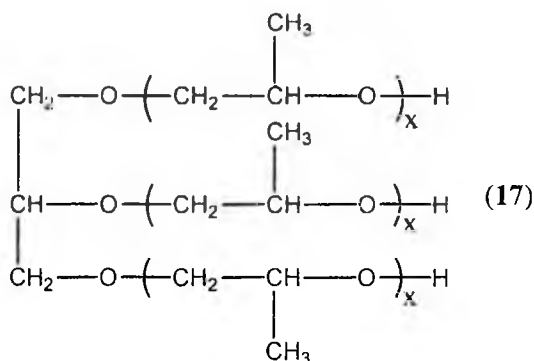
кінематична в'язкість: за 318 К $\nu = 129$ сСт, за 363 К $\nu = 15,6$ сСт; навантаження заїдання: за 318 К $N_i = 275$ Н, за 378 К $N_i = 86$ Н; знос під час навантаження (4 год.): $N_i = 82$ Н $d_i = 0,64$ мм.

2. Лапрол 2502-2-70 – статистичний кополімер оксиду пропілену та етилену (НВЗ «Полімерсинтез», м. Володимир, Росія):



густина за 303 К $\rho = 1078$ кг/м³; середня молекулярна маса $M = 2500$; 70% оксіетиленових груп; кінематична в'язкість за 303 К $\nu = 417$ сСт, за 313 К $\nu = 269$ сСт, за 373 К $\nu = 54$ сСт; концентрація ОН-груп $C = 1,37\%$; рН 6,6; динамічна в'язкість за 298 К $\eta = 504$ сПз, за 303 К $\eta = 353$ сПз; кислотне число $K = 0,02\text{--}0,03$ мг КОН/г; температура спалаху в закритому тиглі $T_{сп} = 489$ К; температура застигання $T_{зг} \leq 276$ К.

3. Лапрол 3003 – розгалужений пропіленгліколь на основі гліцерину (НВО «Полімерсинтез», м. Володимир, Росія): $M = 3000$; кінематична в'язкість за 303 К $\nu = 295$ сСт, за 313 К $\nu = 266$ сСт, за 363 К $\nu = 46$ сСт; навантаження заїдання $N_i = 320$ Н; знос за 4 год. $N_i = 82$ Н $d_i = 0,52$ мм:



4. Вуглеводневі нафтові компресорні оливи КС-19 та 12(М). Компресорна олива-12(М): кінематична в'язкість: за 313 К $\nu = 109,8$ сСт, за 363 К $\nu = 19,5$ сСт; за 373 К $\nu = 11,5$ сСт; навантаження заїдання: за 318 К $N_i = 278$ Н, за 378 К $N_i = 82$ Н; знос під час навантаження (4 год.): $N_i = 82$ Н $d_i = 0,92$ мм, $N_i = 287$ Н $d_i = 3,50$ мм; густина: за 318 К $\rho = 883$ кг/м³, за 363 К $\rho = 861$ кг/м³.

5. ЦИАТИМ-205 [13, 14] – нафтове вуглеводневе пластичне мастило, яке одержують шляхом загущення суміші глибокоочищених в'язких нафтових олив, наприклад, вазелінового медичного та парфумного (85:15), білим церезином (45%) (лат. сега – віск). Білий церезин уявляє собою суміш твердих ациклічних і циклічних високомолекулярних насичених вуглеводнів, яку одержують з озокериту або певних продуктів нафтопереробки [15]. Температурний діапазон застосування: 253-333 К, нижня температура використання у вузлах з'єднань: $t_{в} \geq 253$ К (рухомі), $t_{в} \geq 223$ К (нерухомі). Мастило стабільне під час контакту з концентрованими неорганічними кислотами та їх паром, малостійке до кисню, водостійке. Корозійна стійкість сталі, алюмінію (позитивна за 333 К 24 год.), інтенсивність корозії за 30 міс. (максимум 10 бал.): 0,6 бали (внутрішня консервація), 4,6 бали (зовнішня консервація); температура краплепадіння $t_{кр} \geq 338$ К (343-350 К); межа міцності під час зсуву: $\tau \geq 1,2$ кПа (293 К), $\tau = 0,4-0,8$ кПа (323 К), $\tau = 0$ кПа (353 К); динамічна в'язкість (за температури): $\eta = 35-60$ кПз (258 К), $\eta = 15-25$ кПз (273 К), $\eta = 1-3$ кПз (293 К); колоїдна стабільність 1-3%; межа міцності на розрив за 293 К: $\sigma_p > 5$ кПа (вихідний стан), $\sigma_p = 3$ кПа (після руйнування), $\sigma_p > 2$ кПа (після 5 діб відпочинку); випаровуваність (за 1 год.): 0,8% (373 К); 15% (423 К).

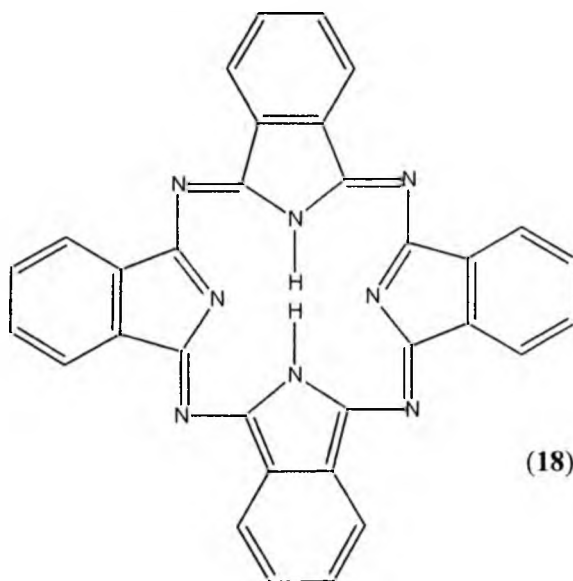
6. Аналоги присадок як об'єкти порівняння.

1. Відомо [14, 31, 32] застосування високодисперсних природніх та синтетичних пігментів як загусників (20-50%) вуглеводневих олив і синтетичних рідин [33, 34] та пластичних масил, наприклад, у мастило № 158 [14] на основі авіаційної оливи МС-20, загущеної літєвими (16%) та калієвими (4%) милами стеаринової і рицинової кислот та каніфолі (12:4,5:0,7), вводять 1,7% фталоціяніну міді. Пігменти, як загусники та добавки, характеризуються високою здатністю до структуротворення в базових оливах, високою хемічною та термічною стабільністю, антиокси-

даційними та протизносними властивостями, нерозчинністю у воді, спиртах, оливах [31, 44, 45]. До таких пігментів відносять фталоціяніни (безметалеві), фталоціяніни міді (Cu), індантрони (безметалеві), ізовілантрони (безметалеві), індіго (безметалеві), барвалан чорний М (Cr), активний жовтий світлостійкий 2ЧТ (Cu), аніонний коричневий 5«3» М (Fe), активний яскравоблакитний 5«3» Ш тощо [14, 31, 32, 35-43].

В якості модельних сполук порівняння вибрали два пігменти [31, 36]:

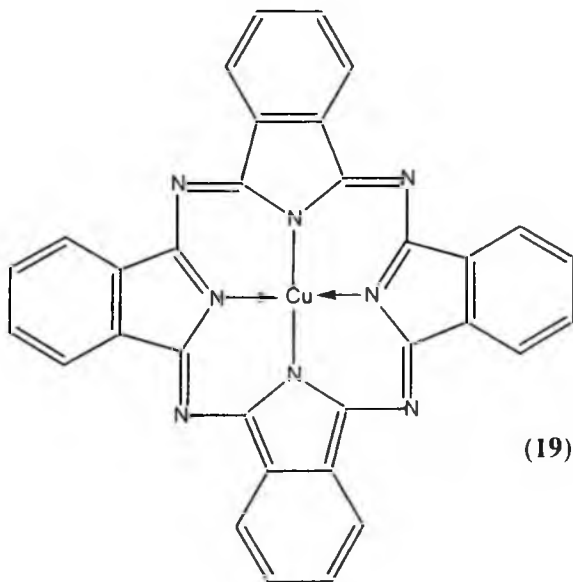
- **неметалевий фталоціянін** (пігмент зелено-блакитний фталоціяніновий), що не містить координаційно зв'язаний атом купруму:



(18)

[емпірична формула $C_{32}H_{18}N_8$; молекулярна маса 514,55; частинки плоско-прямокутної форми довжиною 0,05-0,5 мкм, відношення довжини до ширини від 1 до 10 (частинки утворюють агломерати довжиною 0,3-2 мкм, шириною 0,1-0,6 мкм)];

- **фталоціянін міді** (пігмент блакитний фталоціяніновий), що містить координаційно зв'язаний атом купруму:



(19)

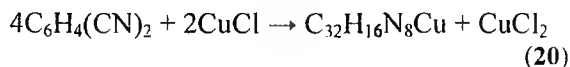
[емпірична формула $C_{32}H_{16}N_8Cu$; на повітрі не розкладається до 773 К; нерозчинний у воді, спиртах, нафтових оливах та у багатьох органічних розчинниках; світло та термостійкий; молекулярна маса 576,10; частинки плоско-прямокутної форми довжиною 0,1-0,2 мкм, відношення довжини до ширини від 2 до 5 (рідко зустрічаються голковидні частинки)].

Фталоціянини [33, 34] одержують нагріванням ароматичних о-дикарбонових кислот або їх ангідридів з амоніаком або сполуками, які розкладаються з виділенням амоніака, наприклад, сечовини [31]. Реакцію здійснюють у середовищі розчинника, наприклад, трихлорбензола, або без розчинника за участю каталізаторів – пентаоксиду, молібдата амоніака, борної кислоти тощо [31].

За [31, 33, 34] пігмент (18) отримували з натрієвої солі фталоціянина, яку добували під час взаємодії фталонітрилу з алкоголятом натра у високомолекулярному спирту з високою температурою кипіння.

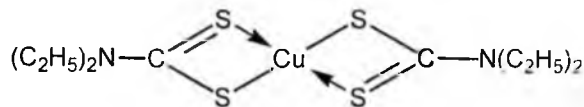
За [31, 33, 34] фталоціянин міді (19) отримували, нагріваючи суміш фталонітрилу з $CuCl$ до 415-420 К (температура топлення фталонітрила

$T_{\text{тон}}=414$ К) і далі використовуючи екзотермічну реакцію (533-573 К) утворення фталоціянину міді:



Перед введенням в базу компресорну оливу 12(M) фталоціянінові пігменти (18), (19) термооброблювали за 493-498 К для видалення домішок.

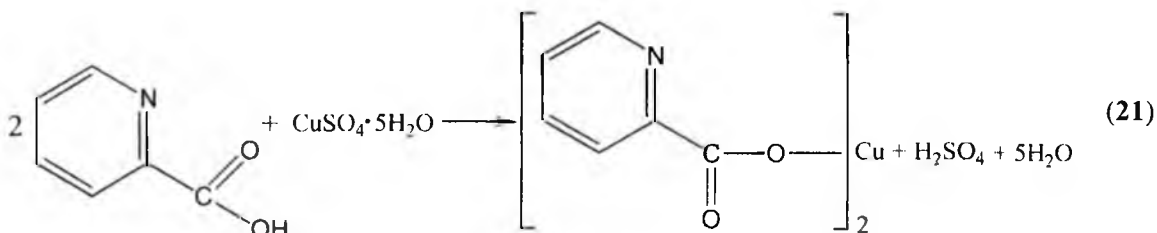
2. Об'єктом порівняння також вибраний мідний комплекс диетилдитіокарбоната (ДЕДТК):



1.3. Технологія отримання присадок.

