

**Ранський А.П.,
Гордієнко О.А.**

Вінницький національний технічний
університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИСАДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТРИГАЛОГЕНПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ В ОЛИВІ И-40

Вступ

Для зниження тертя щороку в світі використовується понад 100 млн. т мастильних матеріалів різного призначення [1]. Сучасні технології, машини і механізми висувають до мастильних матеріалів цілий ряд жорстких вимог за навантажувальними, протизносними, протизадирними властивостями, густині, стійкості до окиснення та корозії, а також токсикологічній безпеці по відношенню до людини та довкілля. Чисті оливи та мастила не в змозі задовольнити таким вимогам, тому виникає нагальна потреба вводити до складу базових олив присадні матеріали. На сьогодні сучасні високоякісні моторні оливи містять у своєму складі до 12 % присадних матеріалів різного призначення. В умовах обмеженої сировинної бази в Україні та підвищення вимог до експлуатаційних характеристик олив забезпечення потреб у мастильних матеріалах може бути досягнуто не лише за рахунок збільшення обсягів їх виробництва, а, головним чином, в результаті підвищення їх якості. В цьому випадку різко підвищується роль присадних матеріалів, використання яких з кожним роком різко зростає [2, 3]. Пошук нових ефективних вітчизняних присадних матеріалів, що мають поліфункціональні властивості, дає змогу суттєво скоротити їх процентний вміст в базових оливах та мастилах і в кінцевому варіанті зменшити їх собівартість, отримати суттєву економію мастильних матеріалів, металу та електроенергії.

Постановка задачі

Раніше нами в режимі вибіркового переносу були досліджені мастильні композиції, до складу яких входили: індустріальна олива И-40 – ДМФА – аддукт «тіоамід – оцтова кислота» ($\text{HL} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$) в різних стехіометричних та концентраційних співвідношеннях [4]. Отримані при цьому значення по зносу та коефіцієнту тертя показали суттєве покращення цих показників у порівнянні з «чистою» оливою. Покращення протизносних і антифрикційних властивостей пари тертя бронза – сталь автори пояснювали наявністю в складі мастильних композицій тіоамідів різного заміщення $\text{R}-\text{C}(=\text{S})\text{NHR}'$ [5, 6], а також тригалогенкарбонових кислот, а саме наявністю в їх структурі тригалогенметильних радикалів [7, 8]. Проведені в останній час дослідження з реагентної переробки непридатних до використання пестицидних препаратів (ПП) із класу алкіл- та арилкарбонових кислот та їх похідних дозволили не лише відпрацювати прийнятну технологію їх виділення [9 - 13], а і дослідити ці присадні матеріали в складі індустріальних олив [14]. Але при цьому системних досліджень впливу галогенкарбонових кислот, що входили до складу мастильних композицій на експлуатаційні характеристики індустріальних олив не проводились. В зв'язку з вище зазначеним нами синтезовані нові змішанолігандні комплексні сполуки міді(II) на основі тіоамідів різного заміщення і тригалогенкарбонових кислот та досліджено вплив складу цих присадних матеріалів на протизносні і антифрикційні властивості оливи И-40 в парі тертя бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45.

Експериментальна частина

Вихідні тіоаміди загальної формули HL синтезували за методикою, що наведена в роботі [15]. Склад і будову змішанолігандних комплексних сполук 1 - 5 (табл. 1 - 3) доводили елементним аналізом, електронними та інфрачервоними (ІЧ) спектрами. ІЧ-спектри в діапазоні $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ реєстрували на приладі *Specord IR-75* в таблетках з KBr , а електронні спектри (ЕС) синтезованих координаційних сполук реєстрували на спектрофотометрі *Specord M-40*. Зразки досліджувались в розчинах ацетону або хлороформу з концентрацією $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л.

Реагентна переробка пестицидного препарату на основі трихлорацетату натрію (ПП ТХАН) з отриманням трихлороцтової кислоти. 10,3 г ПП ТХАН з вмістом діючої речовини 81 % мас. розчиняли у 5,6 мл води при перемішуванні та нагріванні до 50°C . Отриманий розчин фільтрували від нерозчинного залишку. До фільтрату невеликими порціями при перемішуванні та температурі в межах $40 - 50^\circ\text{C}$ додавали 4,9 мл 32 % мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримували при перемішуванні протягом 15 хвилин, а потім охолоджували її до $20 - 25^\circ\text{C}$ без перемішування. Утворювались два шари, нижній з яких – концентрований водний розчин трихлороцтової кислоти, який відділяли ділільною лією. Отримували розчин, який містив 6,4 г технічної трихлороцтової кислоти (вихід 87 % мас.). Воду упарювали і виділяли $\text{CCl}_3\text{COOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в твердому стані. $T_{\text{пл}} = 50^\circ\text{C}$.

Реагентна переробка ПП ТХАН з отриманням трихлорацетату міді (II). 10,3 г ПП ТХАН з вмістом діючої речовини 81 % мас. розчиняли у 5,6 мл води при перемішуванні та нагріванні до 50°C . Отриманий розчин фільтрували від нерозчинного залишку. До фільтрату невеликими порціями при перемішуванні та температурі в межах $40 - 50^\circ\text{C}$ додавали 4,9 мл 32 % мас. розчину хлоридної кислоти.

Реакційну масу витримували при перемішуванні протягом 15 хвилин, а потім охолоджували її до 20 - 25 °С без перемішування. Після розшарування фаз за допомогою ділильної лійки відділяли нижній шар – концентрований водний розчин ТХОК, до якого при перемішуванні додавали 2,1 г основного карбонату міді (II). Закінчення реакції фіксували за відсутністю виділення вуглекислого газу. Трихлорацетат міді (II) тригідрат виділяли повільним упарюванням реакційної маси, охолодженням та її фільтруванням. Осад промивали холодною водою (2 × 5 мл) і висушували в ексікаторі над хлоридом кальцію. Вихід 7,6 г (88 %).

Синтез змішаноолігандних комплексних сполук. До розчину 1,33 г (3,0 ммоль) $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл безводного метанолу (~ 35 °С) додавали 1,91 г (3,0 ммоль) біс[бензімідазол-2-(N-2-хлорфеніл)карботіоамідато]міді(II), після чого отриману суспензію підкисляли 4,90 г (30,0 ммоль) кристалічної трихлороцтової кислоти CCl_3COOH . Реакційну масу перемішували при кімнатній температурі протягом 6 годин. Зеленовато-коричневий осад димера біс(трихлорацетато)-[бензімідазол-2-(N-2-хлорфеніл)карботіоаміда]міді(II) відфільтровували, промивали безводним метанолом (3 × 10 мл) і висушували на повітрі. Вихід 0,57 г (14 %). Після чого об'єднані метанольні фільтрати розбавляли 100 мл дистильованої води, а зелений осад димера ди(трихлорацетато)біс[бензімідазол-2-(N-2-хлорфеніл)карботіоаміда]міді(II), що випадав, відфільтровували, промивали послідовно охолодженням спиртом (~ 6 - 10 °С), водою (2 × 10 мл) і висушували на повітрі. Вихід 4,5 г (90,5 %).

Аналогічно синтезували інші змішаноолігандні комплексні сполуки, фізико-хімічні властивості яких наведені в табл. 1.

Приготування мастильних композицій. До 98 мл індустріальної оливи И-40 при нагріванні до 70 - 90 °С додавали 0,06 г п-толуїдид бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти (композиція 2, табл. 4) і перемішували до повного його розчинення (розчин № 1). 0,072 г трихлороцтової кислоти вносили в 3 мл ДМФА і перемішували до повного розчинення (розчин № 2). Після чого до розчину № 1 при нагріванні до температури 70 - 90 °С додавали розчин № 2 і перемішували до повної гомогенізації суміші. Охолоджена мастильна композиція готова до проведення триботехнічних досліджень. Інші мастильні композиції, до складу яких входили аддукти, що наведені в табл. 4, готували аналогічно.

До 3 мл ДМФА додавали 0,179 г ди(трихлорацетато)біс[бензімідазол-2-(N-2-хлорфеніл)карботіоаміда]міді(II) і перемішували до повного розчинення комплексної сполуки (композиція 10, табл. 5). Отриманий розчин додавали до 98 мл індустріальної оливи И-40 при нагріванні до 70 - 90 °С і перемішували до повної гомогенізації суміші. Охолоджена мастильна композиція готова до проведення триботехнічних досліджень. Інші мастильні композиції, до складу яких входили комплексні сполуки, що наведені в табл. 5, готували аналогічно.

