

## ВПЛИВ ТІОАМІДНИХ СПОЛУК ТА ЇХ СУМІШЕЙ З ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ НА ТРИБОТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСТИЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Вінницький національний технічний університет

### Анотація

В роботі досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20A - 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 ( $HL^1$ – $HL^5$ ) разом із ДМФА, який має високі електронодонорні ( $DN_{SbCl_5}$ ) властивості.

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

### Abstract

The work investigated the tribochemical system "bronze BrAZH 9-4 - thioamide - oil I-20A - steel 45" and indirectly established the formation of coordination compounds of copper (II) with the studied thioamides under the mechanical activation of metal friction surfaces and the organic solvent dimethylformamide (DMF). It was established that the best antiwear properties have lubricating compositions, which include the studied thioamides ( $HL^1$ – $HL^5$ ) together with DMF, which has high electron-donating ( $DN_{SbCl_5}$ ) properties.

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

### Вступ

Раніше було 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) та водному середовищі; оксиазосполуками, N-ацилсаліциламидами та тіоамідами різного заміщення. Ці дослідження об'єднує 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 сервовитної 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 можна розглядати першим важливим кроком дослідження основ молекулярної нанотрибології в цій прикладній галузі [1].

### Постановка задачі та мета роботи

В роботі [2] нами була досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива I-20A - сталь 45». Виходячи із отриманих результатів досліджень та літературних джерел [3]

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 I-20A – сталь 45» та досліджені їх триботехнічні ( $I_g, f_{тр}$ ) властивості.

Мета роботи – дослідження триботехнічних властивостей ( $I_g, f_{тр}$ ) системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20A – 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 [3]. ДМФА використовували марки «ч» або очищали відомими методами.

*Приготування мастильних композицій 3–9 (табл. 1).*

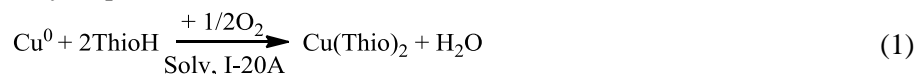
Приготування мастильних композицій 3–7. До 99,9 мл індустріальної оливи I-20A при нагріванні до 70–90°C додавали 0,06 г тіоаміду ( $\text{HL}^1\text{--HL}^5$ ) та перемішували до повного його розчинення. Отримані мастильні композиції охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Приготування мастильних композицій 8, 9. До 3 мл ДМФА додавали 0,06 г тіоаміду ( $\text{HL}^1, \text{HL}^5$ ), перемішували суміш до повного його розчинення та додавали до 97 мл індустріальної оливи I-20A. При необхідності гомогенізацію мастильної композиції проводили при нагріванні до 70–90 °C, 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  $3 \cdot 10^3$  м. Матеріал ролика – сталь 45, колодки – бронза БрАЖ 9-4. Початкова шорсткість 0,30-0,62 мкм для сталевого зразка і 0,62-0,80 мкм – для бронзового [1]. 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 [2] нами було досліджено вплив органічних розчинників, що мають високі значення електронодонорної активності ( $DN_{\text{SbCl}_5}$ ) на триботехнічні властивості пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» в індустріальній оливі I-20A. 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 оливи, детально вивчалися в низці робіт [1, 4], 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 [5]. В роботах [5, 6] були досліджені мастильні композиції на основі індустріальної оливи I-20A, 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 [2] ДМФА був досліджений нами як активний учасник процесу тертя. В даній роботі нами досліджена система «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20A – сталь 45». Отримані при цьому дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Склади мастильних композицій «олива I-20 А + тіоамід» та їх триботехнічні характеристики

Композиція				Склад композиції, %			Зношення зразка $I_g \cdot 10^{-4}$ , г					Коефіцієнт тертя $f_{тр} \cdot 10^{-2}$				
	R	R'	позначення	тіоамід	ДМФА	базова олива I-20А	контактний тиск P, МПа									
							8	12	16	20	24	8	12	16	20	24
1	I-20А						6,004	7,406	9,002	–	–	4,24	4,85	5,20	5,15	5,64
2	–			–	3,0	до 100	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<sup>1</sup>–HL<sup>5</sup>, до складу яких входять бензтіазольний та амінний –NRR' фрагменти, як добавки до оливи I-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.

