УДК 665:765– 404.038.5

© 2000

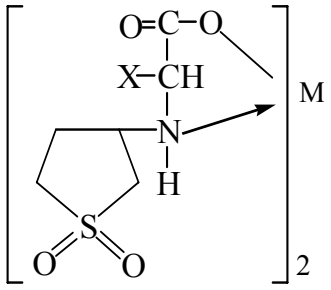
Трибологічні властивості *біс*[N-(1,1-діоксотіолан -3-*іл*-) аміноацетатів] металів

В. В .Суховєєв, О. В. Швидко, С.А. Циганков, Г. О. Ковтун

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Оцінено трибологічні властивості комплексів металів $[RNHCH(X)C(O)O]_2$ M, (де R = 1,1–діоксотіолан–3–*іл*-; X = H, *ізо* – C_3H_7, $CH_2C(CH_3)_2$; M = Cu, Co, Ni, Fe) у складі базового пластичного мастила на основі естерів пентаеритриту, загущеного кальцієвим милом 12–оксистеаринової кислоти та ацетатом кальцію. Показано, що на протизношувальні та антифрикційні властивості ML_2 впливає природа центрального атома M і стеричні властивості замісників X.

Біс[N-(1,1-діоксотіолан-3-*іл*-)аміноацетати]металів загальної формули ML_2 :



де X = H, M = Cu (I), Co (II), Ni (III), Fe (IV), Ca (V); X = $CH(CH3)_2$, M = Cu(V); X = $CH_2C(CH_3)_2$, Cu (VI) характеризуються хімотологічними (антиокиснювальними [1—4], антирадіаційними [5]) властивостями. Продовжуючи дослідження [1—5], у складі пластичного мастила на основі естерів пентаеритриту та синтетичних жирних кислот (СЖК) ми виявили і оцінили триботехнічні характеристики металокомплексів ML_2 (протизношувальні та антифрикційні).

Комплекси металів (I—VI) синтезовані нами згідно з методиками [6, 7]. За результатами елементного аналізу (C, H, N, S, M), ІЧ— і рентгеноелектронних спектрів [1—4] вони відповідають наведеній загальній формулі ML_2.

Як базове пластичне мастило було використано дослідний зразок естеру пентаеритриту і СЖК фракції C_5-C_9, загущеного кальцієвим милом 12-оксистеаринової кислоти та ацетатом кальцію у мольному співвідношенні 1:1. Вміст комплексного кальцієвого мила становив 14,0 м.ч.

Базове мастило мало такі характеристики: температура краплепадіння – 238 °С, колоїдна стабільність — 4,8 %; межа міцності на зсув – $4{,}1\cdot10^{-5}$ Па (50 °С).

Змащувальні композиції для трибологічних досліджень готували шляхом дворазового пропускання компонентів (мастило — присадка) через лабораторний шнековий гомотенізатор (60 – 70 °С).

Протизношувальні властивості присадок ML_2 оцінювали на чотирикульковій машині тертя за методом ГОСТ 9490 –75 (метод Б); антифрикційні властивості – на модернізованій машині тертя "Тімкен" [8] за схемою: циліндр (сталь ШХ–15) – площина (бронза БРАЖ– 9–4); початкове навантаження – 117,5 кгс /см^2.

Результати досліджень наведено у таблицях 1–3 порівняно з промисловою присадкою ДФ – 11 (*біс*(діалкілдітіофосфатами) цинку).

Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити такі висновки.

Для комплексів металів (I)–(IV), що мають однакове ацидоліганднe оточення L, але відрізняються природою центрального атома M, їх протизношувальна ефективність змінюється у такому ряді M: Cu > Co ≥ Ni > Fe > Ca .

Отже, найефективнішими є металокомплекси міді та кобальту. Характерно, що комплекси перехідних металів більш ефективні, ніж вільний ліганд LH. Так, для LH та його комплексу з іоном міді (табл. 1) величини діаметрів плям зношування сталевих кульок D_3 = 0,92 та 0,57 мм відповідно. Комплекс неперехідного металу (кальцію) є неефективним. Аналогічні висновки маємо щодо впливу центрального атома M в ML_2 на антифрикційні властивості (табл.2). Таким чином, при виборі протизношувальних та антифрикційних присадок до пластичних мастил на основі комплексів ML_2, переважають сполуки перехідних металів.

Таблиця 1**. Залежність протизношувальної ефективності комплексів (I) – (V) (параметр Dз) від природи центрального атома (концентрація ML_2 – 3 м.ч., 20 °С, чотирикулькова машина тертя**

M	Cu	Co	Ni	Fe	Ca	LH	—
D_3,*мм	0,57	0,62	0,65	0,80	0,95	0,92	0,99

* Для промислової присадки ДФ – 11 D_3 = 0,56 мм.

Таблиця 2. **Залежність антифрикційної ефективності комплексів (I) – (V) (коефіцієнт тертя μ) від природи центрального атома ([ML_2] = 3,0 м.ч., 20 °С)**

M	Cu	Co	Ni	Fe	Ca	LH
μ*	0,45 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,59 ± 0,04	0,65 ± 0,02	0,73 ± 0,04	0,81 ± 0,05

* Для промислової присадки ДФ – 11 μ = 0,43 ± 0,02 .

Для комплексів міді (I), (V) та (VI) антифрикційні властивості змінюються в ряду замісників X (табл. 3): $H > CH(CH_3)_2 > CH_2CH(CH_3)_2$.

Таблиця 3**. Залежність антифрикційної ефективності комплексів (I), (V), (VI) (коефіцієнт тертя μ) від природи стеричних властивостей замісників X у лігандах (константа E_s) ([ML_2]0 = 3,0 м.ч., 20 °С)**

Замісник X	H	$CH(CH_3)_2$	CH_2 $CH(CH_3)_2$
μ	0,45 ± 0,05	0,56 ± 0,04	0,78 ± 0,05
Es [ ]	1,24	-0,47	-0,93

Цей ряд збігається з рядом зменшення просторового обсягу замісників X у лігандах молекули CuL_2 (охарактеризовано стеричними константами E_s [9]). Відомо, що трибологічні властивості металокомплексних присадок визначає їх здатність до хемосорбції на поверхні тертя [10, 11]. У рамках цих уявлень ряд антифрикційної ефективності для комплексів (I), (V), (VI) пов'язаний, певно, зі зменшенням здатності до хемосорбції молекул CuL_2 на поверхні тертя внаслідок збільшення просторового екранування хелатного вузла CuL_2 замісниками X.

Про утворення на поверхні тертя хемосорбційного шару CuL_2 свідчать дані, одержані методом растрової електронної мікроскопії у поєднанні з рентгеноспектральним мікрозондовим аналізом. У слідах тертя сталевих кульок знайдено елементи (сірка, мідь азот), які входять до складу присадки (I). Дані *p*-рентгеноелектронного спектра енергій зв'язку елементів у вихідному комплексі (I) та елементів цього комплексу на поверхні тертя, наведено у табл. 4.

Таблиця 4. **Енергії зв'язку (Езв, еВ) елементів у вихідному комплексі (I) та елементів цього комплексу на поверхні тертя**

Комплекс (I)	Cu $2p_{3/2}$	S 2*p*	N 2*p*
У вихідному комплексі	934,6	162,4	400,2
На поверхні тертя	935,2	162,5	400,2

Згідно з цими даними значення $E_{зв}$ = 935,2 відповідає стану Cu^{2+}. Величина $E_{зв}$ = 934,6 у вихідному комплексі перевищує $E_{зв}$ у комплексі на поверхні на 0,6 од. Значення $\Delta E_{зв}$ відповідає формальному збільшенню ступеня окиснення до $Cu^{2,6+}$. Ці результати свідчать про те, що іон купруму у складі CuL_2 має здатність частково передавати свої електрони при хемосорбції на ювенільній поверхні тертя феруму: $L_2Cu \rightarrow Fe$ [12]. При цьому збільшується також ефективний заряд іона купруму (підвищується ступінь його окиснення).