Методика дослідження. Протизносні (знос I) і антифрикційні (коефіцієнт тертя f) властивості аддуктів та комплексних сполук у складі мастильних композицій визначали на машині тертя типу СМЦ-2 з парю тертя бронза – сталь із швидкістю ковзання 3,0 м/с та шляхом тертя 3×10^3 м. Матеріал ролика – сталь 45, колодки – БрАЖ 9-4. Коефіцієнт взаємного перекривання дорівнював 0,13. Початкова шершавість 0,30 - 0,62 мкм для сталюго зразка і 0,62 - 0,80 мкм – для бронзового. При дослідженнях знос реєстрували ваговим методом. Температуру в зоні тертя вимірювали хромель-копелевою термопарою, а силу тертя – з допомогою тензобалки. Принципова схема установки дослідження триботехнічних характеристик мастильних композицій пари тертя бронза – сталь наведена на рис. 1.

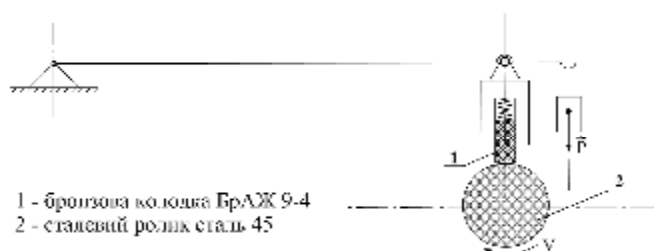
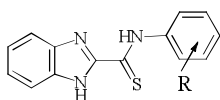


Рис. 1 – Принципова схема дослідження триботехнічних характеристик пари тертя бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45 на машині тертя типу СМЦ-2

Обговорення експериментальних даних

Для визначення впливу тіоамідної складової на триботехнічні характеристики мастильних композицій в індустріальній оливі И-40 в парі тертя бронза – сталь були досліджені ариламіди бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальної формули

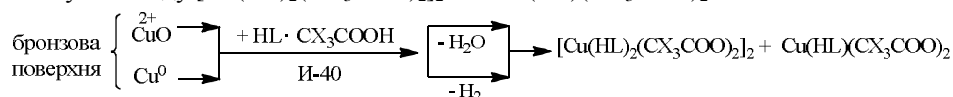


та використані при цьому такі їх умовні скорочення

R	H	2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	2-OCH ₃	2-Cl
HL	HL ¹	HL ²	HL ³	HL ⁴	HL ⁵	HL ⁶

Необхідно відмітити, що константи іонізації цих сполук мало відрізняються одна від одної (величини рKa знаходяться в інтервалі 9,5 - 10,5 одиниць [16, 17]). Це обумовлено незначним впливом замісників R в ариламінному фрагменті досліджених тіоамідів. Між тим велика розбіжність в отриманих триботехнічних характеристиках індустріальної оливи И-40, до складу якої входили чисті тіоаміди HL¹⁻⁶, аддукти HL¹⁻⁶ · CX₃COOH та комплексні сполуки [Cu(HL)₂(CX₃COO)₂]₂, а також велика розбіжність в значеннях констант іонізації галогенкарбонових кислот [18], однозначно вказували на доцільність пояснення отриманих результатів, виходячи з фундаментальної залежності координаційної хімії «будова – реакційна здатність – практичне використання» з врахуванням, в першу чергу, кислотної складової галогенкарбонових кислот.

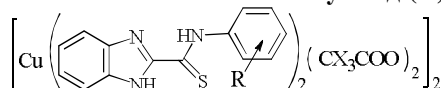
Раніше нами встановлено [4], що в процесі тертя подібні аддукти можуть утворювати подібні комплексні сполуки складу [Cu(HL)₂(CX₃COO)₂]₂ або Cu(HL)(CX₃COO)₂:



З метою забезпечення чистоти експерименту нами крім раніше досліджених аддуктів складу HL · CX₃COOH були додатково синтезовані змішанолігандні комплексні сполуки 1 - 5, фізико-хімічні властивості яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1

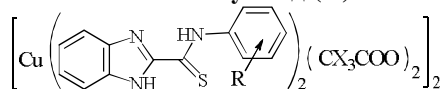
Фізико-хімічні властивості комплексних сполук міді(II) загальної формули



Сполука	R	X	Колір кристалів	Вихід, %	T _{пл.} (з розкл.), °C	Знайдено, %			Брутто-формула	Вирахувано, %		
						N	S	Cu		N	S	Cu
1	o-OCH ₃	Cl	зелений	90,3	245 - 250	8,92	6,41	6,31	C ₆₈ H ₅₂ Cl ₁₂ N ₁₂ O ₁₂ S ₄ Cu ₂	8,80	6,70	6,70
2	o-Cl	F	світло-коричневий	87,7	245 - 256	9,54	7,26	7,62	C ₆₄ H ₄₀ Cl ₄ F ₁₂ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂	9,71	7,40	7,40
3	o-Cl	Cl	зелений	90,5	250 - 254	8,49	6,88	6,77	C ₆₄ H ₄₀ Cl ₁₆ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂	8,71	6,64	6,64
4	o-Cl	Br	темно-зелений	91,7	218 - 224	6,46	5,04	5,12	C ₆₄ H ₄₀ Cl ₄ Br ₁₂ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂	6,82	5,20	5,20
5	o-Cl	H	зелений	92,0	220 - 226	10,89	8,22	8,58	C ₆₄ H ₅₂ Cl ₄ N ₁₂ O ₈ S ₄ Cu ₂	11,10	8,45	8,45

Таблиця 2

ІЧ-спектри комплексних сполук міді(II) загальної формули



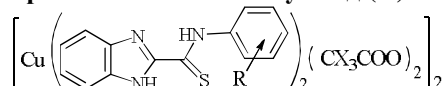
Сполука	R	X	ν(NH), см ⁻¹		Коливання групи C(=S)NH, см ⁻¹			ν(C=N) _{гер.} , см ⁻¹	ν(COO) _{г.} , см ⁻¹	ν(CX ₃), см ⁻¹	Інші коливання
			C(=S)NH	NH _{гер.}	смуга "B"	смуга "D"	смуга "E"				
1	o-OCH ₃	Cl	3380ср 3210ср	3060ср	1602с 1500с 1460с	1325с 1170ср	960ср 790сл 740с	1635ср	1670с	830с	3000, 1560, 1435, 1295, 1110, 1250, 1020
2	o-Cl	F	3280с 3200с	3115с 3060с	1567ср 1492ср 1440ср	1320ср 1280ср	946ср 765ср 745с	1610ср	1670с	1196с 1147ср	1390, 1075
3	o-Cl	Cl	3370ср 3200	3020с	1570ср 1440ср	1330ср 1150ср	970ср 740с	1615ср	1670с	833с	1500, 1430, 1110, 950
4	o-Cl	Br	3150с 3020	3100с 3050ср	1575ср 1440ср	1330с 1120ср	950ср 745с	1615ср	1663с	665ср	1510, 710
5	o-Cl	H	3205с 3050	3020ср	1550ср 1420ср	1305ср 1110сл	950ср 740с	1630	1665с	826с	3000, 1510, 1430, 1290, 905, 700

В ІЧ-спектрах сполук 1 - 5 (табл. 2) наявні інтенсивні валентні коливання ν(NH) в інтервалі 3115 - 3020 см⁻¹, характерні для N-H зв'язку гетероциклічного фрагменту. Валентні коливання ν(C=N) бензімідазольного фрагменту спостерігали у вигляді середньоінтенсивної смуги коливань в інтервалі

1635 – 1610 cm^{-1} . При інтерпретації ІЧ-спектрів змішанолігандних комплексних сполук фіксували три характеристичні смуги поглинань – «В»-смуга (в інтервалі 1602 - 1420 cm^{-1}); «D»-смуга (в інтервалі 1330 - 1110 cm^{-1}) і «Е»-смуга (в інтервалі 970 - 740 cm^{-1}). Для всіх координаційних сполук 1 - 5 (табл. 2) характерним є наявність в ІЧ-спектрах інтенсивних смуг поглинання з максимумом в інтервалі 1670 - 1663 cm^{-1} , а також в інтервалі 1196 - 665 cm^{-1} , що відносяться, відповідно, до валентних коливань карбоксильної та тригалогенметильної групи. В електронних спектрах комплексних сполук 1 - 3 (табл. 3) зафіксоване різне зміщення смуги поглинання λ_1 (серія E_1) у порівнянні з «чистим» тіоамідним лігандом. Так, сполуки 1 - 3 в електронних спектрах мають гіпсохромний зсув поглинання на 15 нм. Смуга поглинання λ_2 (серія E_2) у всіх комплексах має батохромний зсув на 4 нм з одночасним збільшенням інтенсивності; смуга λ_3 (серія E_2) в спектрах комплексів має гіпсохромне зміщення на 10 нм. Для означених комплексних сполук характерним є також поглинання в області 436 нм (серія K_1).

Таблиця 3

Електронні спектри комплексних сполук міді(II) загальної формули



Сполука	R	X	E_1		E_2				K_1	
			λ_1 max, нм	$\lg \epsilon_1$	λ_2 max, нм	$\lg \epsilon_2$	λ_3 max, нм	$\lg \epsilon_3$	λ_4 max, нм	$\lg \epsilon_4$
1	o-OCH ₃	Cl	-	-	272	3,73	306	4,40	436	3,54
2	o-Cl	F	-	-	-	-	304	4,56	-	-
3	o-Cl	Cl	207	5,32	262	4,76	306 335	5,09 4,89	-	-

Результати дослідження протизносних та антифрикційних властивостей аддуктів $\text{HL} \cdot \text{CX}_3\text{COOH}$ та комплексних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{CX}_3\text{COO})_2]_2$ в складі мастильних композицій (табл. 4, 5) наведені в табл. 6.

Таблиця 4

Склади мастильних композицій при дослідженні аддуктів $\text{HL} \times \text{CX}_3\text{COOH}$ в оливі И-40

Номер мастильної композиції	Тіоамід		Кислота		ДМФА, мл / ммоль	И-40, мл
	HL	мг / ммоль	CX_3COOH	мг / ммоль		
1	HL ⁴	60 / 0,22	-	-	-	до 100
2	HL ⁵	62 / 0,22	-	-	-	до 100
3	HL ⁶	63 / 0,22	-	-	-	до 100
4	HL ⁴	60 / 0,22	CF ₃ COOH	50 / 0,44	3 / 39,0	до 100
5	HL ⁴	60 / 0,22	CCl ₃ COOH	72 / 0,44	3 / 39,0	до 100
6	HL ⁴	60 / 0,22	CBr ₃ COOH	130 / 0,44	3 / 39,0	до 100
7	HL ⁴	60 / 0,22	CH ₃ COOH	26 / 0,44	3 / 39,0	до 100

Таблиця 5

Склади мастильних композицій при дослідженні змішанолігандних комплексних сполук складу $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{CX}_3\text{COO})_2]_2$ в оливі И-40

Номер мастильної композиції	Комплексна сполука		ДМФА, мл / ммоль	И-40, мл
	$[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{CX}_3\text{COO})_2]_2$	мг / ммоль		
8	$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \right)_2 \left(\text{CCl}_3\text{COO} \right)_2 \right]_2$	177 / 0,093	3 / 39,0	до 100
9	$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \right)_2 \left(\text{CF}_3\text{COO} \right)_2 \right]_2$	161 / 0,093	3 / 39,0	до 100
10	$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \right)_2 \left(\text{CCl}_3\text{COO} \right)_2 \right]_2$	179 / 0,093	3 / 39,0	до 100
11	$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \right)_2 \left(\text{CBr}_3\text{COO} \right)_2 \right]_2$	229 / 0,093	3 / 39,0	до 100
12	$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \right)_2 \left(\text{CH}_3\text{COO} \right)_2 \right]_2$	141 / 0,093	3 / 39,0	до 100

**Результати досліджень трибохімічних властивостей аддуктів $HL^4 \times CX_3COOH$
і комплексних сполук складу $[Cu(HL)_2(CX_3COO)_2]_2$ в оливі И-40**

