

**Гордієнко О.А.,\*****Діденко Н.О.,\*\*****Тітов Т.С.,\*****Панченко Т.І.\*****Ранський А.П.,\*****Диха О.В.\*\*\***

\*Вінницький національний технічний університет,

\*\*Вінницький національний медичний

університет ім. М. І. Пирогова,

м. Вінниця, Україна

\*\*\*Хмельницький національний університет,

м. Хмельницький, Україна

E-mail: tarastitov88@gmail.com

**ДОСЛІДЖЕННЯ  
ТРИБОХІМІЧНОЇ СИСТЕМИ  
«БРОНЗА БрАЖ 9-4 - ТІОАМІД -  
- ОЛИВА І-20А - СТАЛЬ 45»**

УДК 541.49 + 546.562

В роботі досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 - тіоамід - олива І-20А - сталь 45» та опосередковано встановлено утворення координаційних сполук купруму(II) з дослідженими тіоамідами під дією механічного активування металевих поверхонь тертя та органічного розчинника диметилформаміду (ДМФА). Встановлено, що кращі протизношувальні властивості мають мастильні композиції, до складу яких входять досліджені тіоаміди ( $\text{HL}^1\text{-HL}^5$ ) разом із ДМФА, який має високі електродонорні ( $DN_{\text{SbCl}_5}$ ) властивості.

**Ключові слова:** тіоаміди, комплекси купруму(II), органічні розчинники, протизношувальні властивості, нанотрибологія.

**Вступ**

В цілому ряді робіт досліджено трибохімічну систему «бронза - органічний додаток/комплексон - олива - сталь» та встановлено утворення координаційних сполук купруму(II) з рядом органічних лігандів: гліцерином у апротонних розчинниках (ДМФА, ДМСО, ацетонітрил) [1] та водному середовищі [2]; о-оксианіліном [3, 4]; N-ацилсаліциламидами [5] та тіоамідами різного заміщення [6]. Ці дослідження об'єднують те, що для покращення триботехнічних властивостей до олив додатково вводились органічні добавки/комплексони та/або органічні розчинники. При цьому утворення комплексних сполук купруму(II) проходить на матриці (матричний синтез), в якій роль останньої виконують катіони металу. Товщина сервовітної плівки, в якій проходять ці структурні зміни та хімічні перетворення сягає до 100 нм, тобто в такому разі мова йде про нанотрибологію, як окремий розділ хімотології, що вивчає фізико-хімічні перетворення на молекулярному рівні. Таким чином, дослідження основ сучасної молекулярної нанотрибології повинно включати сукупність методів, що забезпечують можливість цілеспрямованого керування процесом створення додатків до олив та модифікування металевих поверхонь в процесі тертя, що забезпечують суттєве покращення функціональних характеристик (протизношувальних, протизадирних, антикорозійних, антифракційних, антиокислювальних та ін). Тертя в такому варіанті можна розглядати не як руйнівний процес: зношення металевих пар тертя, а як «творчий» процес самоорганізації трибосистеми. Відкриття явища вибіркового переносу («ефект безызносности») можна розглядати першим важливим кроком дослідження основ молекулярної нанотрибології в цій прикладній галузі [1, 6 - 8].

**Постановка задачі**

В роботі [9] нами була досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 - органічний додаток - олива І-20А - сталь 45». Виходячи із отриманих результатів досліджень та літературних джерел [10] було опосередковано встановлено, що координаційні сполуки купруму(II) які при цьому утворюються, суттєво покращують протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій. Утворення координаційних сполук купруму(II) проходить під впливом органічного високодонорного розчинника ДМФА та механічних напружень в вузлах тертя. В продовження цих робіт нами досліджені більш складні трибохімічні системи «бронза БрАЖ 9-4 - тіоамід - олива І-20А - сталь 45» та досліджені їх триботехнічні ( $I_g, f_{mp}$ ) властивості.

**Мета роботи**

Дослідження триботехнічних властивостей ( $I_g, f_{mp}$ ) системи «бронза БрАЖ 9-4 - тіоамід - олива І-20А - сталь 45» та встановлення утворення у вузлах тертя координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами.

**Експериментальна частина**

Заміщені тіоаміди загальної формули  $\text{ThioH}(\text{HL}^1\text{-HL}^5)$  синтезували за методиками, наведеними в роботі [10]. ДМФА використовували марки «ч» або очищали методом, наведеним в роботі [11].

Приготування мастильних композицій 3 - 9 (табл. 1).

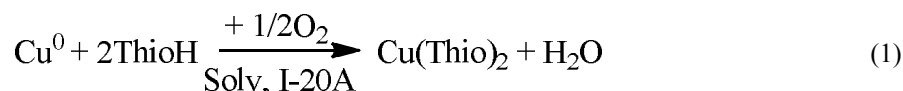
Приготування мастильних композицій 3 - 7. До 99,9 мл індустріальної оливи І-20А при нагріванні до 70 - 90 °С додавали 0,06 г тіоаміду (HL<sup>1</sup>-HL<sup>5</sup>) та перемішували до повного його розчинення. Отримані мастильні композиції охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Приготування мастильних композицій 8, 9. До 3 мл ДМФА додавали 0,06 г тіоаміду (HL<sup>1</sup>, HL<sup>5</sup>), перемішували суміш до повного його розчинення та додавали до 97 мл індустріальної оливи І-20А. При необхідності гомогенізацію мастильної композиції проводили при нагріванні до 70 - 90 °С, охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Методика дослідження. Мастильні композиції досліджувалися на машині тертя СМЦ-2 з парами тертя «колодка-ролик», швидкістю ковзання 3,0 м/с, шляхом тертя 3 · 10<sup>3</sup> м. Матеріал ролика – сталь 45, колодки – бронза БрАЖ 9-4. Початкова шорсткість 0,30 - 0,62 мкм для сталевих зразка і 0,62-0,80 мкм – для бронзового [6]. Тривалість випробування однієї композиції – 40 хв. Зміну температури в зоні тертя визначали хромель-копелевою термопарою та реєстрували на відповідній кривій стрічкової діаграми електронного потенціометра КСП-4. Силу тертя визначали за допомогою тензобалки. Зношування зразка реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2 кл. точності типу ВЛР-200, ГОСТ 24104-80.

### Обговорення експериментальних даних

В роботі [9] нами було досліджено вплив органічних розчинників, що мають високі значення електроннодонорної активності ( $DN_{SbCl_5}$ ) на триботехнічні властивості пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» в індустріальній оливі І-20А. Наступні дослідження показали, що крім природи апротонних розчинників (Solv) на швидкість розчинення міді в сплаві БрАЖ 9-4 значною мірою впливає і наявність в досліджених системах комплексоутворювача (ThioH), що ми пов'язали можливим проходженням реакції комплексоутворення:



В нашому випадку як ефективні комплексоутворювачі були досліджені тіоаміди різного заміщення. Необхідно зазначити, що тіоаміди, як добавки до індустріальних олив, детально вивчалися в низці робіт [6, 12, 13], однак, покращення триботехнічних властивостей в парі тертя «бронза - сталь» раніше ми пов'язували з реалізацією ефекту вибіркового перенесення купруму(II) з бронзової поверхні на сталеву без врахування ролі органічних розчинників в цьому процесі [14]. В роботах [14, 15] були досліджені мастильні композиції на основі індустріальної оливи І-20А, змішанолігандних тіоамідних комплексів та ДМФА як апротонного розчинника. Однак останній при цьому використовувався нами для гомогенізації мастильної композиції та для кращого розчинення метал-хелатів купруму(II), а не як активний компонент додаткового розчинення нульвалентної міді в парі тертя «бронза-сталь». Лише в роботі [9] ДМФА був досліджений нами як активний учасник процесу тертя. В даній роботі нами досліджена система «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива І-20А – сталь 45». Отримані при цьому дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склади мастильних композицій  
«олива І-20 А + тіоамід» та їх триботехнічні характеристики

Композиція				Склад композиції, %			Зношення зразка $I_g \cdot 10^{-4}$ , г					Коефіцієнт тертя $f_{mp} \cdot 10^{-2}$				
	R	R'	позначення	тіоамід	ДМФА	базова олива І-20А	контактний тиск P, МПа									
							8	12	16	20	24	8	12	16	20	24
1	І-20А						6,004	7,406	9,002	-	-	4,24	4,85	5,20	5,15	5,64
2	-						0,93	1,87	2,53	3,33	4,61	1,2	0,6	0,8	1,9	4,1
3	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HL <sup>1</sup>	0,06	-	до 100	0,43	0,88	1,33	4,95	8,50	2,3	2,4	2,5	2,9	3,2
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HL <sup>2</sup>	0,06	-	до 100	0,33	0,50	0,67	3,50	6,00*	2,5	2,6	2,7	5,1	8,0
5	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O		HL <sup>3</sup>	0,06	-	до 100	0,00	1,30	2,67	4,31	5,87	3,0	3,1	3,3	5,2	7,3
6	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-4	HL <sup>4</sup>	0,06	-	до 100	0,00	1,28	2,50	3,88	5,25	3,3	5,0	6,7	6,6	6,4
7	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-4	HL <sup>5</sup>	0,06	-	до 100	0,00	0,93	1,80	2,35	3,00	5,7	5,8	5,9	5,7	5,5
8	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HL <sup>1</sup>	0,06	3,0	до 100	0,40	0,27	0,30	0,38	0,39	-	-	-	-	-
9	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-4	HL <sup>5</sup>	0,06	3,0	до 100	0,35	0,22	0,11	0,32	0,30	-	-	-	-	-

Примітки: \* – значення отримано при контактному тиску 22 МПа.

Графічна залежність зношення в дослідженій парі тертя від контактного навантаження наведена на рис. 1. Досліджені тіоаміди  $HL^1$ – $HL^5$ , до складу яких входять бензтіазольний та амінний – $NRR'$  фрагменти, як добавки до оливи І-20А, по-різному впливають на протизношувальні властивості досліджених мастильних композицій 3 - 7. Нами встановлено, що отримані дані в інтервалі контактного тиску 8 - 16 МПа є найбільш важливими та інформативними.

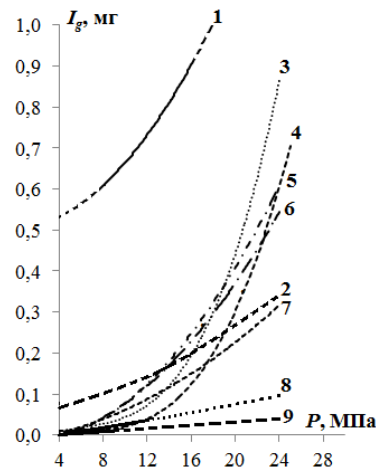


Рис. 1 – Залежність зношення від контактної навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 - сталь 45» з мастильною композицією «олива І-20А + тіоамід» ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3,00$  год)

Необхідно відмітити, що тіоаміди з  $N$ -арильним фрагментом ( $HL^1$ ,  $HL^4$ ,  $HL^5$ ) в інтервалі контактних навантажень 8 - 16 МПа мають найкращі результати, тоді як при збільшенні контактної навантаження до 24 МПа ряд протизношувальної активності змінюється наступним чином:

$$HL^5 > HL^4 > HL^3 > HL^1 > HL^2,$$

що в першому наближенні можна пояснити зменшенням термічної стабільності досліджених гетероциклічних тіоамідів. Так, в наведеному ряду  $N$ ,  $N$ -диметиламідбензтіазол-2-тіокарбонік кислоти ( $HL^2$ ) в термостійкому відношенні є найменш стійкою сполукою та в наведеному ряду протизношувальної активності є останнім. Крім того, слід зазначити, що мастильна композиція 2, до складу якої входив лише органічний розчинник ДМФА по протизношувальним властивостям поступається композиціям 3 - 7 при критичних навантаженнях 8 - 16 МПа, однак при критичних навантаженнях 20 - 24 МПа композиція 2 неочікувано перевищує цей показник порівняно з композиціями 3–6.

При дослідженні більш складних мастильних композицій, до складу яких крім тіоамідних сполук ( $HL^1$ – $HL^5$ ) входить ДМФА (мастильні композиції 6 та 7) встановлена їх значно вища протизношувальна ефективність, особливо при високих навантаженнях 20 - 28 МПа у вузлах тертя.

Встановлена також графічна залежність антифрикційних властивостей досліджених мастильних композицій 3 - 7 від контактних навантажень, що наведена на рис. 2.

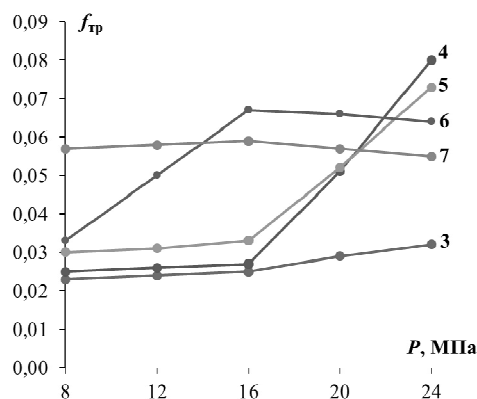


Рис. 2 – Залежність коефіцієнта тертя від контактної навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 - сталь 45» з мастильною композицією «олива І-20А + тіоамід» ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3,00$  год)

Слід відмітити, що досліджені мастильні композиції на кривих залежності  $f_{mp} - P$  мають «критичну» точку перегину, яка дорівнює 16 МПа. До цього значення при збільшенні контактної навантаженості коефіцієнт тертя для всіх композицій 3 - 7 прямолінійно зростає. Наступне збільшення контактної тиску приводить до прямолінійного зростання коефіцієнтів тертя лише для композицій 3-5, тоді як для композицій 6 і 7 коефіцієнт тертя неочікувано зменшується. В складі досліджених тіоамідів, що проявили такі властивості, містяться атом хлору (HL<sup>4</sup>) та атом бромів (HL<sup>5</sup>) в N-арильному фрагменті, що пояснює таку аномальну залежність.

Співставлення отриманих протизношувальних та антифрикційних властивостей (табл. 1) мастильних композицій показує, що в низці випадків покращення триботехнічних властивостей не співпадає, що можна пояснити різними механізмами дії додатків в дослідженій парі тертя «бронза - сталь».

## Висновки

У трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20A - сталь 45» досліджено вплив тіоамідних сполук та суміші «тіоамід + ДМФА» на триботехнічні властивості мастильних композицій. Встановлено, що кращі протизношувальні властивості мають мастильні композиції до складу яких входить суміш тіоамід HL<sup>1-5</sup> + ДМФА.

Суттєве покращення триботехнічних характеристик досліджених мастильних композицій порівняно з «чистою» оливою I-20A залежить від хелатуючої/абсорбційної здатності тіоамідів HL<sup>1</sup>-HL<sup>5</sup> та електронодонорної активності ( $DN_{SbCl_5}$ ) використаного ДМФА.

## Література

1. Гаркунов Д. Н. О механизме взаимного атомарного переноса меди при трении бронзы по стали / Д. Н. Гаркунов, В. Н. Лозовский, А. А. Поляков // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 133, № 5. – С. 1128 - 1129.
2. Огородникова Н. П. Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2009. – Т. 48, № 1. – С. 110 - 114.
3. Кужаров А. С. Координационная трибохимия избирательного переноса: дис. докт. техн. наук: 05.02.04, 02.00.04 / А. С. Кужаров. – Ростов-на-Дону, 1991. – 513 с.
4. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
5. Кужаров А. С. Комплексообразование при трении / А. С. Кужаров, И. Ю. Ребухин // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, № 1. – С. 99 - 107.
6. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.
7. Паренаго О. П. Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах / О. П. Паренаго, В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. 47, № 2. – С. 45 - 50.
8. Балабанов В. Нанотехнологии: правда и вымысел / В. Балабанов, И. Балабанов. – М. : Эксмо, 2010. – 384 с.
9. Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива I-20A – сталь 45» / [О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, О. В. Диха] // Проблеми трибології. – 2017. – № 2. – С. 43 - 49.
10. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення: дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / Н. О. Діденко. – Вінниця, 2017. – 168 с.
11. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Издание 2-е, доп. / Ю. К. Юрьев. – М. : Из-во Московского университета, 1961. – Вып. 1 и 2. – 420 с.
12. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламидов бензимидазол-2-тиокарбоновой и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. А. Митрохин // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 36 - 41.
13. Технологічний дизайн присадок до індустріальних олив, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів / [Т. С. Тітов, А. П. Ранський, О. В. Диха та ін.] // Проблеми трибології. – 2014. – № 4. – С. 81 - 89.
14. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим [ел. ресурс] / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 4 с.
15. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) та Кобальту(II) на основі тіоамідів / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 133.

Надійшла в редакцію 03.07.2018

Gordienko O.A., Didenko N.O., Titov T.S., Panchenko T.I., Ranskiy A.P., Dykha O.V. **Research of the tribochemical system «bronze – thioamide – oil I-20A – steel».**

In this work the tribochemical system "bronze - thioamide - oil I-20A - steel" has been investigated and the formation of coordinating compounds of copper(II) with thioamides has been established by mechanical activation of friction surfaces and organic solvent dimethylformamide (DMF). It has been established that better anti-wear properties have lubricating compositions comprising the investigated thioamides (HL<sup>1</sup>-HL<sup>5</sup>) along with DMF, which has high electron-donor ( $DN_{SbCl_5}$ ) properties. In this case, thioamides, which include benzothiazole and amine fragments, have different effect on the anti-wear properties of the studied lubricant compositions.

In the study of the friction-reducing properties of lubricating compositions with thioamides HL<sup>1</sup>-HL<sup>5</sup>, there is a "critical" point of inflection at a contact load of 16 MPa, to which the friction coefficient for all compositions increases rectilinearly. The subsequent increase in contact pressure leads to a straightforward increase of the friction coefficients, and only for those compositions which include thioamides with chlorine and bromine atoms in the *N*-aryl fragment, the friction coefficient unexpectedly decreases.