Література

1. Суховєєв В. В., Швидко О. В., Ковтун Г. О., *Укр. хім. журн*., 1999, **65**(38), 113.
2. Суховєєв В. В., Швидко О. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146.
3. Суховєєв В. В., Швидко О. В., Пустарнакова Г. Ф., Ковтун Г. О., *Там же*, 1999, (2), 153.
4. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Швыдко Е. В. (та ін.), *Катализ и нефтехимия*, 1997, (3), 24.
5. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Швыдко Е. В., Пустарнакова Г. Ф., *Там же*, 26.
6. Безменов А. Я., Безменова Т. Э., Матяш Л. П., Соболева А. П., А.с. 232281 СССР, *Бюл. изобрет*., 1969, (1), 16.
7. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. А., Кратко Г. А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (2), 71.
8. *Смазочные материалы: Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытаний: справочник* / Р. М. Матвиевский, В. Л. Лашхи, И. Я. Буяновский и др., Москва, Машиностроение, 1989.
9. Жданов Ю. А., Минкин. В. И., *Корреляционный анализ в органической химии, Ростов–на–Дону, Рост.гос.ун–т, 1996.*
10. Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А., *Катализ и нефтехимия*, 1995, (1), 25.
11. Ковтун Г. А., Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., *Там же*, 1996, (2), 35.
12. Москаленко О. В., *Дис. канд. хім. наук*, ІБОНХ НАНУ, Київ, 2000.

Надійшла до редакції 30 березня 2000 р.

Трибологические свойства *бис*[N-(1,1-(диоксотиолан-3-*ил*-) аминоацетатов] металлов

В. В. Суховеев, О. В. Швыдко, С. А. Цыганков, Г.О. Ковтун

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина,0 2094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Оценены трибологические свойства комплексов металлов $[RNHCH(X)C(O)O]_2$ M, (где R = 1,1–диоксотиолан–3–*ил*-; X = H, *изо*–C_3H_7, $CH_2C(CH_3)_2$; M = Cu, Co, Ni, Fe) в составе базового пластического смазочного масла на основе естеров пентаэритрита, загущенного кальциевым мылом 12–оксистеариновой кислоты и ацетатом кальция. Показано, что на противоизносные и антифрикционные свойства ML_2 влияет природа центрального атома M и стерические свойства заместителей X..

Tribologycal property of *bis*[N-(sulpholan-3-*il*) aminoacetates] of metals

V. V. Sukhoveev, E. V. Shvydko, S. A. Tsigankov, G. A. Kovtun

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry National Academy of Science of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Tribologycal properties of complexes of metals $[RNHCH(X)C(O)O]_2M$, (R = sulpholan-3–*il*–; X = H, *izo*–C_3H_7, $CH_2C(CH_3)_2$; M = Cu, Co, Ni, Fe) in the structure of base plastic lubricant on the esters penthaeritrit, thickened with complex calcium soap 12-ocsostearate acid and acetate calcium have been evaluated. It has been illustrated that the nature of central atom M and steric properties of X substituents influence greatly ML_2 antiwearing and antifrictional properties.

УВАГА! БІОЛОГІЧНО ЧИСТІ МАСТИЛА!

На основі рослинних олій розроблено екологічно сприятливі базові олії та ефективні фундаментальні присадки, компаундуванням яких з відомими присадками спеціального призначення створені перспективні композиції моторних, індустріальних, трансмісійних і холодильних олій з покращеними властивостями. Випробування дослідних зразків рідкого мастила на двотактних двигунах (газонокосарки, бензопили, моторні човни, мотоцикли тощо) показали, що будучи майже у 10 раз дешевими за технічними і експлуатаційними якостями, вони не поступаються імпортним аналогам.

З метою прискорення виходу на ринок і впровадження розробок у народне господарство Інститут зацікавлений у співпраці з організаціями різних форм власності. На взаємовигідних умовах передбачається організація виробництва екологічно чистих рідких палив і мастил.

Крім того, відділ проблем рідких палив і мастил ІБОНХ НАН України готовий надати висококваліфіковану допомогу в:

- ✓ розробці технології і освоєнні виробництва нових сортів мастил з наперед визначеними властивостями;
- ✓ організації виробництва вдосконаленого концентрату охолоджуючих рідин типу «Тосол» за ТУ і регламентами власної розробки;
- ✓ підборі аналогів зарубіжних паливно-мастильних матеріалів для імпортної техніки;
- ✓ реалізації простих технологічних схем одержання якісних мастильних матеріалів шляхом підбору і додавання присадок;
- ✓ вивченні ринку паливно-мастильних матеріалів.

Телефон 559-60-59