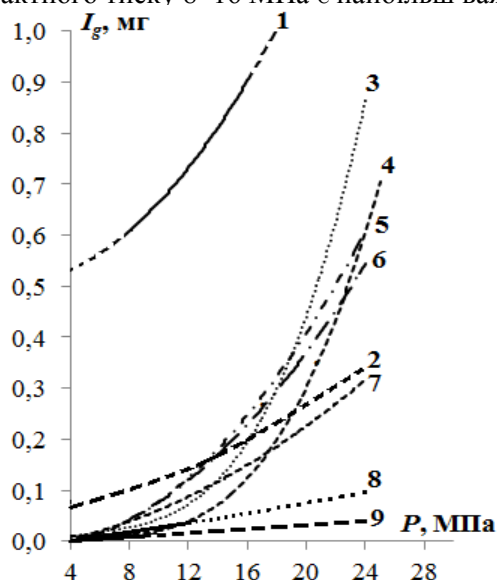


Рис. 1. Залежність зношення від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива I-20А + тіоамід» ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3,00$  год)

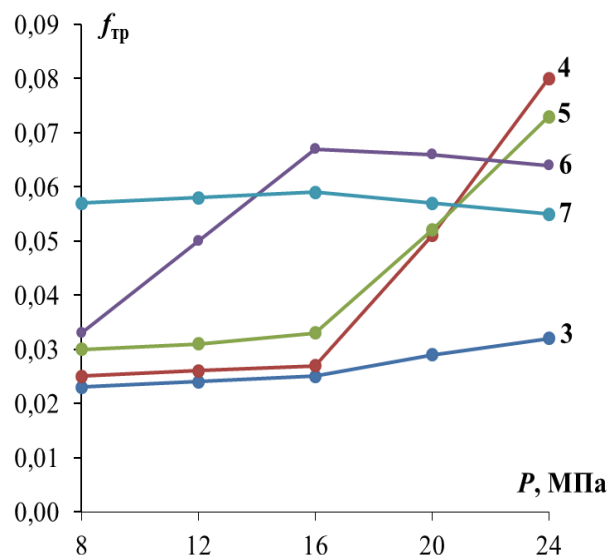


Рис. 2. Залежність коефіцієнту тертя від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива I-20А + тіоамід» ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3,00$  год)

Необхідно відмітити, що тіоаміди з N-арильним фрагментом (HL<sup>1</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup>) в інтервалі контактних навантажень 8–16 МПа мають найкращі результати, тоді як при збільшенні контактного тиску 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-тіокарбонової кислоти (HL<sup>2</sup>) 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 ( $\text{HL}^1\text{--HL}^5$ ) 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.

Слід відмітити, що досліджені мастильні композиції на кривих залежності  $f_{\text{тр}} - P$  мають «критичну» точку перегину, яка дорівнює 16 МПа. До цього значення при збільшенні контактного навантаження коефіцієнт тертя для всіх композицій 3–7 прямолінійно зростає. Наступне збільшення контактного 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, міститься атом хлору ( $\text{HL}^4$ ) та атом бромів ( $\text{HL}^5$ ) 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-20А - 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  $\text{HL}^{1-5}$  + ДМФА.

Суттєве покращення триботехнічних характеристик досліджених мастильних композицій порівняно з «чистою» оливою I-20А залежить від хелатуючої/абсорбційної здатності тіоамідів  $\text{HL}^1\text{--HL}^5$  та електродонорної активності ( $DN_{\text{SbCl}_5}$ ) використаного ДМФА.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. 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.
2. Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива I-20А – сталь 45» / [О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, О. В. Диха] // Проблеми трибології. – 2017. – № 2. – С. 43–49.
3. 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.
4. Технологічний дизайн присадок до індустріальних олів, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів / [Т. С. Тітов, А. П. Ранський, О. В. Диха та ін.] // Проблеми трибології. – 2014. – № 4. – С. 81–89.
5. 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. Режим доступу до ел. ресурсу: <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>
6. 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.

**Гордієнко Ольга Анатоліївна** – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

**Ранський Анатолій Петрович** – доктор хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

**Тітов Тарас Сергійович** – канд. хім. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [tarastitov88@gmail.com](mailto:tarastitov88@gmail.com)

**Стасійчук Роман Анатолійович** – студ. групи ТЗД-236, факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

**Olga A. Gordienko** – Ph.D., Docent, Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

**Anatoliy P. Ranskiy** – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

**Taras S. Titov** – Ph.D. (Chem.), Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: [tarastitov88@gmail.com](mailto:tarastitov88@gmail.com)

**Roman A. Stasiychuk** – student, Faculty of Civil Engineering, Civil and Ecological Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia