

УДК 544.142.3+546.46:56:77+621.891:621.829.31+620.194

Л.І. Коваль<sup>1</sup>, В.І. Дзюба<sup>1</sup>, О.Л. Ільницька<sup>1</sup>, В.І. Пехньо<sup>1</sup>, О.О. Міщук<sup>2</sup>

## КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МЕТАЛІВ ЖИТТЯ ТА БІОЛІГАНДІВ ЯК МОДЕЛЬНІ ДОДАТКИ ДО ЕКОБЕЗПЕЧНИХ МАСТИЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, E-mail: l\_koval@ionc.kiev.ua

<sup>2</sup> Науково-дослідний інститут нафтопереробної та нафтохімічної промисловості «МАСМА»  
просп. Академіка Палладіна, 46, Київ, 03680, Україна

Обґрунтовано актуальність створення нових екологічно безпечних біобазованих мастильних матеріалів і, відповідно, нового покоління поліфункціональних додатків до них на основі металів життя та біолігандів. Розглянуто методи синтезу модельних комплексів-додатків Mg(II), Cu(II) і Mo(VI) з β-дикарбонільними лігандами та гідроксамовими кислотами, особливості їх молекулярної будови та трибологічні властивості в розчині етиллаурату (базова олива рослинного походження). Виявлено, що мідь- та молібденвмісні змащувальні додатки впливають на мікроструктуру і склад поверхонь та приповерхневих шарів зони тертя, внаслідок проникнення їх елементів як легувальних домішок вглиб поверхневого шару зразків пар тертя.

**Ключові слова:** поверхня тертя, модельні додатки (присадки), трибологічні властивості, протизношувальні нанощари, трибодифузія, екобезпечні мастильні матеріали, базові оливи рослинного походження, магній, мідь, молібден, біоліганди

### ВСТУП

Застосування ефективних мастильних матеріалів є необхідною умовою для забезпечення надійної та тривалої експлуатації машин та агрегатів, що містять вузли тертя. Найбільш поширені в наш час мастильні матеріали на мінеральній (нафтовій) основі – це екологічно небезпечні об'єкти. Альтернативою є мастильні композиції, що базуються на відновлювальній сировині рослинного походження [1]. Ключовим моментом у розробці останніх є створення високоефективних поліфункціональних додатків, які не вміщували би елементів, потенційно небезпечних для довкілля. Перспективними в цьому аспекті є координаційні сполуки біометалів (Mg, Mo, Cu та інш.) з β-дикарбонільними лігандами та гідроксамовими кислотами, що і були обрані як об'єкти дослідження.

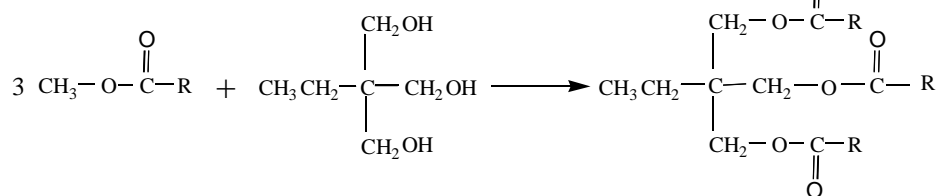
Метою даної роботи є узагальнення одержаного нами експериментального матеріалу стосовно методів синтезу модельних комплексів-додатків, особливостей їх будови, трибологічних властивостей у складі базових олив рослинного походження та впливу на

мікроструктуру і склад поверхонь і приповерхневих шарів зони тертя. Наведені матеріали можуть викликати інтерес для розробки концепції створення новітніх екобезпечних біобазованих мастильних матеріалів.

### АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ

Гостра необхідність вирішення сучасних екологічних проблем визначає доцільність заміни паливно-мастильних матеріалів нафтового походження такими, що базуються на відновлюваній сировині. Мастильні матеріали – типові продукти нафтохімічних виробництв, котрі в більшості своїй матеріало-капітало-енергоємні та екологічно небезпечні об'єкти. В перерахунку на сиру нафту, випуск однієї тонни нафтохімічного продукту потребує витрат 1.5–3.0 т як сировини і ще 1.0–3.0 т як енергоджерела, що в сумі складає від 2.5 до 6.0 т [2]. Нафтові базові оливи характеризуються високою стійкістю до біологічного розкладання, містять канцерогенні компоненти, крім того, їх виробництво та використання сприяє емісії великої кількості CO<sub>2</sub> та інших парникових газів і шкідливих речовин в атмосферу.

На відміну від цього біодизель – метилові або етилові естери жирних кислот, як продукт переробки рослинних олій, має суттєві екологічні переваги [3, 4], зокрема, не містить поліциклічних ароматичних вуглеводнів (канцерогенів), має високий ступінь біологічного розкладання за відносно короткий період (згідно з міжнародним тестом СЕС L-33A-93, за 21 день біологічне розкладання сягає 90 %). Використання біодизелю зменшує емісію всіх шкідливих речовин у порівнянні з нафтовим дизельним паливом. Зокрема, для метилових естерів жирних кислот ріпакової олії таке зниження складає: залишкових вуглеводнів на 56 %, твердих частинок (сажі) на 55 %, оксиду вуглецю на 43 %. Біодизель містить не більше 24 ppm сірки, що обумовлює суттєве зменшення викидів в атмосферу оксидів сірки, зокрема, на 1 тис. т у разі заміни 250 тис. т дизпалива з нафти такою ж кількістю



Одержаний продукт має оптимальні для багатьох застосувань показники в'язкості (~34 мм<sup>2</sup>/с, 40 °С) та високі протизношувальні властивості [7].

Використання біодизелю в світі неухильно зростає, незважаючи на те, що його виробництво обходиться поки що дорожче у порівнянні з продуктами переробки нафти [8]. В 2011 році близько 20.5 млн. тонн рослинних олій та жирів (11 % від валового виробництва в світі) використано саме на виробництво біодизелю. Пов'язано це не лише з екологічними вимогами, а й з економічними пільгами, що надаються урядами провідних світових держав. Ще у 2001 році Європейська Комісія затвердила пакет законопроектів з використання альтернативних палив, згідно з яким, до 2020 року виробництво біодизелю повинно складати не менш як 20 % від всього виробництва дизельного пального. В країнах ЄС виділяється на розробку та дослідження в галузі біодизельних палив близько 1 млрд. євро щорічно.

біодизелю з ріпаку. Біомаса, з якої виробляють біодизель, є СО<sub>2</sub>-нейтральною, вуглекислий газ, що надходить в атмосферу від спалення біодизелю, потім повертається через фотосинтез рослин у сировину (олії) [5]. Таким чином, використання біодизелю не спричиняє парникового ефекту планети, що повністю узгоджується з Кіотським протоколом [6].

Біодизель легко очищується вакуумною перегонкою з відбором вузької фракції (130–140 °С; 0.1 мм рт. ст.) цільового продукту. Одержаний дистилят після введення відповідних загустівних додатків набуває властивостей малов'язкого мастильного матеріалу, який за трибологічними властивостями перевершує малов'язкі мастильні оливи на нафтовій основі. Зазначений дистилят можна легко переестерифікувати в похідне триметилпропану за наступною схемою:

Виробництво паливно-мастильних матеріалів з біомаси є вкрай важливим для України, забезпеченість якої власними енергоресурсами становить лише 20–25 %, а стан довкілля потребує нагального покращення [9–11].

#### ВИБІР ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Будь-який мастильний матеріал складається з двох, рівноцінних за значенням складових, а саме: базової оливи та пакету додатків. Важливість протизношувальних додатків для безпроблемної експлуатації машин та устаткування важко переоцінити.

Вже перші систематичні дослідження, які були виконані з метою оцінки протиокисних властивостей координаційних сполук МL<sub>n</sub> у складі нафтопродуктів, засвідчили, що МL<sub>n</sub> виявляють не лише протиокисні, але й інші хімотологічно важливі властивості – протизношувальні, протирадіаційні, антифрикційні, біоцидні та інші, тобто є поліфункціональними додатками. Характерно, що комплекси металів ефективніші за ацидоліганди НL.

Крім того, виявлено, що координаційні сполуки перехідних металів в складі мастильних композицій здатні модифікувати поверхні тертя і поліпшувати тим самим їх механічні властивості, внаслідок проникнення легувальних компонентів в приповерхневі шари тертя. Глибина проникнення катіона металу добавки у сталеву матрицю тіла тертя досягає 0.1 мкм [12], проте зауважимо, що наведені дані стосуються випробувань у товарних мінеральних та синтетичних оливах.

Незважаючи на довготривалий термін досліджень, молекулярний механізм дії координаційних сполук як змащувальних добавок у вузлах тертя не визначено дотепер. Напівемпіричним шляхом встановлено, що із усього розмаїття протизношувальних добавок до мастильних матеріалів на основі мінеральних та синтетичних олив, найефективнішими є координаційні сполуки перехідних металів та фосфор-, сірковмісних органічних лігандів. Одними із перших координаційних сполук, що були запатентовані у 1944 році [13] як складові поліфункціонального добавки, були діалкілдитіофосфати цинку ( $Zn(DDTP)_2$ ). Цей додаток, нарівні з протиокисними, надає технічним оливам високих протизношувальних [14] та антикорозійних властивостей, і тому до сьогодні знаходить широке застосування. Означені комплекси металів за сучасними екологічними нормами відносяться до класу речовин [15], які небезпечні для природного середовища; крім того, сірковмісні добавки є „отрутами” для мідьвмісних пар тертя, таких як бронза/сталь, оскільки викликають прискорення їх зношування.

Спроби деяких фірм адаптувати товарні фосфор-, сірковмісні добавки для використання в мастильних композиціях на основі базових олив біологічного походження приводять до паліативних технічних рішень – екобезпечна базова олива набуває якості небезпечного для довкілля мастильного матеріалу. Спираючись на власний досвід розробок мастильних матеріалів та систем змащування для величезного різноманіття машин та обладнання, фахівці інженерного корпусу армії США (U.S. Army Corps of Engineers (USACE)) однозначно визначили необхідність розробок нових добавок, від початку орієнтованих для застосування в складі біобазованих мастильних композицій, дійсно безпечних для довкілля [16]. Одним із прикладів реалізації цієї світової

тенденції є розробка екологічно безпечної мастильної композиції для формування тиском виробів із листового металу [17].