1. Приклад 1: Отримання мідної кислоти:

13 г піколінової кислоти розчиняли в 70 мл води під час нагрівання до 343 К і змішували з розчином, який містив $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у 50 мл води; розчин охолоджували з метою найповнішої кристалізації на протязі 12 год. за 293 К; потім кристали промивали на фільтрі до практично повної відсутності сульфат-йонів. Процес утворення мідної солі можна показати за рівнянням хемічної реакції:



2. Приклад 2: Отримання мідного комплексу піколінової кислоти в гліцерині: мідну сіль піколінової кислоти розчиняли за 293 К в розчині, який складається з 3 г KOH та 60 мл гліцерину. При повному розчиненні солі в лужно-гліцериновому середовищі утворюється інтенсивний синій розчин мідного комплексу (21), який містить: гліцерину – 71 г (78%), моногліцерату калію – 5 г (5,5%), мідного комплексу піколінової кислоти – 15 г (16,5%).

3. Приклад 3: Можливий інший варіант одержання мідного комплексу піколінової кислоти: 43 г піколінової кислоти розчиняли в розчині 40 мл гліцерину + 3 г KOH під час нагрівання до 373 К; потім готували розчин 15 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 30 мл гліцерину під час нагрівання, при цьому утворюється розчин мідного комплексу з невеликою домішкою мідної солі кислоти. До того ж сульфат-йони, що внесені у розчин з сульфатом міді, залишаються у даному розчині.

Склад розчину практично такий же, як і в порошковому варіанті: гліцерин – 82 г (84%), моногліцерат калію – 5 г (4,2%), мідної солі піколінової кислоти – 6 г (4,9%), мідного комплексу – 6,9%.

4. Приклад 4: Дослідження фізико-хемічних основ одержання нових присадок привели до розробки методики синтезу мідного комплексу 8-оксихіноліна. Даний комплекс має такий склад: гліцерин – 75,9%; моногліцерат калію – 5,3%; мідний комплекс 8-оксихіноліна – 18,8%.

5. Технологія одержання мастил:

1) 5 г розчину мідного комплексу (12) додавали до 95 г мінеральної оливи КС-19 та інтенсивно диспергували у пропелерній мішалці 10 хв. за 500 об./хв. Отримували мастильну композицію складу: мінеральна олива КС-19 95%, гліцерин 3,9%, моногліцерат калію 0,275%, мідний комплекс (12) піколінової кислоти 0,825%;

2) 25 г розчину мідного комплексу (12) додавали до 75 г мінеральної оливи КС-19; інтенсивно диспергували 10 хв. при 500 об./хв. Отримували мастильну композицію складу: мінеральна олива КС-19 75%, гліцерин 19,5%, моногліцерат калію 1,375%, мідний комплекс (12) 4,125%.

Отже, в цілому можна констатувати, що розроблені оптимальні композиції мастил на основі гліцерину як дисперсної фази і мідних комплексів окси- чи карбоксигетероциклів як присадок (протизношувальних і протизадирних).

Композиція 1: гліцерин 3,9 – 19,5%; моногліцерат калію 0,265 – 1,375%; мідний комплекс піколінової кислоти (12) 0,825 – 4,125%; синтетична рідина (дисперсне середовище) – решта до 100%.

Композиція 2: гліцерин 3,795 – 18,975%; моногліцерат калію – 0,265 – 1,325%; мідний комплекс 2-окси- або 8-оксихіноліна (13) 0,94-4,7%; дисперсне середовище (мінеральні або синтетичні в'язкі рідини) – решта до 100%.

1.4. Дослідження впливу структури лігандів на антифрикційні властивості композицій на основі мінеральних олив, синтетичних рідин та пластичних мастил на їх основі проводились на модифікованій чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) ХТІ-72М (рис. 1) [16-21]. Кульки діаметром $12,70 \pm 0,02$ мм (калібровані) із сталі ШХ15 хемічного складу:

$C = 1,00^{+0,10}_{-0,05}\%$; $Mn = 0,28^{+0,12}_{-0,13}\%$; $Si = 0,25 \pm 0,10\%$;

$Cr = 1,48^{+0,17}_{-0,18}\%$, загартованої (~ 1123 K) з низьким відпуском (4 год., 423-473 K) з твердістю кульок HRC 62-66; шорсткість поверхні $\nabla 9 - \nabla 10$ ($Ra_0 = 0,32 - 0,16$ мкм; $Rz_0 = 1,6 - 0,8$ мкм) [22-25].

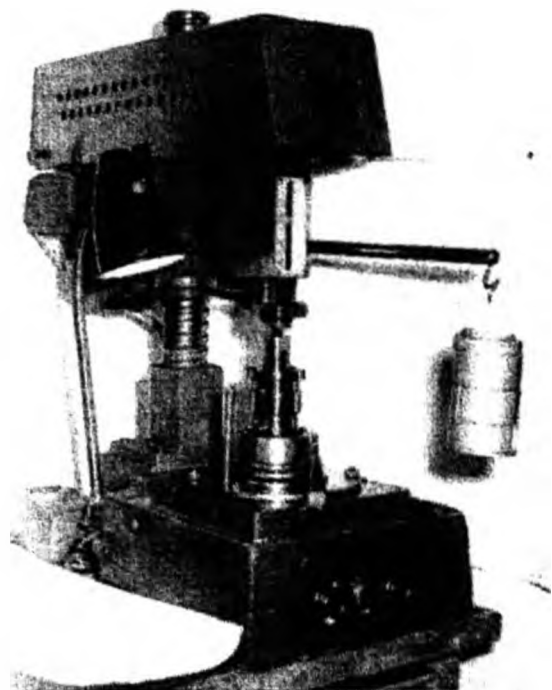


Рис. 1. Чотирикульова машина тертя (ЧКМТ) ХТІ-72М (загальний вигляд).

Умови досліджень:

а) навантажувальну здатність (навантаження заїдання) на три кулі N (відповідно, на одну кулю: $N_i = 0,4086N$) визначали на протязі 15 с на кожному ступені навантаги від $N = 200$ Н ($N_i = 82$ Н) до $N = 10000$ Н ($N_i = 4086$ Н) за 660 обертів верхньої кулі за хвилину (частота обертання 11 с^{-1});

б) протизносні властивості визначали за середнім діаметром плями зносу за 4 год. випробувань при нормальному навантаженні на верхню

кульку $N = 164$ Н ($N_i = 67$ Н) та $N = 328$ Н ($N_i = 134$ Н) за 660 обертів верхньої кулі за хвилину.

Для кожного з досліджених зразків одержані значення таких показників антифрикційних властивостей: критичне навантаження на одну кулю N_c , навантаження зварювання $N_{зв}$, індекс задиру I_z , середній діаметр плями зносу однієї кулі d_f .

II. Результати та обговорення

1. Результати досліджень (табл. 1, 2, рис. 2-5) показують, що легування дисперсійних середовищ комплексними сполуками міді (8)-(14) лігандів (1)-(7) приводить до високих антифрикційних властивостей композицій. Тобто, в цілому, сам процес трибохемоактивованого комплексоутворення позитивно впливає на фізико-хемічні процеси в динамічному високонавантаженому контакті твердих тіл (табл. 1, 2). У той же час, зміна типу лігандів (1)-(7) і, відповідно, Cu -комплексів (8)-(14) призводить до значних коливань антифрикційних властивостей мастильних композицій. Зокрема, встановлено, що Cu -комплекси (8)-(11) лігандів бензольного ряду (1)-(4) показують нижчі результати у порівнянні з лігандами гетероциклічного ряду (5)-(7) і, відповідно, комплексів (12)-(14) (табл. 1). Хоча, слід було чекати протилежних результатів з огляду на меншу ароматичність гетероциклів у порівнянні з бензольними циклами. Проте, враховуючи можливість додаткової фіксації на поверхні тертя молекул комплексів (12)-(14) за рахунок лігандного гетероциклічного азоту (5)-(7) – сильного електронодора – стабільність поверхневого шару в зоні тертя повинна зростати, а разом з нею покращуватися й антифрикційні властивості мастильних композицій, особливо протизадирні.

Таблиця 1

Антифрикційні властивості 30% Cu -комплексів присадок бензольного ряду (8)-(11) та гетероциклічного ряду (12)-(14) у гліцерині під час машиння пари сталь – сталь

Ліганд	Присадка	Випробування на ЧКМТ	
		Критичне навантаження на 1 кульку N_c , Н	Середній діаметр плями зносу d_f [мм] за 4 год., навантаження на 1 кульку $N_i = 67$ Н
(1)	(8)	1200	0,94
(2)	(9)	1050	0,88
(3)	(10)	1480	1,09
(4)	(11)	1540	1,21
(5)	(12)	2265	1,41
(6)	(13)	3200	1,32
(7)	(14)	2060	1,30

Таблиця 2

Вплив природи дисперсійного середовища, сполук міді (II), оксиду міді (II), колоїдної міді та твердих мастил на антифрикційні властивості мастильних композицій у парі сталь – сталь

Базисні мастила та рідини	Присадки	Випробування на ЧКМТ		
		Критичне навантаження на 1 кульку N_i , Н	Середній діаметер плями зносу d_i [мм] за 4 год. та умов навантаження:	
			N=164 Н ($N_i=67Н$)	N=328 Н ($N_i=134Н$)
1. Компресорна олива 12(M)	–	320	0,88	1,29
Те саме	30% фталоціянина	410	0,78	1,16
Те саме	30% фталоціянина міді	720	0,82	1,22
2. Компресорна олива КС-19	–	350	1,08	1,47
Те саме	10% гліцератного комплексу міді (II) (ГКМ)	514	0,98	1,38
Те саме	10% ГКМ + 7% CuO	402	1,08	1,41
Те саме	10% ГКМ + 8% CuO + 7% Cu ⁰ (колоїдної)	360	1,12	1,58
Те саме	30% мідного (II) комплексу піколінової кислоти розчину гліцерину (МКПК-Г)	680	0,96	1,34
3. Гліцерин	–	394	0,64	1,47
Те саме	10% ГКМ	1845	1,93	2,37
Те саме	30% МКПК-Г	2265	1,41	1,00
Те саме	30% мідного комплексу 8-оксихіноліна розчину гліцерина	3200	1,32	1,74
4. Лапрол-3003	–	685	0,62	0,93
Те саме	8% CuO	800	0,76	1,15
Те саме	30% МКПК-Г + 8% CuO	820	0,82	1,20
Те саме	30% МКПК-Г	860	0,86	1,21
Те саме	10% ГКМ	780	0,90	1,28
Те саме	10% PbS	1100	0,78	1,25
Те саме	10% MoS ₂	1210	0,72	1,15
5. Лапрол-2502-2-70	–	817	0,60	0,90
Те саме	18,5% ГКМ	1870	0,88	1,24
Те саме	16,5% МКПК-Г (без SO ₄ ²⁻) + 5,5% моногліцерату калію (МГК)	2738	0,80	1,17
Те саме	16,5% МКПК-Г (з SO ₄ ²⁻) + 5,5% МГК	1226	0,70	1,05
6. ЦИАТИМ-205	–	270	0,74	1,08
ЦИАТИМ-205	8% CuO + 8% Cu ⁰ (колоїдної)	1320	1,11	1,39
ЦИАТИМ-205	15% МКПК + 8% CuO + 7% Cu ⁰ (колоїдної)	1560	1,08	1,36
ЦИАТИМ-205	20% ГКМ + 7% CuO + 8% Cu ⁰ (колоїдної)	1440	0,97	1,32
7. Ріпакова олива сульфидована [6]	6% сірки + 2% мідної (II) солі піколінової кислоти	1600	0,46	0,72
98% (6% S)				
50% (6% S)	6% сірки + 50% МКПК-Г	2100	0,94	1,31

2. Аналіза результатів, зведених у табл. 1, дозволяє зробити наступні висновки:

- трибохімічна активність присадок (8)-(14) на поверхні тертя метал – метал визначається зв'язками Cu з O та N;

- так для Cu-комплексів (8)-(11) з лігандами бензольного ряду (1)-(4), якщо Cu зв'язаний лише з киснем (8) або нітрогеном (9), то протизадирні властивості є нижчими (при цьому кисень більш ефективний, ніж нітроген), порівняно з комплексами, у яких Cu одночасно зв'язаний як з киснем, так і з нітрогеном (10), (11), при цьому збільшення ароматизації ліганда (4) комплексу (11) позитивно впливає на протизадирні властивості, що можна пояснити двома неантогоністичними (але й не синергетичними) процесами: вибіркоким переносом Cu в контакт і утворенням полімерів тертя;

- для Cu-комплексів (12)-(14) з лігандами гетероциклічного ряду (5)-(7) спостерігаються найвищі показники протизадирних властивостей ($N_i=2060-3200$ Н для гетероциклічних лігандів порівняно з $N_i=1050-1540$ Н для бензольного ряду лігандів);

- порівняння Cu-комплексів (12), (13) з (14) виявляє, що й для гетероциклічних лігандів характерна закономірність, яка існує для бензольних лігандів: Cu-комплекси, у яких Cu зв'язаний одночасно з киснем й нітрогеном (12), (13), мають більші показники протизадирних властивостей, ніж лише з нітрогеном (14).

Слід підкреслити, що рівень протизношувальних властивостей досліджених композицій знаходиться в оберненій залежності від величини протизадирних характеристик: чим вище N_i , $N_{зв}$ і I_3 , тим більшим є діаметр плями зносу d_i . Пояснити цей ефект можливо з позицій термоди-

намічної стабільності комплексів міді: чим міцнішим є виникаючий комплекс, тим сильніше він «втягує» атом металу з його кристалу під час тертя та зношування і, чим слабшим є зв'язок металокомплекс-метал ґратки, тим легшим буде відрив атома металу в зоні тертя і перенесення його в об'єм мастильного матеріалу, тим більшою буде пляма зносу (d_i) [8, 26, 27].

Далі розглянемо найбільш ефективні присадки на основі піколінової кислоти (5), (12) та 8-оксихіноліна (6), (13).

3. Дослідженням встановлено, що найбільш доцільним є внесення до складу компресорної оливи КС-19 такої присадки як гліцератний комплекс міді ГKM (рис. 2-4; табл. 2). Як видно з рис. 2-4; табл. 2, додавання комплексних присадок ГKM з добавками CuO та колоїдної міді Cu^0 до компресорної оливи КС-19 не приводить до суттєвого покращення його антифрикційних властивостей.

Порівняння мідних комплексів, що введені в компресорні оливи 12(M) та КС-19 показало, що під час введення 30% фталоціаніну міді навантаження заїдання зростає у 2,25 рази, а знос зменшується у 1,07 (67 Н) та у 1,06 (134 Н) рази; під час введення 30% МКПК-Г навантаження заїдання зростає в 1,94 рази, а знос зменшується в 1,13 (67 Н) та 1,10 (134 Н) рази, тобто суттєвого покращення протизносних властивостей не спостерігається, що є характерним для вуглеводневої базової оливи під час введення будь-якого мідного комплексу, спостерігається зростання навантажувальної здатності у 1,94-2,25 рази.

Найбільшу ефективність проти заїдання поверхонь сталі проявляють мідні комплекси на основі таких лігандів як піколінова кислота чи 8-оксихінолін за умови приготування їх у

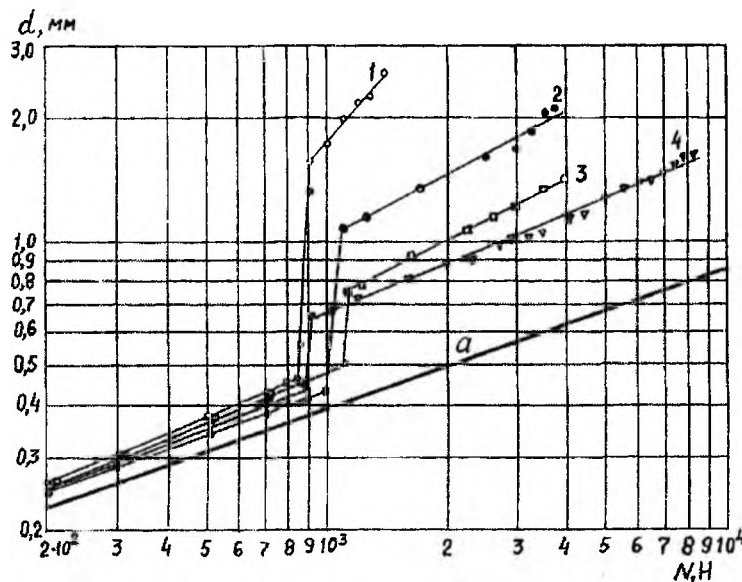


Рис. 2. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) компресорної вуглеводневої оливи КС-19 (1) і композицій на її основі з присадками: 2 – 16% гліцератного комплексу міді + CuO; 3 – 20% гліцератного комплексу міді; 4 – 15% гліцератного комплексу міді + 4% CuO + 4% Cu^0 ; a – лінія пружної деформації за Герцем.

гліцериновому розчині. Комплексні сполуки міді з циклічними лігандами є хемічно-активні присадки, що беруть участь у створенні (за рахунок механо-хемічних реакцій в зоні тертя) енергетичностійкого поверхневого шару, який забезпечує високі антифрикційні властивості мастил в умовах граничного змащення та ефекту вибіркового переносу міді [7, 8, 12]. При введенні в полігліколь Лапрол-3003 мідьорганічних комплексних сполук критичне навантаження зростає у 1,14-1,26 рази при одночасному невеликому збільшенні діаметра плями зносу ($d=0,8-0,9$ мм).

Для покращення антифрикційних властивостей полігліколя Лапрол-3003 більш доцільно вводити до його складу такі присадки як халькогеніди металів. Так, Лапрол-3003 з присадкою сульфід плюмбуму (II) та дисульфід молібдену мають значно кращі протизадирні властивості ($N_i = 1100$ Н та $N_i = 1210$ Н, відповідно), ніж ця ж полігліколева олива без присадки ($N_i = 685$ Н).

4. Результати досліджень показують, що найбільш ефективними присадками є комплексні сполуки на основі гетероциклічних лігандів (піколінової кислоти та 8-оксихіноліна), які забезпечують високі антифрикційні властивості

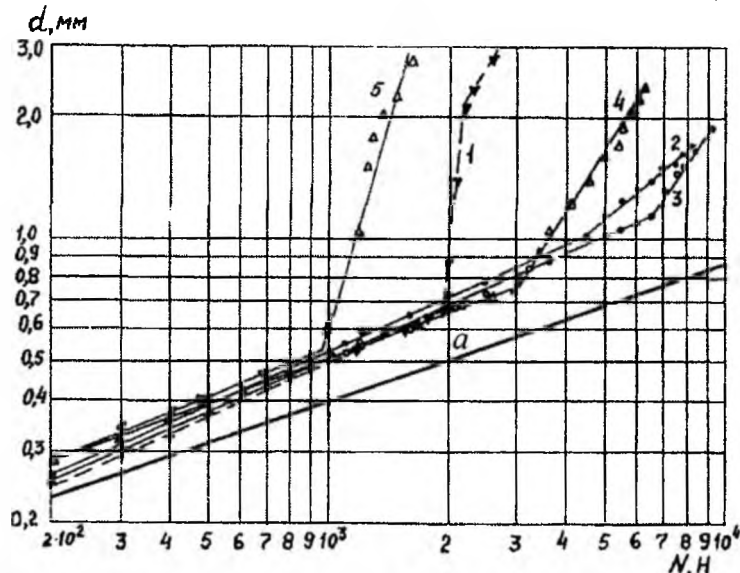


Рис. 3. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) гліцерину (5), полігліколя Лапрол 2502 (1), і мастильних композицій на його основі з присадками: 2 – 18,5% гліцератного комплексу міді; 3 – 16,5% мідного комплексу на основі піколінової кислоти без аніона SO_4^{2-} + 5,5% моногліцерата калію; 4 – 16,5% мідного комплексу піколінової кислоти з SO_4^{2-} + 5,5% моногліцерата калію; *a* – лінія пружної деформації за Герцем.

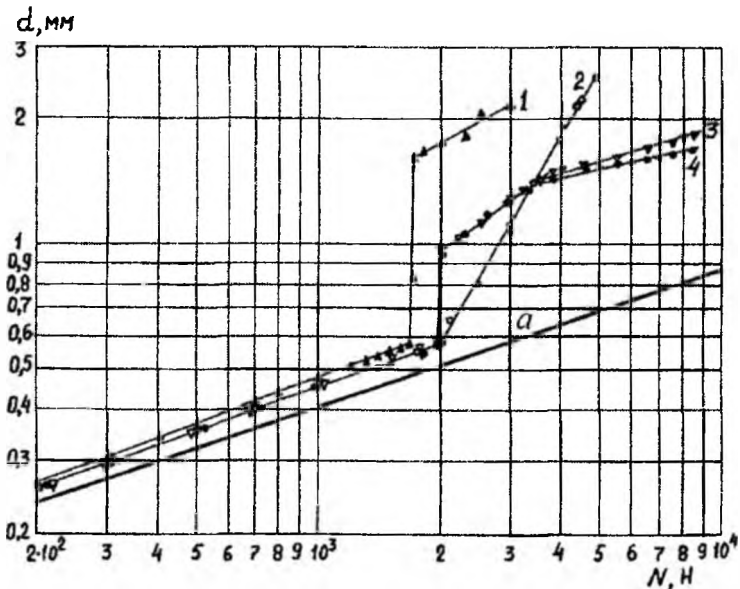


Рис. 4. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) полігліколя Лапрола 3003 (1) і мастильних композицій на його основі з присадками: 2 – 15% CuO ; 3 – 15% мідного комплексу розчину на основі піколінової кислоти; 4 – 10% мідного комплексу розчину на основі піколінової кислоти + 10% CuO ; *a* – лінія пружної деформації за Герцем.

мастильних композицій (табл. 2, рис. 2-4). Причому, такі ліганди можуть використовуватись у двох варіантах:

а) у структурі комплексних сполук міді (II) або нікелю та кобальту, приготовлених заздалегідь присадок;

б) як сполуки, які утворюють мідні комплекси на металізованих (Cu, Ni, Co, Cu+Ni, Cu+Co, Ni+Co) вуглецевих волокнах або дисперсному графіті;

в) як вихідні сполуки, які беруть участь у комплексоутворенні з міддю (II) під час тертя за рахунок трибоактивації (наприклад, мідна сіль піколінової кислоти, зокрема найефективніше у формі розчинів у гліцерині).

Як видно з рис. 2-4, критичне навантаження мастильних композицій зростає в 2,8-4,8 рази. Крім того, значно покращуються протизношувальні властивості мастильних композицій на основі сульфидованої ріпакової оливи [6] у випадку добавки згаданих присадок мідної (II) солі піколінової кислоти чи гліцеинового розчину мідного (II) комплексу піколінової кислоти.

Важливо підкреслити, що ці присадки – комплексні сполуки – ефективно працюють і в складі пластичних мастил, наприклад, на основі вуглеводневого мастила ЦІАТИМ-205 (рис. 5). Вони покращують, перш за все, протизадирні властивості [27]. Тому, до складу цих композицій необхідно додатково вводити протизношувальні присадки.

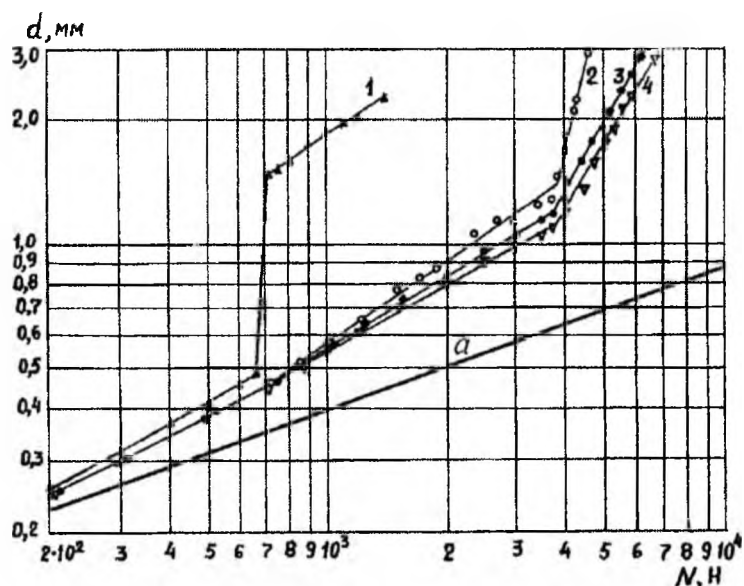


Рис. 5. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) пластичного мастила на основі вуглеводневої оливи та вуглеводневого загущувача ЦІАТИМ-205 (1) і мастильних композицій на його основі з присадками: 2 – 8% Cu^0 (колоїдний) + 8% CuO ; 3 – 20% гліцератного комплексу міді + 7% CuO + 8% Cu^0 (колоїдний); 4 – 15% мідного комплексу піколінової кислоти (розчин) + 8% CuO + 7% Cu^0 (колоїдний); а – лінія пружної деформації за Герцем.

Висновки

1. Найбільш ефективними присадками до мастильних композицій на основі мінеральних олив, синтетичних рідин та пластичних мастил на їх основі є азотисті гетероциклічні ліганди типу піколінової кислоти чи 8-оксихіноліна, які можна використовувати як у формі комплексних сполук міді (II), так і у формі окремих компонентів для трибоактивованого комплексоутворення в зоні тертя чи створення комплексів міді на міднених вуглецевих волокнах або дисперсних графітах.

2. Мідне комплексоутворення під час тертя та зношування є ефективним процесом забезпечення високих протизадирних властивостей мастильних матеріалів у парі сталь – сталь, особливо у присутності органічних сполук із сіркою, що

дозволяє зробити висновок про високі протизносні властивості цих комплексів у парі сталь (або мідні стопи) – полімерний композит.

3. На підставі проведених досліджень розроблена технологія мастильних композицій на основі мінеральних олив і синтетичних рідин, які містять 5-25% мідного комплексного розчину, який складається з 78% гліцерину, 5,5% моногліцерату калію та 16,5% мідного комплексу оксипіколінової кислоти або 75,9% гліцерину, 5,3% моногліцерату та 18,8% мідного комплексу 8-оксихіноліна [28].

4. Розроблена технологія отримання комплексів міді з лігандами бензолного та гетероциклічного рядів дозволяє модифікувати вуглецеві волокна, що оміднені за технологією [29] для створення полімерних композицій [30].

Література

1. **Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д.** Использование машин с точечным контактом тел трение та оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // *Метод испытаний на изнашивание*. – Москва: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 152-163.
2. **Баркрофт Ф.Т., Даниел С.Г.** Действие нейтральных органических фосфатов как присадок против заедания // *Новое о смазочных материалах*. – Москва: Химия, 1967. – С. 7-24.
3. **Годфрей Д.** Механизм смазочного действия трикрезилфосфата при трении стали // *Новое о смазочных материалах*. – Москва: Химия, 1967. – С. 25-42.
4. **Клаус Е.Е., Бибер Х.Е.** Влияние примесей, содержащих изотоп ^{32}P , на поведение меченого по фосфору трикрезилфосфата как противоизносной присадки // *Новое о смазочных материалах*. – Москва: Химия, 1967. – С. 43-59.
5. **Химические модифицирования** поверхностей трения / П.И. Санин, Е.С. Шепелева, А.О. Мянник, Б.В. Клейменов // *Новое о смазочных материалах*. – Москва: Химия, 1967. – С. 60-73.
6. **Сакураи Т., Икеда С., Окабе Х.** Исследование кинетики взаимодействия меченых серусодержащих соединений со сталью в процессе граничного трения // *Новое о смазочных материалах*. – Москва: Химия, 1967. – С. 121-137.
7. **Хайнике Г.** Трибохімія. – Москва: Химия, 1987.
8. **Исследование структуры** граничного слоя й влияние комплексообразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / А.С. Кужаров, В.В. Чуваев, Б.В. Меринов, В.В. Сучков, В.И. Кудрявцев // *Трение и износ*. – 1987. – Т.8, № 5. – С. 851-861.
9. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
10. **Органічна хімія: Підручник** / В.Я. Чирва, С.М. Ярмолюк, Н.В. Толкачова, О.Є. Земляков. – Львів: БаК, 2009. – 996 с. – ISBN 966-7065-87-4.
11. **Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури: Довідник** / Б.М. Гуцуляк, Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко та ін. – Івано-Франківськ: Видавець Третяк І.Я., 2009. – 206 с.
12. **Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М.** Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // *Тези доповідей науково-практичної конференції «Наукомісткі технології подвійного призначення»*. – Київ. – 1994. – С. 76.
13. **Смазочные материалы: Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытаний:** Справочник / Р.М. Матвеевский, В.Л. Лахши, И.А. Буяновский и др. – Москва: Машиностроение, 1989. – 224 с. – ISBN 5-217-00390-1.
14. **Синицын В.В.** Подбор и применение пластичных смазок. – Москва: Химия, 1969. – 376 с.
15. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник у 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 2. – 450 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
16. **Буяновский И.А., Лахши В.Л.** Исследование пятен износа при изучении противоизносных свойств масел на четырехшариковой машине // *Трение и износ*. – 1992. – № 2. – Т. 13.
17. **Сіренко Г.О., Кузишин О.В.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунок товщини плівки // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 508-514.
18. **Сіренко Г.О.** Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. Дис... доктора техн. наук: 05.16.06. – К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ, 1997. – 431 с.
19. **Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д.** Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // *Методы испытания на изнашивание*. АН СССР. – Москва, 1962. – С. 152-163.
20. **Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С.** Специализированные машины трения // *Применение полимерных материалов*. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 33-36.
21. **Сиренко Г.А., Смирнов А.С.** Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // *Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки»*. – 1969. – Т. 215. – С. 38-42.
22. **Мозберг Р.К.** Материаловедение: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. / Рудольф Карлович Мозберг. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.: ил., табл. – ISBN 5-06-001909-8.
23. **Лахтин Ю.М.** Материаловедение: Учебник для машиностроительных вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – Москва: Машиностроение, 1980. – 493 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 485-486. – Предмет. указ.: с. 487-489.
24. **Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г.** Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. – Изд. 5-е, доп. и перераб. / Под заг. ред. А.Г. Рахштадта. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.

25. **Металознавство:** Підручник. – 2-ге вид., перероб., доп. / О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с. – ISBN 966-622-090-3.
26. **Назаренко Т.И., Лознецова Н.Н.** Исследование смазочных свойств масел с добавками медьсодержащих соединений // Трение и износ. – 1992. – № 2. – Т. 13.
27. **Кужаров А.С., Фисенко О.В.** Влияние медьсодержащих добавок на триботехнические свойства пластических смазок ЦИАТИМ-201 // Трение и износ. – 1992. – № 2. – Т. 13.
28. **Мастильна композиція:** Пат. 21510А (Україна), МКІ С10М5/07 / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявка №95020852. – Заявл. 23.02.95. – Опубл. 16.12.97. – Оф. бюл. «Промислова власність». – №2. – 1998.
29. **Способ химического меднения углеродных материалов:** А.с. 1604862 (Украина), МКІ С23С18/38; С23С18/54 / В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. – Заявка №4465219. – Заявл. 16.05.88. – Опубл. 7.11.90. – Бюл. №41. – С. 132.
30. **Антифрикционная композиция флубон-М:** А.с. 1165048 (Украина), МКІ С08L27/18; С08K3/04 / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – Заявка №3655636. – Заявл. 24.10.83. – Зареєстр. в Госреєстрі изобр. СССР 1.03.85. – Опубл. 1985. – Бюл. №24.
31. **Ищук Ю.Л.** Технология пластичных смазок. – Киев: Наукова думка, 1986. – 248 с. – Библиогр.: после гл. (482 назв.).
32. **Луцишин Н.І., Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості металічних поверхонь при машинні перфторполіетерами, загущених твердими мікрочастинками комплексів металів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, Вип. V, 2008. – С. 59-64.
33. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей. – Москва: Химия, 1977. – 487 с.
34. **Moser F.H., Thomas A.J.** Phtalocyanine compounds. – New Jork: Reinhold, 1969. – 216 p.
35. **Бонер К.Д.** Производство и применение консистентных смазок /Пер. с англ. под ред. В.В. Сеницына. – Москва: Гостехиздат, 1958. – 704 с.
36. **Высокотемпературные смазки** / Е.М. Опарина, С.Б. Вселюбский, В.Г. Дмитриева и др. // Пластические смазки и твердые смазочные покрытия. – Труды ВНИИ НП. – Вып. 11. – Москва: Химия, 1969. – С. 164-183.
37. **Lubricant:** Пат. №2597018 (США) / R.L. Merker, C.R. Singleterry. – Опубл. 20.05.52.
38. **Silicone oil grease containing phthalocyanine and acetylene black:** Пат. №2929779 (США) / F.F. Sullivan, H.R. Baker. – Опубл. 22.03.60.
39. **A high-temperature-resisting lubricant based on polysiloxane:** Пат. №906009 (Велика Британія) / Wacker-Chemie GmbH. – Опубл. 19.06.62.
40. **Hochtemperaturschmierfett:** Пат. №1123421 (ФРН) / D.E. Loeffler. – Опубл. 30.08.62.
41. **Lubricating grease compositions:** Пат. №802896 (Велика Британія) / N.T. Dc. Botaafsche Maatschapii. – Опубл. 15.10.58.
42. **Противоржавейное масло:** А.с. 131432 (СССР) / А.Н. Равикович, Г.Г. Виппер, В.В. Соколовская и др. – Опубл. в Б.и., 1960, № 17.
43. **Lubricating grease thickened with indide and soap mixture:** Пат. №3009879 (США) / J.R. Roach. – Опубл. 21.11.61.
44. **Об эффективности антиокислительных присадок во фталоцианиновых смазках** / Р.И. Кобзова, З.Д. Егорова, Е.Э. Писаревская, В.Г. Дмитриева // Химия и технология топлив и масел. – 1971. – №10. – С. 59-61.
45. **Кобзова Р.И., Егорова З.Д., Михеев В.А.** Влияние фталоцианина на смазочные свойства дисперсных сред смазок // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – №11. – С. 11-19.
46. **Кужаров А.С., Онищук Н.Ю.** Влияние ароматических оснований Шиффа на триботехнические свойства медьсодержащих пластических смазок в паре трения сталь – сталь // Трение и износ. – 1987. – Т. 8, №6. – С. 1105-1110.
47. **Кужаров А.С., Рябухин Ю.И.** Трибоактивация комплексообразования контактной меди // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, №1. – С. 99-107.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер катедри неорганічної та фізичної хемії.

Кириченко Віктор Іванович – доктор педагогічних наук, професор катедри хемії.

Кириченко Людмила Мефодіївна – старший науковий співробітник.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.