The comparison of the obtained anti-wear and friction-reducing properties of lubricating compositions shows that in a number of cases, the improvement of tribotechnical properties does not coincide, which can be explained by different effects of additives in the investigated friction pair "bronze-steel".

**Key words:** thioamides, copper(II) complexes, organic solvents, anti-wear properties, nanotribology.

## References

1. Garkunov D. N., Lozovskij V. N., Poljakov A. A. O mehanizme vzaimnogo atomarnogo perenosa medi pri trenii bronzy po stadii, Dokl. AN SSSR, 1960, T. 133, № 5, S. 1128–1129.
2. Ogorodnikova N. P., Starkova N. N., Rjabuhin Ju. I. Vlijanie kislотноsti sredy na process okislitel'nogo rastvorenija medi v vodnyh rastvorah glicina, Vestnik Astrahanskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta, 2009, T. 48, № 1, S. 110–114.
3. Kuzharov A. S. Koordinacionnaja tribohimija izbiratel'nogo perenosa: dis. dokt. tehn. nauk: 05.02.04, 02.00.04, Rostov-na-Donu, 1991, 513 s.
4. Skopenko V. V., Garnovskij A. D., Kokozej V. N., Kuzharov A. S., Gohon-Zorilla G. Prjamoj sintez koordinacionnyh soedinenij, K., Venturi, 1997, 172 s
5. Kuzharov A. S., Rebuhin I. Ju. Kompleksoobrazovanie pri trenii, Trenie i iznos, 1991, T. 12, № 1, S. 99–107.
6. Ranskiy A. P., Bojchenko S. V., Gordienko O. A., Didenko N. O., Voloshinec' V. A. Kompozycijni mastyl'ni materialy na osnovi tioamidiv ta i'h kompleksnyh spoluk. Syntez. Doslidzhennja. Vykorystannja, Vinnycja, VNTU, 2012, 328 s.
7. Parenago O. P., Bakunin V. N., Kuz'mina G. N. Nanorazmernye struktury v uglevodorodnyh smazochnyh materialah, Ros. him. zh., 2003, T. 47, № 2, S. 45–50.
8. Balabanov V., Balabanov I. Nanotehnologii: pravda i vymysel, M., Eksmo, 2010, 384 s.
9. Gordienko O. A., Titov T. S., Ranskiy A. P., Dykha O. V. Doslidzhennja trybohimichnoi' systemy «bronza BrAZh 9-4 – organichnij dodatok – olyva I-20A – stal' 45», Problemy trybologii', 2017, № 2, S. 43–49.
10. Didenko N. O. Prjamyj sintez koordynacijnyh spoluk kuprumu(II) z tioamidamy riznogo zamishhennja: dys. kand. him. nauk: 02.00.01, Vinnycja, 2017, 168 s.
11. Jur'ev Ju. K. Prakticheskie raboty po organicheskoj himii. Izdanie 2-e, dop., M., Iz-vo Moskovskogo universiteta, 1961, Vyp. 1 i 2., 420 s
12. Ranskiy A. P., Panasjuk A. G., Mytrohyn A. A. Hymyja tyoamydov. Soobshhenye H. Syntez mednyh kompleksov alkylamydov benzymydazol-2-tyo-karbonovoj y galogensoderzhashhyh kyslot y yh yssledovanye kak prysadok k smazochnym maslam, Voprosy hymyy y hymycheskoj tehnologyy., 2006, № 4, S. 36–41.
13. Titov T. S., Ranskiy A. P., Dykha O. V., Gordienko O. A., Didenko N. O. Tehnologichnyj dyzajn prysadok do industrial'nyh olyv, otrymanyh reagentnoju pererobkoju vysokotoksychnykh promyslovyh vidhodiv, Problemy trybologii', 2014, № 4, S. 81–89.
14. Ranskiy A. P., Didenko N. O., Titov T. S., Bezvozzuk I. I. Mehanizm vybirkovogo perenesennja z tochyky zoru rezonansnogo potencialu za Nechajevym [elektronnyj resurs], Naukovi praci Vinnyc'kogo nacional'nogo tehničnogo universytetu, 2010, № 4, 4 s.
- Rezhym dostupu do el. resursu: <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>.
15. Didenko N. O., Ranskiy A. P. Prjamyj sintez koordynacijnyh spoluk Kuprumu(II) ta Kobal'tu(II) na osnovi tioamidiv, Postup v naftogazopererobnij ta naftohimichnij promyslovosti: zbir-nyk tez dopovidej VII Mizhnarodnoi' naukovo-tehničnoi' konferencii', L'viv, Vydavnytvo L'vivs'koi' politehniky, 2014, S. 133.