Відомо, що для комплексів  $ML_2$  з однаковим лігандним оточенням (зокрема, L –  $(iso-C_3H_7O)_2P(S)S$ ) протизношувальна ефективність змінюється в такій послідовності:  $MoO_2 > Cu > Co > Ni > Zn > Fe > Cd > Ba > Ca$ , тобто суттєво залежить від природи металу, а також ступеня його окиснення [12].

Для найбільш повного задоволення екологічних вимог було застосовано біоміметичний підхід у відборі хімічних структур розроблюваних модельних комплексів-додатків. Як центральні атоми були обрані магній, мідь та молібден, що належать до ряду незамінних елементів (Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, та інш.) біохімічних систем живих організмів [18]. Окрім того, важливо, що відібрані елементи мають принципово різні властивості з погляду на механохімічні перетворення поверхонь у контактних зонах вузлів тертя. Відомо, наприклад, що молібден проявляє вищу за залізо спорідненість до вуглецю та карбідів та утворює у сталевій матриці спеціальні карбіди [19]. Магній не створює окремих карбідів та твердих розчинів із залізом, але, як нещодавно виявлено [20], є трибологічно ефективною легувальною домішкою, яка підвищує стійкість карбідних структур заліза, проникаючи до складу поверхневих плівок легovanого  $\epsilon$ -карбіду сталі мартенситного класу та легovanого цементиту. Атоми ж міді збільшують стійкість феритної фази, ефективно утворюючи тверді розчини, чим обумовлюють руйнування карбідних фаз заліза.

Як ліганди обрані  $\beta$ -дикарбонільні сполуки та гідроксамові кислоти, які містять типові для біологічних систем функціональні координуючі групи. Молекулярні маси вуглеводневих замісників лігандів відбирали такі, що надавали б достатню розчинність сполукам в естерних базових середовищах, та при цьому дозволяли б проводити очищення модельних речовин звичайними для хімії координаційних сполук методами – кристалізацією, сублімацією.

Слід відмітити, що  $\beta$ -кетоестери можуть мати самостійне застосування в складі мастильних матеріалів як ефективні модифікатори тертя [21]. Авторами [22, 23] розроблено ефективний метод синтезу  $\beta$ -кетоестерів первинних, вторинних і третинних вищих спиртів з

використанням неорганічних нано-сорбентів – молекулярних сит. Простота апаратурного оформлення, можливість багаторазової регенерації молекулярних сит, а також використання сировини рослинного походження робить запропонований метод придатним для створення екологічно чистої промислової технології.

На основі гідроксамових кислот авторами був розроблений раніше поліфункціональний додаток ІМ-28 ( $\text{NiL}_2$ ), який за всіма параметрами (трибологічним і протиокисним) перевищує  $\text{Zn(DDTP)}_2$ , але має обмежену розчинність в базових оливах і тому знайшов використання лише у складі мастил [24, 25].

Гідроксамові кислоти викликають інтерес, оскільки є власне антиоксидантами [26]. Комплекси на їх основі здатні інгібувати аутоокиснення органічних субстратів в реакціях, локалізованих як на ліганді, так і на центральному атомі (у випадку перехідних металів). Наявність протиокисних властивостей у додатків до базових олив біологічного походження, що є похідними ненасичених жирних кислот, є вкрай важливим, проте це питання не є темою даної роботи.

#### СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК $\text{Mg(II)}$ , $\text{Cu(II)}$ ТА $\text{Mo(VI)}$

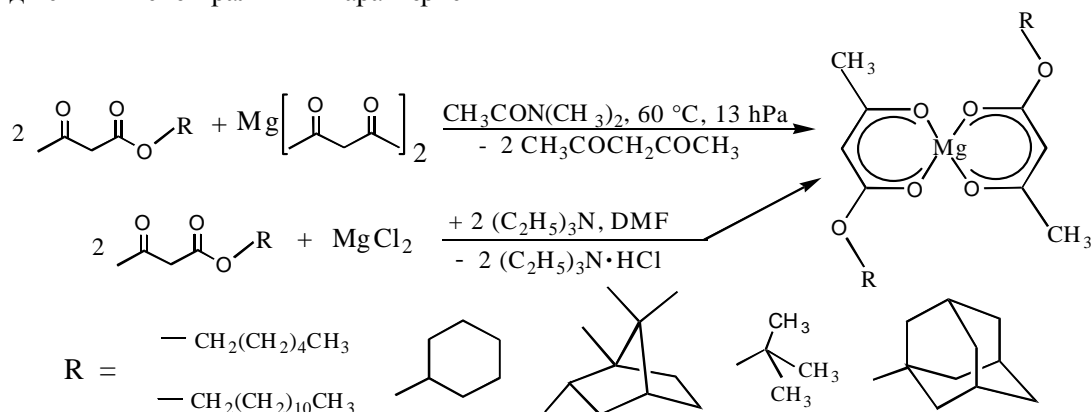
При розробці методів синтезу модельних комплексів-додатків відпрацьовувалося декілька варіантів (синтез в апротонних полярних розчинниках, у водно-органічних сумішах, на межі поділу фаз незмішуваних розчинників). Серед останніх можна відібрати такі, що можуть бути легко адаптовані для промислового виробництва товарних додатків. Методом ідентифікації хімічної будови синтезованих додатків може служити відповідність їх спектральних характеристик

данам спектроскопії модельних сполук з визначеною методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) будовою.

Спектральні дослідження синтезованих комплексів проводили на приладах: Spexord M 80, оснащений IBM-сумісною операційною системою (ІЧ-область, таблетки  $\text{KBr}$ ), ЯМР-спектрометри Varian VXR-300 та BRUKER AVANCE 400, рентгеноструктурні – на монокристальному дифрактометрі Bruker SMART APEX2 ( $\text{MoK}_\alpha$  – випромінювання,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графітовий монохроматор), елементний аналіз – на аналізаторі Carlo Erba 1106.

Незважаючи на довготривалий термін дослідження  $\beta$ -дикарбонільних сполук металів, в літературі відсутні методики, що придатні для одержання безводних біс-комплексів магнію з  $\beta$ -кетоестерами вищих спиртів. Так, наведено синтез етилацетоацетату шляхом взаємодії  $\text{MgO}$  з пролігандом в бензолі з азеотропною відгонкою води [27]. Аналогічна реакція у випадку  $\beta$ -кетоестерів вищих спиртів не відбувається. Крім того, проблема адаптації методик, що розроблені для одержання  $\beta$ -дикетонатів магнію, для синтезу комплексів з  $\beta$ -кетоестерами полягає в можливості переестерифікації пролігандів в процесі реакції [28].

Нами розроблено нові методи синтезу безводних біс-комплексів магнію з  $\beta$ -кетоестерами вищих спиртів [29], що полягають у взаємодії солі  $\text{Mg(II)}$  з пролігандом в умовах повної відсутності атмосферної вологи та в обміні ацетилацетонатного фрагмента на  $\beta$ -кетоестерний в ацетилацетонаті  $\text{Mg(II)}$  в умовах повільної відгонки ацетилацетону з висококиплячим розчинником у вакуумі за схемою:



За розробленими методиками синтезовано ряд високорозчинних в органічних середовищах (ліпофільних) комплексів загальної формули  $MgL_2$ , де L – депротоновані фрагменти гексил-, додецил-, циклогексил-, борніл-, трет-бутил- та 1-адамантилацетоацетату. Зустрічний синтез наведених координаційних сполук є підтвердженням їх хімічної будови. За

даними  $^1H$  ЯМР-спектроскопії (зокрема, область резонансу метинового протона) комплекси магнію в розчинах існують у вигляді мономера, або у вигляді суміші мономер/олігомер в залежності від сольватуючих властивостей розчинника ( $CDCl_3$ , ДМСО-d<sub>6</sub>,  $C_7D_8$ ). За даними PCA біс(1-адамантилацетоацетато)магній(II) ( $Mg(AdAcac)_2$ ) має тримерну будову (рис. 1).

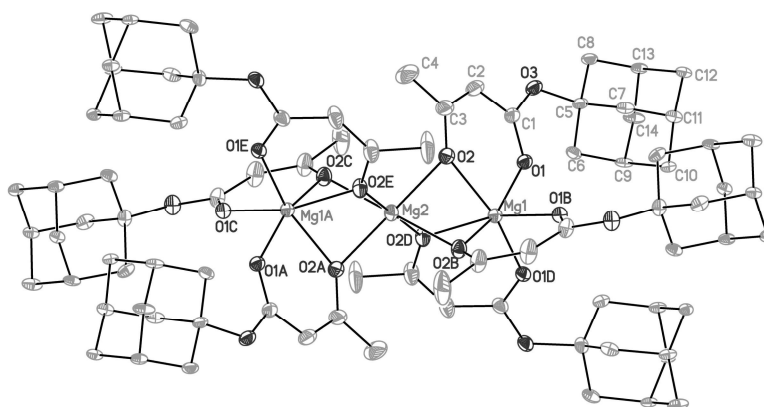


Рис. 1. Молекулярна структура біс(1-адамантилацетоацетато)магнію(II) (атоми водню випущені для ясності)

Серед синтезованих комплексів магнію найбільш придатним для трибологічних досліджень є біс(додецилацетоацетато)магній(II) ( $Mg(DdAcac)_2$ ), монокристал якого, на жаль, одержати не вдалося. Проте порівняння даних  $^1H$  ЯМР-спектроскопії для останнього та  $Mg(AdAcac)_2$  свідчить, що вони мають однакову будову в розчинах, і, ймовірно (висока вірогідність), в кристалічному стані. Це припущення стосується і інших синтезованих комплексів, враховуючи, що вони містять менш об'ємні замісники.

Комплекси міді активно досліджуються та патентуються як добавки до мастильних матеріалів [30, 31]. Для порівняння протизношувальної ефективності у базових оливах рослинного походження комплексів  $CuL_2$ , що мають різну природу хелатного вузла та різні просторові характеристики замісників у лігандах, було синтезовано ряд мідних біс-хелатів, серед яких як відомі, так і нові. Зокрема – біс-гексил- ( $Cu(HexAcac)_2$ ), біс-додецил- ( $Cu(DdAcac)_2$ ), біс-трет-бутилацетоацетат міді(II) ( $Cu(tBuAcac)_2$ ), біс-2,4-декандіонат ( $CuDD_2$ ) та біс-2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонат (дипівалоїлметанат) міді(II) ( $CuDPM_2$ ), а також біс(N-метилдекано-

гідроксамато)мідь(II),  $Cu(N-MDH)_2$ . Синтез проводили за відомою методикою [32].

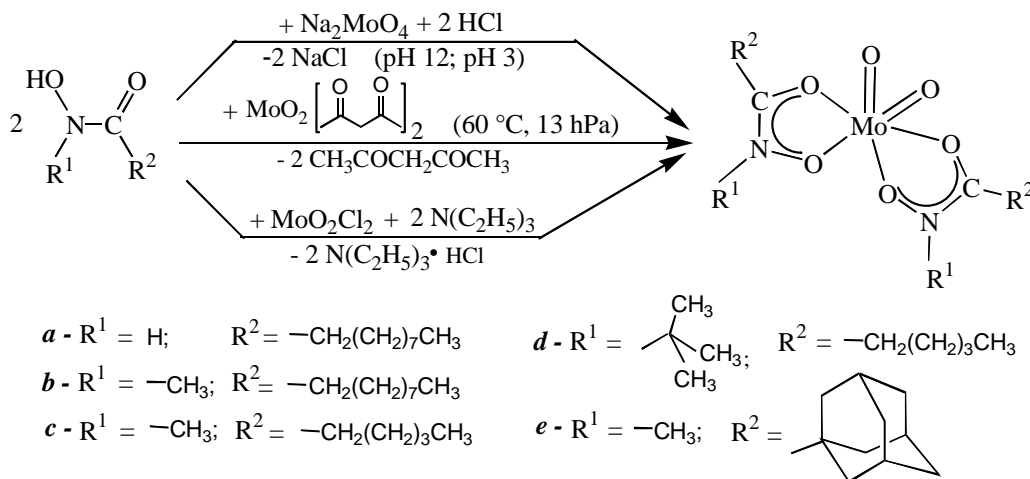
Спектральними дослідженнями встановлено, що як у кристалічному стані, так і в розчинах неполярних та слабкополярних розчинників синтезовані сполуки є ізоструктурними: мають плоско-квадратну будову хелатного вузла [33], що добре узгоджується з рентгеноструктурними даними для  $CuDPM_2$  та  $Cu(tBuAcac)_2$  [34].

Як вже відмічалось вище, в ряду перехідних металів комплекси  $MoO_2(VI)$  виявляють найкращі протизношувальні властивості.

Координаційні сполуки діоксо-молібдену(VI) можуть бути одержані різними методами в залежності від того, який з прекурсорів –  $Na_2MoO_4$ ,  $MoO_2Cl_2$  чи  $MoO_2(acac)_2$ , використовується як джерело центрального атома цих комплексів [35]. Були розроблені нові методи, що адаптовані для синтезу ліпофільних комплексів  $MoO_2$  з гідроксамовими кислотами, які модифіковані об'ємними алкільними замісниками [36]. За розробленими методами у відповідності до наведеної нижче схеми синтезовані та досліджені (ІЧ-,  $^1H$  ЯМР-спектроскопія, PCA) наступні нові сполуки:

біс(деканогідроксамато)-діоксо-молібден (VI) –  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$  (a), біс(N-метилдеканогідроксамато)-діоксо-молібден (VI) –  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  (b), біс(N-метилгексаногідроксамато)-діоксо-молібден (VI) –  $\text{MoO}_2(\text{N-MHH})_2$  (c), біс(N-

трет-бутилгексаногідроксамато)-діоксо-молібден (VI) –  $\text{MoO}_2(\text{N-tBuHH})_2$  (d), біс(N-метил-1-адамтаногідроксамато)-діоксо-молібден (VI) –  $\text{MoO}_2(\text{N-MAdH})_2$  (e):



За даними РСА, комплекси  $\text{MoO}_2\text{L}_2$  мають форму спотвореного октаедра з *цис*-розташуванням оксо-атомів та *цис*-розташуванням донорних атомів кисню гідроксамато-лігандів, міжатомні відстані та валентні кути координаційних вузлів майже ідентичні. Суттєва відмінність стеричних властивостей замісників лігандів позначається лише на величинах дієдричних кутів між площинами хелатних циклів. Особливості будови комплексів полягають в упаковці монокристалів. Зокрема, упаковка монокристала комплексу  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$  реалізується утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків за рахунок рухливого атома водню групи (Mo-ON-H). Для порівняння на рис. 2 представлена упаковка монокристалів найближчих за складом комплексів  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$  та  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ .

#### Трибологічні властивості комплексів Mg(II), Cu(II) та Mo(VI) у складі модельних мастильних композицій на основі етиллаурату

Використання індивідуальних хімічних сполук як діючих речовин, на відміну від товарних мастильних додатків, що є, як правило, сумішами, а також хімічно чистих базових середовищ (товарні базові оливи – також суміші) може забезпечити однозначну трактовку результатів трибологічних випробу-

вань мастильних композицій, які моделюють товарні мастильні матеріали.

Етиловий естер лауринової кислоти відібрано як прийнятну з екологічних міркувань базову оливу для створення модельних мастильних композицій. Сполука нетоксична і має широкий температурний діапазон рідкого стану. Синтезували етиллаурат естерифікацією лауринової кислоти етанолом, виходячи з легко доступної і дешевої сировини рослинного походження, за відомою методикою [37]. Після повторної фракційної перегонки ( $T_{\text{кип}} 92^\circ\text{C}$ , 12 Па), вказана сполука мала прийнятну чистоту, 99.7 % (GC/MS Agilent 6890/5973 inert). Етиллаурат є однією з найбільш стійких до процесів термоокисно-вальної деструкції базових олив, що мінімізує вплив самоокиснення на трибологічні характеристики мастильної композиції [38].

Серед синтезованих комплексів Mg(II), Cu(II) та Mo(VI) були відібрані найкраще розчинні в етиллаураті, і тому найбільш придатні для трибологічних досліджень:  $\text{Mg}(\text{DdAcac})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{N-MDH})_2$  та ряд 1,3-дикарбонільних похідних міді ( $\text{Cu}(\text{HexAcac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{DdAcac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{tBuAcac})_2$ ,  $\text{CuDD}_2$ ,  $\text{CuDPM}_2$ ). Модельні мастильні композиції – розчини в етиллаураті зазначених комплексів магнію (0.03 моль/л) (зразок 1), міді (0.07 моль/л) (зразки 2-7) та

молібдену (0.03 моль/л) (зразки 8, 9) випробувались на протизношувальні та антифрикційні властивості за стандартними методиками (ASTM D 4172-94, ASTM D 6425-99)

на чотирикульковому (Falex) та зворотно-поступальному (Optimol SRV) пристроях тертя відповідно. Матеріал пар тертя – сталь ШХ15 (HRC 62).

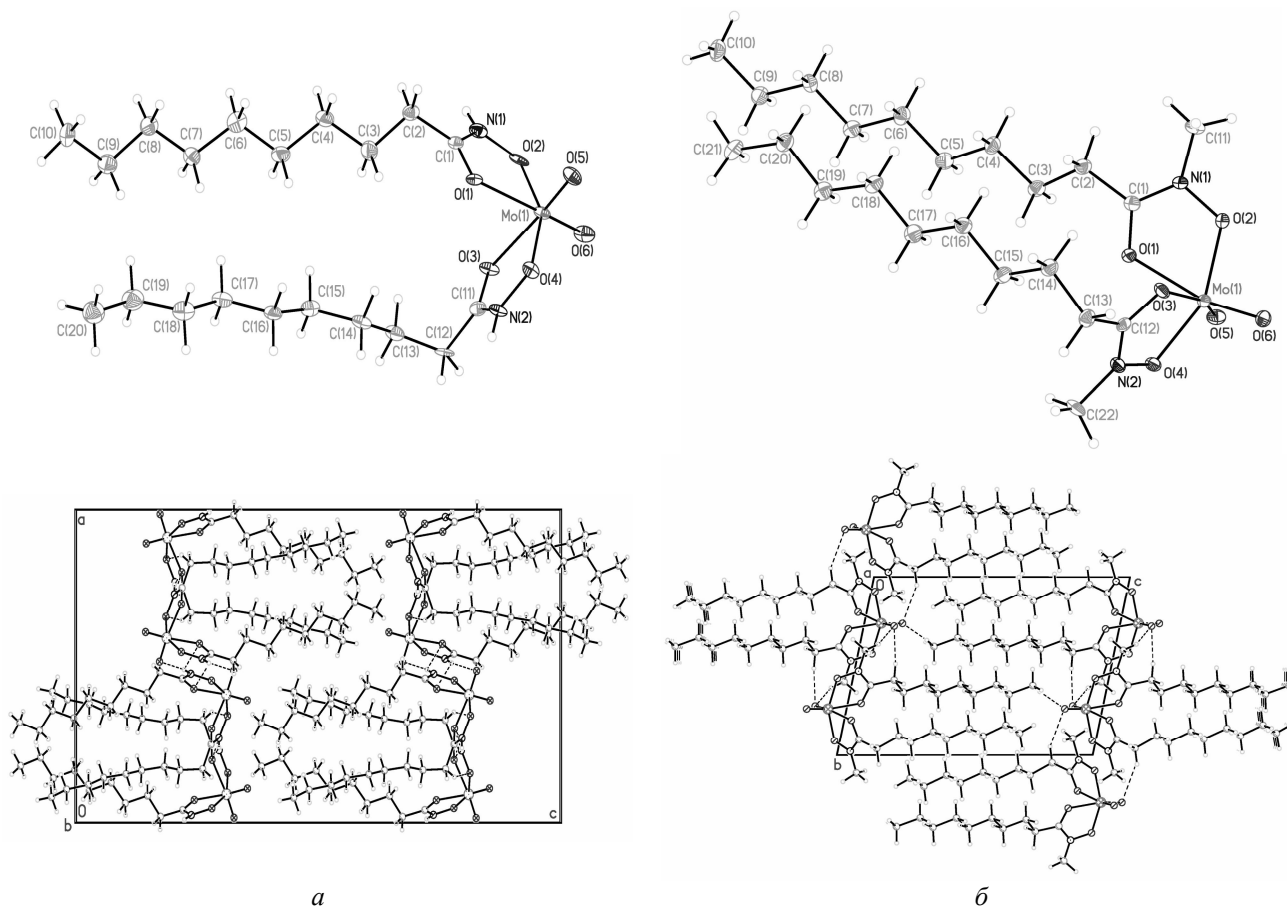


Рис. 2. Молекулярна структура та упаковка монокристалів комплексів MoO<sub>2</sub>(DH)<sub>2</sub> (а) і MoO<sub>2</sub>(N-MDH)<sub>2</sub> (б)

Аналіз результатів випробувань, що наведені в таблиці 1, свідчить, що етиллаурат, хоч і є малов'язкою рідиною (2.63 мм<sup>2</sup>/с, 40 °С) виявляє високі трибологічні властивості. Протизношувальні характеристики (D<sub>3</sub> = 0.53 мм) етиллаурату при даних навантаженнях перевищують такі не лише товарних нафтових (D<sub>3</sub> = 0.72 мм) та синтетичних (D<sub>3</sub> = 0.76 мм) олив, але й навіть трикрезилфосфату (D<sub>3</sub> = 0.59 мм) за даними методу ASTM D 4172. Фосфати, як відомо, мають високу змащувальну здатність, особливо стосовно сталевих пар тертя. В режимі граничного змащування, коли мастильні властивості оливи в більшій мірі визначаються хімічним складом, ніж в'язкістю, фосфорні сполуки працюють за принципом «хімічного полірувального ефекту», локальні хімічні реакції між базовою оливою або

змащувальним додатком та металом відбуваються в «гарячих точках» мікроконтактів між виступами тертьових поверхонь. В цих реакціях утворюються сполуки (або сплави), що призводить до перерозподілу навантажень внаслідок пластичної деформації [38].

Величини слідів зношування досліджуваних модельних композицій того ж порядку, що і для чистого етиллаурату. Лише для зразка 9 (додаток - MoO<sub>2</sub>(N-MDH)<sub>2</sub>) помітно покращуються як протизношувальні (D<sub>3</sub> = 0.47 мм), так і антифрикційні властивості (f<sub>поч</sub> = 0.048, f<sub>кін</sub> = 0.049) у порівнянні з базовою оливою.

Аналізуючи дані таблиці 1, слід окремо відзначити, що комплекс Mg(DdAcac)<sub>2</sub> (зразок 1) виявляє протизношувальну активність, вищу за таку для сполук міді. Відносно покращання

протизношувальних властивостей магнієвмісного додатку порівняно з даними для лужно-земельних металів [12], що отримані при кімнатній температурі у базових мінеральних оливах, ймовірно пов'язане з інтенсифікацією процесів утворення плівок  $\epsilon$ -карбиду [19] при 75 °С.

Відмінні мастильні властивості базового середовища, ймовірно, маскують дію додатків досліджуваних композицій за умов однобічно спрямованого тертя під час випробувань методом ASTM D 4172. Для адекватнішої оцінки трибологічних властивостей досліджуваних координаційних сполук у випробуваннях був застосований режим зворотно-поступального руху кулі відносно площини згідно з методом ASTM D 6425. В методі застосовують також кінематичну схему точкового герцівського контакту, дещо менші,

але загалом близькі пружні (максимальний тиск контактної зони [39] з врахуванням вдвічі меншої відносної кривизни поверхонь у 1.29 разів менший порівняно з ASTM D 4172) та теплові (50 проти 75 °С) навантаження контактної зони. Водночас, зворотно-поступальний рух кулі обумовлює принципово відмінний від попереднього (значно жорсткіший) режим пластичної деформації та зношування поверхневих шарів сталі.

Аналіз результатів означених випробувань (табл. 2) свідчить, що комплекси-додатки суттєво покращують як протизношувальні, так і антифрикційні характеристики базової оливи, і тому можуть бути прототипами для розробок товарних додатків для екобезпечних мастильних матеріалів.

**Таблиця 1.** Протизношувальні та антифрикційні властивості гідроксаматних і  $\beta$ -дикарбонільних комплексів  $\text{MoO}_2(\text{VI})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  та  $\text{Mg}(\text{II})$  за чотирикульової схеми тертя (ASTM D 4172)<sup>а</sup>

№ зразка	Мастильна композиція: розчин в базовій оливі	$D_3$ , мм	Коефіцієнт тертя	
			$f_{\text{поч.}}$	$f_{\text{кінц.}}$
0	етиллаурат (базова олива)	0.53	0.054	0.056
1	$\text{Mg}(\text{DdAcac})_2$	0.53	0.048	0.049
2	$\text{CuDPM}_2$	0.58	0.055	0.054
3	$\text{CuDD}_2$	0.57	0.058	0.060
4	$\text{Cu}(\text{HexAcac})_2$	0.74	0.06	0.06
5	$\text{Cu}(\text{tBuAcac})_2$	0.72	0.059	0.066
6	$\text{Cu}(\text{DdAcac})_2$	0.73	0.047	0.046
7	$\text{Cu}(\text{N-MDH})_2$	0.58	0.036	0.039
8	$\text{MoO}_2(\text{DH})_2$	0.53	0.051	0.053
9	$\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$	0.47	0.048	0.049

**а:** навантаження 392 Н;  $D_3$  - діаметр сліду зношування;

$f_{\text{поч.}}$  - середнє значення коефіцієнта тертя за перші 15 хв випробування;

$f_{\text{кінц.}}$  - середнє значення коефіцієнта тертя за останні 15 хв випробування.

**Таблиця 2.** Протизношувальні та антифрикційні властивості гідроксаматних і  $\beta$ -дикарбонільних комплексів  $\text{MoO}_2(\text{VI})$  та  $\text{Cu}(\text{II})$  за умов зворотно-поступального руху сталевої пари куля-площина (ASTM D 6425)

№ зразка	$D_3$ , мм	$f_{\text{min}}/f_{\text{max}}$	$f_{15}$	$f_{30}$	$f_{90}$	$f_{120}$
Етиллаурат	1.46	0.105/0.153	0.133	0.114	0.130	0.138
2	0.98	0.120/0.155	0.125	0.123	0.121	0.120
3	0.99	0.119/0.153	0.127	0.123	0.121	0.119
4	1.05	0.110/0.137	0.122	0.121	0.112	0.111
5	1.05	0.127/0.138	0.130	0.135	0.135	0.138
8	0.96	0.108/0.138	0.120	0.111	0.109	0.109
9	0.91	0.102/0.128	0.115	0.105	0.102	0.102



МЕХАНОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ  
СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ  
ПІД ДІЄЮ КОМПЛЕКСІВ-ДОДАТКІВ Mg(II),  
Cu(II) ТА Mo(VI)

Поверхні слідів зношування зразків (стаціонарних куль чотирикулькової пари) після стандартних випробувань (ASTM D 4172) досліджували з використанням Оже-мікронзондів JEOL JAMP 10S та JEOL JAMP-9500 F методами растрової електронної мікроскопії, електронної Оже-спектроскопії та ступінчастого розпорошення поверхневих шарів іонами аргону. Для Оже-спектрального дослідження відбирались найстійкіші до зношування ділянки на сліді тертя, а саме, виступи мікронерівностей віддалені від ймовірних мікротріщин. Детальний опис методики Оже-спектрального аналізу наведено в роботі [40].

Для науковців, які мають справу з проблемами тертя та зношування, найважливішим моментом всіх роздумів є питання, чи формується захисний шар ззовні, або ж навпаки, модифікується матеріал в об'ємі.

Найвагомішим досягненням київської трибологічної школи, керованої в 70–90 роках минулого століття професором Б.І. Костецьким та його учнями, було виявлення та дослідження умов утворення та функціонування на поверхнях тертя металів тонких поверхневих плівок вторинних структур, що мали (ультра)дрібнодисперсну структуру [41]. Детально обґрунтовувалась концепція, що це підповерхневі шари металів, які внаслідок довготривалої пружно-пластичної деформації в контактній зоні тертя насичуються за дифузійними механізмами елементами мастильного середовища, перш за все, електронегативними. В подальшому доведено (зокрема, [40]), що подібні поверхневі шари металів мають нанокристалічну будову.

Водночас, особлива увага дослідників була прикута до дитіофосфатів цинку з органічними лігандами. В роботах Дж. Мартіна зі співавторами [42] було виявлено, що ці сполуки в контактній зоні тертя сприяють утворенню поверхневих кристало-аморфних неорганічних плівок, адгезійно зв'язаних з поверхнею сталі і здатних переноситись вздовж напрямку тертя. Важливою ознакою цих плівок була наявність у їх складі не стільки сполук цинку, скільки нанодиспергованих сполук заліза, зокрема фосфатів, що засвідчило вплив

процесів зношування сталі на перебіг їх зародження. Аналіз профілів компонентного складу поверхонь тертя виявив наявність комплексної будови плівок, в якій значні за товщинами прошарки адгезійного типу були поєднані з поверхневими шарами сталі, що характеризувалися дифузійними розподілами кисню, сірки, вуглецю. Катіони цинку достовірно зафіксовано в межах адгезійних прошарків.

Сучасні дослідження доводять, що вказана комплексна тонкоплівкова структура механохімічно утвореного поверхневого шару сталі є доволі розповсюдженою у випадках пар тертя, кінематичні елементи яких виготовлено зі сталей мартенситного класу [20]. Діапазон температур (160–180 °C), в якому відбувається термічне розкладання дитіофосфатів цинку, збігається з верхньою температурною межею існування структури гартувального мартенситу. Особливість цих дитіофосфатів проявляється також у тому, що їх хімічна модифікація (наприклад, нафтенатами міді з метою покращання антиоксидантних властивостей [43]) призводить до зникнення вказаного вище адгезійного прошарку водночас із різкою зміною інших мікроструктурних властивостей поверхонь тертя. Аналіз можливих механізмів цього явища обумовлює гіпотезу багатоваріантності процесів механохімічного структурування сталі під впливом координаційних сполук металів та необхідність їх дослідження з огляду на мікроструктурні перетворення, що супроводжують розклад мартенситної складової поверхонь сталі при терті.

Наявність катіонів металів – центральних атомів комплексів-додатків в об'ємі тіла тертя відмічається в роботі [12]. Автори [44] довели низкою інструментальних методів, зокрема методом радіоактивних міток (RNT) та Оже-спектрального глибинного профілювання, що сторонні хімічні елементи (атоми металів) проникають на глибину до декількох сотень нанометрів під поверхні тертя досліджуваних сталевих зразків. Глибини проникнення останніх в тіло тертя корелюються з мікротопографією поверхонь (довжиною хвиль та їх амплітудою). Вказані наноефекти мають своє віддзеркалення на макрорівні, а саме, у значеннях коефіцієнтів тертя та величинах зношування досліджуваних пар тертя [45].

В роботі [46] на чотирикульковому пристрої тертя проведено дослідження трибологічних властивостей діалкілдітіофосфату лантану ( $\text{La}[\text{S}(\text{S})\text{OR}_2]_3$ , де R – ізо-октил) в складі мастильної композиції на основі нафтової оливи. При цьому методами Оже- та рентгенофотоелектронної спектроскопії було, як і у випадку дітіофосфатів цинку [42, 43], виявлено комплексну адгезійно-дифузійну побудову поверхневих шарів сталі, але доведено, що атоми лантану, окрім адгезійного прошарку, проникають глибоко в підповерхневий прошарок дифузійної природи. Відзначимо, що значна концентрація атомів вуглецю в межах всього дослідженого в [46] дифузійного прошарку свідчить про перебіг характерних мікроструктурних перетворень сталі мартенситного класу та феномен впливу на процеси утворення поверхневого шару карбідної протоструктури [20].

Описані вище наукові досягнення фірми IAVF AG (2003–2006 рр.) [45] та авторів [46] узгоджуються із структурно-енергетичною концепцією тертя та зношування (синергізм та самоорганізація трибосистем) професора Б.І. Костецького [41].

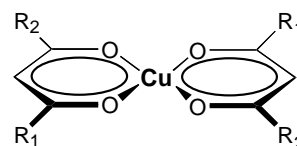
В останні декілька десятиліть було проведено широкі наукові дослідження та розроблено нові технології підвищення протизношувальної стійкості вузлів тертя шляхом імплантації прискорених іонів в металеві поверхні [47]. Виявлено, що в умовах тертя попередньо імплантовані атоми з поверхні переносяться в глибину матриці в результаті ефекту трибодифузії. Подібне легування приповерхневих шарів збільшує ефективність зон тертя [48]. Вказана технологія досить широко використовується для виробництва малогабаритних деталей машин, але має певні недоліки: по-перше, вона не може бути використана для великогабаритних виробів (наприклад, для підшипників із зовнішнім діаметром до двох метрів); по-друге, процес імплантації є надзвичайно енерговитратним і, головне, одноразовим актом, що відбувається лише при виготовленні або при капітальній реставрації виробу. Таке проникнення легувальних компонентів в глибину тіла тертя відбувається при застосуванні як змащувальних додатків мастильних композицій деяких координаційних (хелатних) сполук. На відміну від вказаного вище, трибосистема містить „депо” легувальних компонентів у вигляді

розчинів додатків, тому процес легування приповерхневих шарів зон тертя є перманентним – відбувається постійно протягом роботи вузла тертя.

За даними одержаних нами Оже-спектральних досліджень зон зношування у підповерхневих шарах слідів тертя виявлені атоми молібдену та міді, останні проникають в значно менших концентраціях порівняно з атомами молібдену. Максимальна концентрація міді сягає величин 7–10 ат. %, що в цілому в 2–4 рази менше, ніж для молібдену. Атоми магнію додатку  $\text{Mg}(\text{DdAcac})_2$  знайдені лише на поверхні зони тертя. При цьому слід відмітити, що результати дослідження магній-вмісних додатків іншої природи [19] засвідчили наявність методичних особливостей та складність Оже-спектрального вивчення мікродомішок цього елемента у складі поверхневих прошарків сталі. Вплив комплексів  $\text{Mg}(\text{II})$  на утворення зносостійких мікроструктур на третьових поверхнях сталей мартенситного класу потребує подальшого вивчення.

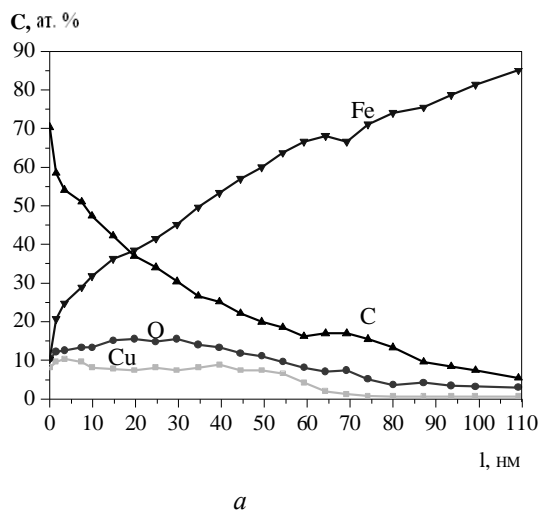
Глибини проникнення атомів міді складають від 11 нм для додатку  $\text{CuDD}_2$  до 65 нм для  $\text{CuDPM}_2$  (рис. 3), 100 нм для  $\text{Cu}(\text{DdAcac})_2$  [49] і 70 нм для гідроксаматного комплексу  $\text{Cu}(\text{N-MDH})_2$ .

Для нас було несподіванкою, що комплекс  $\text{CuDPM}_2$ , маючи набагато краще екранування центрального атома розгалуженими алкільними групами у порівнянні з  $\text{CuDD}_2$  який містить лінійні алкільні замісники, може дати такий змащувальний ефект. Однак, як відомо, досліджувані комплекси мають пласку будову хелатного вузла. Останнє є наслідком залучення *d*-орбіталей атомів міді в узагальнену  $\pi$ -електронну систему, яка охоплює обидва хелатні кільця, спільно з атомом металу, чим стабілізується загальна пласка біциклічна структура хелатного каркаса.



В комплексі  $\text{CuDPM}_2$  центральний атом має дев'ять *d*-електронів і, добудовуючи свою *d*-оболонку до стабільної конфігурації  $d^{10}$ , виступає як акцептор, чим підсилює проявлення донорних властивостей алкільними

замісниками лігандів [50]. Різну глибину проникнення атомів міді під поверхню тертя можна пояснити різницею електронно-донорної спроможності замісників ( $t\text{-Bu} > \text{Hex} > \text{Me}$ ) хелатних циклів в комплексах  $\text{CuDPM}_2$  та  $\text{CuDD}_2$ . Виявлені вказаним методом атоми міді на сліді тертя та під поверхнею можна



інтерпретувати як продукт хімічної взаємодії змащувального додатку та сталевого тіла тертя.  $\beta$ -Дикарбонільні комплекси міді(II) схильні до взаємодії з різного роду окисненими поверхнями, так в роботі [51] була показана можливість хемосорбції ацетилацетонату міді(II) на поверхні кремнезему.

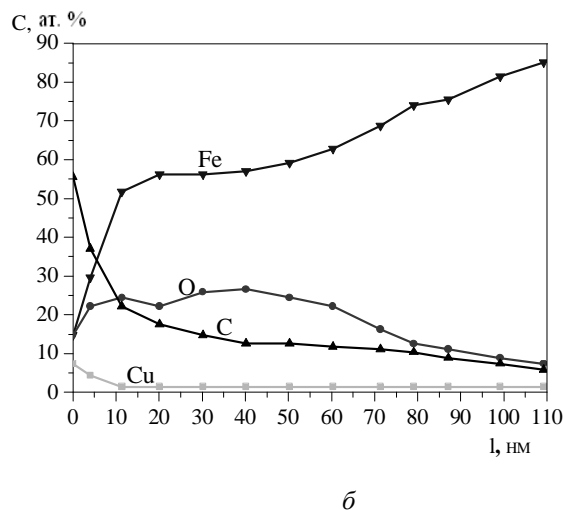


Рис. 3. Вміст елементів по глибині сталевій матриці під слідом тертя (C – концентрація,  $l$  – глибина, а – додаток  $\text{CuDPM}_2$ , б – додаток  $\text{CuDD}_2$ )

Алкоксигрупа ( $\text{Cu}(\text{DdAcac})_2$ ) спричиняє подвійну дію, з одного боку, виявляючи досить сильний індукційний ефект, відтягує електронну густину з хелатного кільця і збільшує позитивний заряд на міді. З іншого боку мезомерний ефект цієї групи спричиняє протилежну дію. Як наслідок, для комплексів  $\text{CuDPM}_2$  і  $\text{Cu}(\text{DdAcac})_2$  спостерігаються досить близькі значення глибин проникнення атомів міді в сталеву матрицю під слідом зношування досліджуваних зразків.

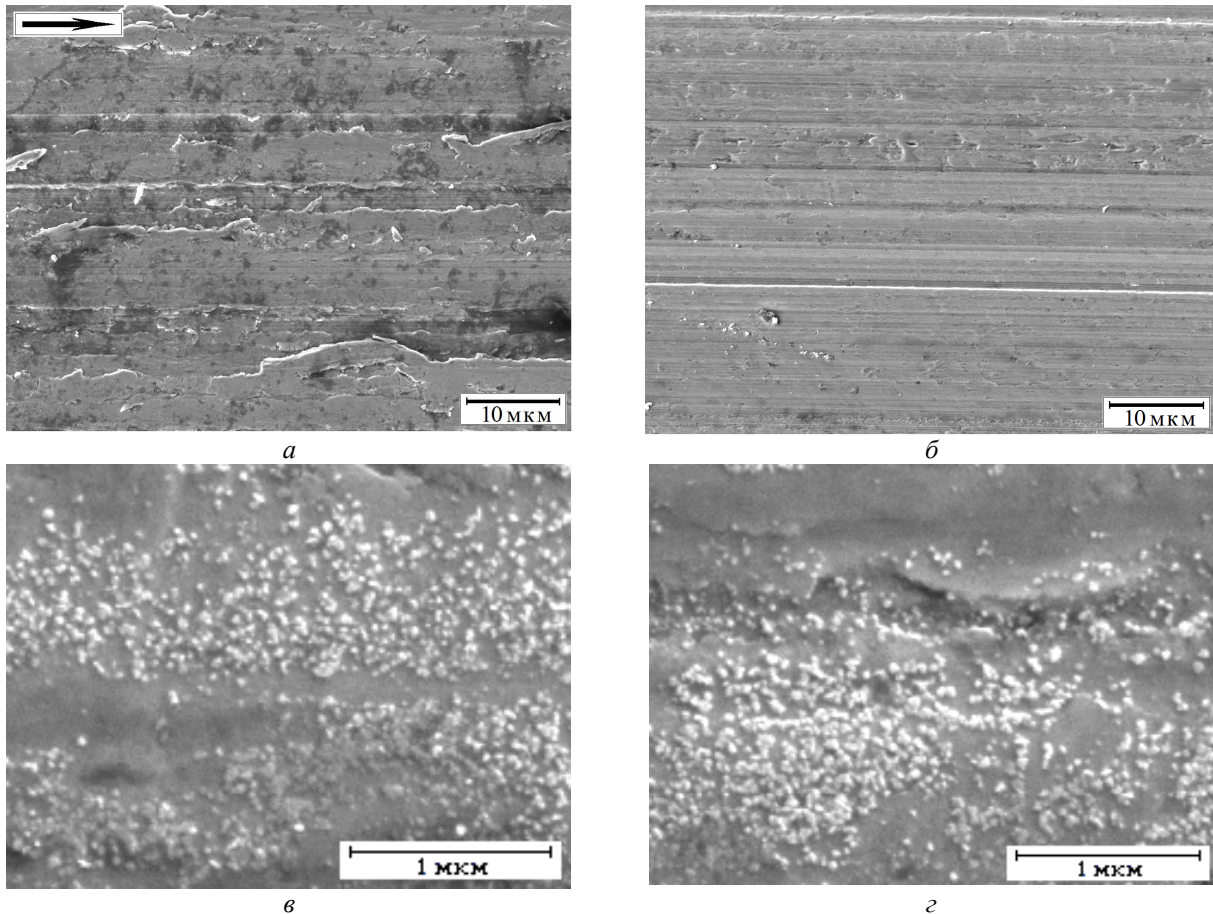
Для  $\text{Cu}(\text{N-MDH})_2$  було виявлено цікавий факт при підвищення температури експерименту на чотирикульковому пристрої тертя від 75 до 110 °C, а саме: хелат міді проявляє себе не стільки як змащувальний додаток у мастильній композиції, скільки як ефективний агент для високоякісного полірування поверхні високоміцної сталі [52] (рис. 4 а, б). Вигладжений мікрорельєф та мікроструктурні особливості сталевій поверхні (рис. 4 б) свідчать, що зростання інтенсивності зношування та коефіцієнту тертя обумовлені не процесами схоплення поверхонь пари тертя, а механохімічними перетвореннями контактної зони тертя, властивими досліджуваному темпе-

ратурному діапазону (110 °C) для розчину гідроксаматного комплексу міді в етиллаураті.

За температури 130 °C на поверхні сталі вздовж деяких смуг ковзання в центральній зоні сліду зношування спостерігали утворення адгезійного шару та його своєрідну нанокристалізацію (рис. 4 в – нанозерна світлого відтінку). Також у мікрозонах підвищених механічних напружень із збільшеною дефектністю поверхні відбулося утворення структур явно дендритного типу (рис. 4 г). Мікрофаза, що створила дендритні візерунки на третьовій поверхні, проявилась у вигляді нанозерен з ефективним розміром близько 30 нм, але зустрічаються нанозерна з розмірами 20–40 нм. Вказані нанозерна мали підвищений вміст атомів міді (до 5.6 ат. %). Співвідношення концентрацій міді та вуглецю виявилось близьким до стехіометрії  $\text{CuC}$ . Сумарна концентрація заліза та кисню в цьому випадку дорівнювала 83 ат. %. Характер візерунків на рис. 4 г свідчить, що нанокристалізація поверхневого шару відбувалась вже після його трибомодифікації та утворення смуг ковзання, тобто після зупинки процесу тертя.

В цілому характерними ознаками механохімічного впливу сполук міді на поверхневі шари сталі є підвищення в них концентрації кисню та певна кореляція між концентраціями міді та вуглецю. Більша глибина проникнення та вища концентрація атомів міді спостерігається водночас із збільшенням відповідних величин для атомів

вуглецю. Проте, встановлення закономірностей механохімічних перетворень поверхневих шарів сталі під дією комплексів-додатків міді, та зокрема визначення причин вказаної кореляції, потребують окремого, глибокого та детального аналізу одержаних даних Оже-спектральних досліджень.



**Рис. 4.** Мікроструктура поверхонь тертя сталі ШХ15 після випробувань на зношування (ASTM D 4172) в середовищі етиллаурату (зразок 0) при 110 °С (а) та розчині (0,3 моль/л) комплексу  $\text{Cu}(\text{N-MDH})_2$  (зразок 7) при 110 (б) та 130 °С (в, г). Стрілка вказує напрям дії сили тертя для всіх проілюстрованих випадків

Атоми молібдену з додатків  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$  та  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  виявлені на глибині 174 (0,6 ат. %) і 550 нм (1,1 ат. %) відповідно, де їх вміст є сумірним з концентрацією атомів хрому (1,4 ат. %), легувального компонента сталі ШХ-15 [53]. Останнє свідчить про трибодифузну модифікацію структурної матриці поверхневого шару сталі в зонах тертя досліджуваних зразків з формуванням протизношувального шару, що схематично ілюструє рис. 5.

За даними РСА, як вже відмічалось вище, комплекси молібдену  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$  та

$\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  мають практично ідентичні міжатомні відстані та валентні кути координаційних вузлів. Наявність біля атомів азоту замісників, що значно відрізняються за електронодонорними властивостями, не впливає на будову координаційної сфери комплексів, проте суттєво позначається на глибинах проникнення атомів молібдену під поверхню тертя. Зазначене може свідчити про аніон-радикальний механізм дії додатків [54]. Відомо, що N-метилдеканогідроксамова кислота, на відміну від декангідроксамової, є

ефективною пасткою короткоживучих радикалів [26]. Ймовірно,  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  може утворювати значно стабільніші, у порівнянні з  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$ , інтермедіати метало-обмінних ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mo}$ ) трибохімічних реакцій, з меншою

кількістю продуктів побічних процесів, тобто електродонорні властивості органічних замісників лігандів мають визначальний вплив на ефект самоорганізації трибосистеми.

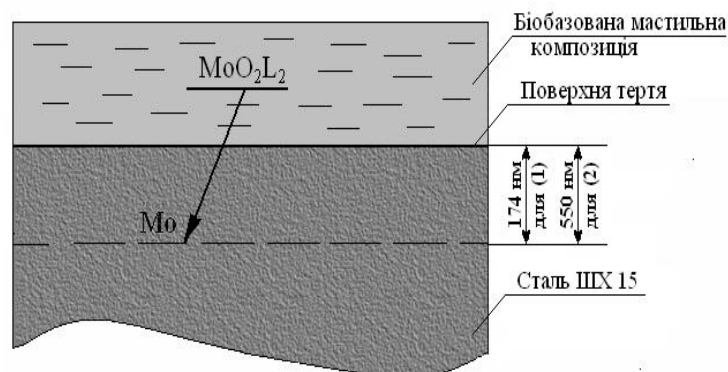


Рис. 5. Трибомодифікація структурної матриці поверхневого шару сталі дією змащувальних добавок: (1) -  $\text{MoO}_2(\text{DH})_2$ , (2) -  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$

Механохімічні перетворення сталевих поверхонь тертя під впливом зазначених гідроксаматів молібдену як змащувальних добавок та принципово різні за участі атомів молібдену механізми утворення протизношувальних шарів в залежності від температури (75 та 110 °С), на перебіг яких впливає феномен виникнення карбідної протоструктури [20], детально розглянуті в нашій роботі [55]. Виявлено загальну тенденцію зміни компонентного складу поверхневих шарів сталі з підвищенням температури. Як і у випадку базової оливи (етиллаурату), для оливи з додатком  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  при 75 °С зареєстрували мінімальне окиснення третьової поверхні та високу концентрацію вуглецю в поверхневому шарі. При 110 °С спостерігали зворотну тенденцію – мінімізований концентраційний профіль вуглецю та вищу концентрацію кисню. За нижчої температури проявилась синфазна кореляція між змінами концентрацій молібдену та вуглецю, а при 110 °С – молібдену та кисню. Згідно з цими тенденціями при 110 °С глибина проникнення молібдену в поверхневий шар сталі зменшується в 5–6 разів порівняно з випадком 75 °С. Критичний вплив температури на товщину трибомодифікованого під час тертя поверхневого шару сталі доводить, що змащувальна ефективність координаційних сполук молібдену пов'язана з їх впливом на механохімічні

перетворення поверхневих шарів сталі ШХ15, які обумовлені розкладанням структурної фази мартенситу.

Додаткові дослідження поверхні та приповерхневих шарів зношування сталевих куль після випробування (ASTM D 4172-94) в розчині  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  засвідчили наявність Мо на поверхні та в глибині сталеві матриці під слідом тертя (до 760 нм), при цьому азот фіксується лише у мінімальних кількостях як на вихідній поверхні, так і в глибині матриці після розпорошення пучком катіонів аргону [56]. Оскільки молекула комплексу-додатка  $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$  містить два атоми азоту на кожен атом молібдену, можна зробити висновок, що наявність молібдену на поверхні тертя є результатом механохімічної обмінної  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mo}$  реакції на межі поділу фаз тверде тіло – рідина (поверхня тертя – мастильна композиція), а не адсорбції металокомплексу; наявність молібдену в глибині зони тертя (760 нм), де його концентрація складає 6.7 ат. %, може бути результатом трибодифузії.

Одним з найважливіших питань, що виникає при дослідженні процесу формування захисного протизношувального шару, є питання, в якій формі дифундує атом металу присадки в глибину металеві матриці тіла тертя. В роботі [46] методом рентгенофотоелектронної спектроскопії виявлено, що трибодифузний шар під слідом тертя

формується саме за участі лантану в нульовому ступені окиснення. З цим фактом узгоджуються одержані нами дані. Найбільш ймовірно, стан молибдену, що імпантований вглиб сталевій матриці тіла тертя, відповідає ступеню окиснення нуль ( $Mo^0$ ); про це опосередковано свідчить також співвідношення  $Mo/O$  в глибині матриці – 6.7/1.9 ат. %. Слід відмітити, що питання стосовно ступеня окиснення молибдену в глибині матриці тіла тертя залишається дискусійним, остаточну відповідь могли б дати результати рентгенофотоелектронної спектроскопії (одержані на приладі з високою роздільною здатністю типу Kratos DLD).

Отже, досліджені комплекси біометалів  $Mg$ ,  $Cu$  та  $Mo$  під час тертя ініціюють утворення характерного комплексного захисного поверхневого шару з антифрикційними та протизношувальними властивостями. Виявлені у підповерхневих шарах слідів тертя атоми молибдену та міді можна інтерпретувати як легувальні елементи продукту механохімічної взаємодії змащувального додатку та двох сталевих поверхонь тіл тертя (пари тертя) в органічному середовищі естерного типу.

#### ВИСНОВКИ

Досліджено будову низки нових та відомих комплексів біометалів  $Mo$ ,  $Mg$  та  $Cu$  з  $\beta$ -дикарбонільними лігандами та гідроксамовими кислотами, їх трибологічні та механохімічні властивості у складі розчинів у етиллаураті (естерному базовому середовищі рослинного походження). Доведено, що координаційні сполуки типу  $ML_2$  активно впливають на всі типи характерних механохімічних перетворень поверхневих шарів сталі в контактних зонах

тертя, чим обумовлюють особливі протизадирні, протизношувальні та антифрикційні властивості мастильного матеріалу.

Виявлено проникнення в матрицю поверхневого шару тіла тертя складових елементів відповідних змащувальних додатків – атомів молибдену (на глибину до 750 нм) та міді (загалом, до 110 нм та у вигляді нанокластерів – до 1 мкм) з утворенням протизношувальних, антифрикційних наночастинок, а у випадку комплексів міді – також моношару поверхневих нанозерен. На вказані механохімічні процеси (“трибоімплантацію”) впливають, як і очікували, природа металу, будова координаційного поліедра, стеричні та електроннодонорні властивості замісників у лігандах. Досліджувані комплекси, зокрема, *bis*(N-метилдеканогідроксамато)-діоксомолібден(VI), є доволі перспективними як прототипи для нових технічних рішень.

Робота знаходиться у розвитку і ми сподіваємось, що описаний підхід виявиться загальним для ряду інших координаційних сполук як модельних змащувальних додатків, з різними біометалами в якості центральних атомів та іншими полідентатними органічними лігандами, структурними аналогами сполук, що зустрічаються *in vivo*. Дослідження останніх дадуть змогу узагальнити дію центральних атомів комплексів-додатків, а також вплив будови лігандів на феномен самоорганізації трибосистем і закласти науковий фундамент для цілеспрямованої розробки товарних екобезпечних мастильних матеріалів, базованих на відновлюваній сировині рослинного походження.

## Координационные соединения металлов жизни и биолигандов как модельные присадки к экобезопасным смазочным композициям

Л.И. Коваль, В.И. Дзюба, Е.Л. Ильницкая, В.И. Пехньо, О.А. Мищук

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины  
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, l\_koval@ionc.kiev.ua  
Научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности «МАСМА»  
просп. Академика Палладина, 46, Киев, 03680, Украина*

*Обоснована актуальность создания новых экологически безопасных биобазированных смазочных материалов и, соответственно, нового поколения полифункциональных присадок к ним на основе металлов жизни и биолигандов. Рассмотрены методы синтеза модельных комплексов-присадок Mg(II), Cu(II) и Mo(VI) с  $\beta$ -дикарбонильными лигандами и гидроксамовыми кислотами, особенности их молекулярного строения и трибологические свойства в растворе этиллаурата (базовое масло растительного происхождения). Установлено, что медь- и молибденсодержащие противоизносные присадки влияют на микроструктуру и состав поверхностей и приповерхностных слоев зоны трения вследствие проникновения их элементов в качестве легирующих примесей вглубь поверхностного слоя образцов пар трения.*

**Ключевые слова:** *поверхность трения, модельные присадки, трибологические свойства, противоизносные нанослои, трибодиффузия, экобезопасные смазочные материалы, базовые среды растительного происхождения, молибден, медь, магний, биолиганды*

## Coordination compounds of metals of life and bioligands as model additives to ecofriendly lubricating compositions

L.I. Koval, V.I. Dzyuba, O.L. Ilnitska, V.I. Pekhnyo, O.A. Mishchuk

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, l\_koval@ionc.kiev.ua  
Scientific & Research Institute of Crude Oil and Petrochemical Referring «MASMA»  
46 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine*

*The actuality of the creation of new ecofriendly biobased lubricants and hence a new generation of multifunctional additives to the them based on metals of life and bioligands has been substantiated. Methods for the synthesis of model complexes-additives of Mg(II), Cu(II) and Mo(IV) with  $\beta$ -dicarbonyl ligands and hydroxamic acids, the peculiarities of their molecular structure, and tribological properties in ethyl laurate solution (base oil of vegetable origin) are considered. It has been found that copper- and molybdenum-containing antiwear additives affect the microstructure and composition of the surfaces and subsurface layers of the friction zone due to the penetration of their elements as impurities into depth of surface layer for the samples of friction pairs.*

**Keywords:** *friction surface, model additives, tribological properties, anti-wear nanolayers, tribodiffusion, ecofriendly lubricants, base oils of vegetable origin, molybdenum, copper, magnesium, bioligands*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Кузишин О.В., Сіренко Г.О., Сіренко О.Г. та ін. Масильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 905–918.
2. Дзюба В.І., Ільницька О.Л., Миронюк Г.І., Василькевич І.М. Перспективи в Україні для масильних матеріалів на біологічній основі // Екотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 2. – С. 24–28.
3. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. The Biodiesel Handbook. – Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005. – 286 p.
4. Высоцкий С.П., Недопекин Ф.В., Столярова Н.А. Использование альтернативных энергоносителей и его влияние на окружающую среду // Вісник Донецького Національного Університету, Сер. А: Природничі науки. – 2011. – № 2. – С. 163–170.
5. Willing A. Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products // Chemosphere. – 2001. – V. 43. – P. 89–98. (DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00328-3)
6. Lawler A., Kaiser J., Williams N. Climate change treaty. Panels lead the way on the road to Kyoto Conference // Science – 1997. – V. 278, N 23. – P. 216–218. (DOI: 10.1126/science. 278.5336.216a)
7. Uosukainen E., Linko Y.-Y., Lamsa M. et al. Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants // J. Amer. Oil. Chem. Soc. – 1998. – V. 75, N 11. – P. 1557–1563.
8. Лютій О.С., Бойченко С.В., Аксьонов О.Ф. Сучасний стан виробництва біодизельного палива в світі // Вісник НАУ. – 2009. – № 1. – С. 142–145.
9. Шевцов А.І., Земляний М.Г., Дорошкевич А.З. та ін. Перспективи енергозабезпечення України в контексті світових тенденцій (монографія за заг. науковою ред. Шевцова А.І.). – Дніпропетровськ: РФ НІСД, 2008. – 208 с.
10. Маляренко В.А., Яковлев А.И. Биодизель – альтернатива диверсификации моторных топлив // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2006. – № 3. – С. 64–73.
11. Яценко Л.Д., Іванюта С.П. Обґрунтування індикаторів стану екологічної безпеки України // Стратегічні пріоритети. – 2013. – Т. 26, № 1. – С. 134–138.
12. Ковтун Г.О., Суховесев В.В. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 9. – С. 22–27.
13. Patent 2364284 USA, Serial No 398459. Modified lubricating oil / Freuler H.C. – Publication date: 05.12.1944, Union OIL Co. of California. (<http://www.archpatent.com/patents/2364284>)
14. Nicholls M.A., Do T., Norton P.R. et al. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates // Tribology International. – 2005. – V. 38. – P. 15–39. (DOI: 10.1016/j.triboint.2004.05.009)
15. Morina A., Liskiewicz T., Neville A. Designing new lubricant additives using biomimetic // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2006. – V. 87. – P. 157–166. (DOI: 10.2495/DN060151)
16. EM 1110-2-1424. Engineering and Design Lubricants and Hydraulic Fluids. Publ. U.S. Army Corps of Engineers (USACE). – Washington, DC 20314-1000, 1999. – 198 p. ([http://www.publications.usace.army.mil/Portals/76/Publications/EngineerManuals/EM\\_1110-2-1424.pdf](http://www.publications.usace.army.mil/Portals/76/Publications/EngineerManuals/EM_1110-2-1424.pdf))
17. Lovell M., Higgs C.F., Deshmukh P., Mobley A. Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants // J. Mater. Proc. Techn. – 2006. – V. 177. – P. 87–90. (DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.04.045)
18. Уильямс Д. Металлы жизни. – Москва: Мир, 1975. – 236 с.
19. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. – Москва: Металлургия, 1979. – 320 с.
20. Міщук О.О., Юдіна В.В., Цаплій М.П. Проблеми механохімічної активності мікродисперсного гідросилікату в контактній зоні сталеві пари тертя // Проблеми тертя та зношування. – 2013. – № 1 (60). – С. 4–20.
21. Patent 6 358 896 B1 USA, C 10M 133/16. Friction Modifiers for Engine Oil Composition / Gutierrez A., Hartley R.J. – Publication date 15.03.2002.
22. Пат. 26985 Україна, C07C41/00, B01J20/18. Спосіб ефективної переестерифікації етилацетоацетату вищими спиртами без каталізаторів / Коваль Л.І., Дзюба В.І.,



- Льницька О.Л., Пехньо В.І. – Опубл. 10.10.07. Бюл. № 16.
23. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ihnitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethyl acetoacetate with higher alcohols without catalysts. // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – V. 49, N 10. – P. 1645–1647. (doi: 10.1016/j.tetlet.2008.01018)
  24. Авт. св. 1509355 СССР, К 1212023, С10М15918. Способ получения противоизносной полифункциональной присадки к смазкам / Дзюба В.И., Терновая Т.В., Павлов И.В., Башкевич И.Н., Маслов В.Т., Бреженко С.А. – Опубл. 23.09.1989.
  25. Пат. 2034909 Российская Федерация, С10М169/04. Пластичная смазка / Алексеев Н.М., Кузьмин Н.Н., Шувалова Е.А., Павлов И.В., Луцкевич Л.Т., Муравьева Т.И., Саркисянц Н.Р., Терновая Т.В., Миронюк Г.И. – Опубл. 10.05.1995. (<http://ru-patent.info/20/30-34/2034909.html>)
  26. Green E.S.R., Evans H., Rice-Evans P., Davies M.J., Salah N., Rice-Evans C. The efficacy of monohydroxamates as free radical scavenging agents compared with di- and trihydroxamates // *Biochemical Pharmacology*. – 1993. – V.45. – P. 357–366. (DOI: 10.1016/0006-2952(93)90071-4)
  27. Zaugg H.E., Dunnington D.A., Michaels R.J. et al. Specific solvent effects in the alkylation of enolate anions. III. preparative alkylations in dimethylformamide // *J. Org. Chem.* – 1961. – V. 26. – P. 644–651. (DOI: 10.1021/jo01062a002)
  28. Baker S.R., Michael L.F., Cadman L. et al. Magnesium methoxide complexation in the control of chemical reactions // *Chem Soc. Perkin Trans.1.* – 1996, N 22. – P. 2705–2713. (DOI: 10.1039/P19960002705)
  29. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V. et al. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium(II) with  $\beta$ -ketoesters of higher alcohols // *Polyhedron*. – 2009. – V. 28. – P. 2698–2702. (DOI: 10.1016/j.poly.2009.05.034)
  30. Jianqiang Hu, Shizhao Yang, Li Guo. Evaluation on antiwear and load-carrying properties of organic copper compounds containing sulfur and phosphorus in lubricants // *Petroleum & Coal*. – 2012. – V. 54. – P. 301–306.
  31. Patent 5,132,031 USA, С10М 137/06. Copper dihydrocarbyl dithiophosphyd dithiophosphates, their preparation and their use as additives for lubricants / Born M., Hipeaux J.-Cl., Maran V., Rossi A., Thebault M.– Publication date 21.06.1992.
  32. Berg E.W., Truemper J.T. A study of the volatile characteristics of various metal  $\beta$ -diketone chelates // *J. Phys. Chem.* – 1960. – P. 487–490. (DOI: 10.1021/j100833a029)
  33. Коваль Л.І., Льницька О.Л., Дзюба В.І. та ін. Електронні та рентгенофотоелектронні спектри і будова  $\beta$ -дикарбонільних комплексів міді(II) з масивними лінійними та розгалуженими алкілними замісниками // *Укр. хім. журн.* – 2007. – Т. 73, № 1. – P. 3–9.
  34. Patnaik S., Guru Row T.N., Raghunathan L. et al. Low-temperature structure of two copper-based precursors for MOCVD: aquabis(*tert*-butyl acetoacetato)copper(II) and Bis(dipivaloylmethanido)copper(II) // *Acta Cryst.* – 1996. – C 52. – P. 891–894.
  35. Topich J. Ligand control of the redox properties of dioxomolybdenum(VI) coordination complexes // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20 (Is. 11). – P. 3704–3707. (DOI: 10.1021/ic50225a024)
  36. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxomolybdenum(VI) bis(hydroxamato) complexes // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29. – P. 2900–2906.
  37. Henecka H. Esterbildung aus Carbonsäuren und Alkohol. Veresterung durch azeotrope Destillation (pp. 522–523) // *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) V. 8.* – Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1952. – 1150 p.
  38. Кламман Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, Международные стандарты. – Москва: Химия, 1988. – 487 с.
  39. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – Москва: Мир, 1989. – 510 с.
  40. Міщук О.О., Телемко О.В., Горпинко Ю.Г. Тонкоплівкові властивості приповерхневих мікрооб'ємів металу, сформованих тертям // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 491–497.
  41. Kostetsky B.I. The structural-energetic concept in the theory of friction and wear (synergism and self-organization). // *Wear.* – 1992. – V. 159. – P.1–15. (DOI: 10.1016/0043-1648(92)90280-L)

42. Мартин Ж.М., Мансот Ж.Л., Барбезье И. Образование аморфизированных слоев при изнашивании металла в присутствии масла с присадкой // Трение, износ и смазочные материалы: Тр. Межд. науч. конф. – 1985. – Т. 2. – С. 23–30.
43. Vipper A.B., Karaulov A.K., Mischuk O.A. New data on the mechanism of antiwear action of zinc dithiophosphates in lubricating oils // Lubrication Science. – 1994. – V. 7. – P. 93–100.  
(DOI: 10.1002/ls.3010070108)
44. Scherge M., Shakhvorostov D., Pöhlmann K. Fundamental wear mechanism of metals // Wear. – 2003. – V. 255 (Is.1–6). – P. 395–400.  
(DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00273-4)
45. Shakhvorostov D., Pohlmann K., Scherge M. Structure and mechanical properties of tribologically induced nanolayers // Wear. – 2006. – V. 260. – P. 433–437.
46. Song Jiang, Yunlong Wei, Xiyun Cheng, Boshui Chen. Tribological performance and tribochemical mechanism of lanthanum dialkyldithiophosphate // Journal of Rare Earths. – 2005. – V. 23, N 1. – P. 20–23.  
(Article ID: 1002–0721(2005)01–0020–04)
47. Wahl K.J., Seitzman L.E., Bolster R.N. et al. Ion-beam deposited Cu-Mo coatings as high temperature solid lubricants. // Surface and Coatings Technology. – 1997. – V. 89. – P. 245–251.  
(DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02900-3)
48. Машиков Ю.К., Полеценко К.Н., Поворознюк С.Н., Орлов П.В. Трение и модифицирование материалов трибо-систем. – Москва: Наука, 2000. – 280 с.
49. Dzyuba V.I., Koval L.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Biomimetic approach to the design of antiwear additives to eco-friendly lubricating compositions // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 517–520.
50. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Белова Н.В., Кузьмина Н.П. Структура бис-комплексов дипивалоилметанатов sp- и d-элементов в газовой фазе // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, № 12. – С. 892–899.
51. Борисенко Н.В., Кулик К.С., Дяченко А.Г. и др. Термические превращения ацетилацетоната меди на поверхности высокодисперсного кремнезема // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 320–326.
52. Koval L.I., Mishchuk O.A., Dzyuba V.I. et al. Action of lipophilic copper bis(hydroxamate) complexes on tribochemical transformations of steel friction surfaces at high temperature // П міжнародная конференция «Прикладная физико-неорганическая химия» (23 – 26 сентября, 2013, Севастополь, Украина). – Тезисы, 92 с..
53. Дзюба В.И., Коваль Л.И., Бонь В.В. и др. Строение и трибологические свойства гидроксаматных комплексов молибдена // XXIV междунар. Чугаевская конференция по координационной химии (15–19 июня, 2009, Санкт-Петербург, Российская Федерация). – Тезисы С. 261–262.
54. Kajdas C.K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction // Tribology International. – 2005. – V. 38 (Is. 3). – P. 337–353.  
(DOI:10.1016/j.triboint.2004.08.017)
55. Міщук О.О., Дзюба В.І., Коваль Л.І. та ін. Механохімічні перетворення сталевих поверхонь тертя під впливом вільних від сірки поверхнево-активних комплексів молибдену // Проблеми тертя та зношування. – 2012. – Вип. 57. – С. 256–272.
56. Пехньо В.І., Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л. Ефект трибодифузії центрального атома комплексу-присадки з утворенням протизношувальних гібридних наноструктур // Міжнародная конференция «Прикладная физико-неорганическая химия» (2–7 октября, 2011, Севастополь, Украина). – Тезисы С60.

Надійшла 26.09.2014, прийнята 26.11.2014