Номер мастильної композиції	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	И-40	
Знос	$I \cdot 10^{-4}$, г	19,8	2,3	1,5	2,0	0,8	20,0	25,2	2,0	0,9	1,0	2,0	3,0	6,0
	I/I_0	3,300	0,383	0,250	0,333	0,133	3,333	4,200	0,333	0,150	0,167	0,333	0,500	-
Коефіцієнт тертя	$f \cdot 10^{-2}$	5,2	3,5	2,0	1,5	0,9	17,0	25,1	3,0	1,8	3,0	3,2	4,5	5,2
	f/f_0	1,00	0,67	0,38	0,29	0,17	3,27	4,83	0,58	0,35	0,58	0,62	0,87	-

В загальному вигляді отримані результати вказують на те, що у випадку комплексних сполук триботехнічні характеристики кращі, ніж при дослідженні аналогічних аддуктів. Це можна, мабуть, пояснити більшою упорядкованістю комплексів при формуванні граничних шарів дослідженої пари тертя. Крім того, раніше відмічалось [4], що кращі протизносні властивості аддуктів пов'язані із основністю тіоамідних лігандів HL, що підтверджувалось отриманими результатами досліджень (ефект хемосорбції поверхні тертя), а також передбачалось, що більш слабкі кислоти в аддуктах $HL \cdot CX_3COOH$ будуть забезпечувати кращі триботехнічні властивості в парах тертя бронза – сталь. Однак отримані в даній роботі результати спростували цю тезу стосовно сили галогенкарбонових кислот. З врахуванням кислотних властивостей тіоамідного ліганду нами встановлено, що отримані результати по зносу (I/I_0), як і кислотні властивості галогенкарбонових кислот (рKa) мають екстремальну залежність (рис. 2, 3). При цьому як у випадку аддуктів, так і у випадку координаційних сполук кращі результати були отримані, коли до складу мастильних композицій входили сильні галогенкарбонові кислоти (рKa = 0,23; 0,66).

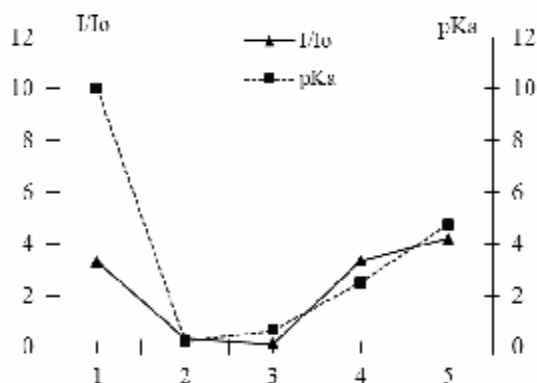


Рис. 2 – Залежність зносу від складу аддуктів в досліджених мастильних композиціях:
1 – HL^4 ; 2 – $HL^4 \times CF_3COOH$; 3 – $HL^4 \times CCl_3COOH$;
4 – $HL^4 \times CBr_3COOH$; 5 – $HL^4 \times CH_3COOH$

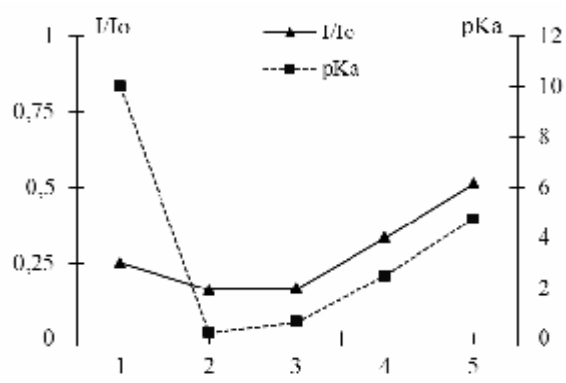


Рис. 3 – Залежність зносу від складу комплексних сполук в досліджених мастильних композиціях:
1 – HL^6 ; 2 – $[Cu(HL^6)_2(CF_3COO)_2]_2$; 3 – $[Cu(HL^6)_2(CCl_3COO)_2]_2$;
4 – $[Cu(HL^6)_2(CBr_3COO)_2]_2$; 5 – $[Cu(HL^6)_2(CH_3COO)_2]_2$

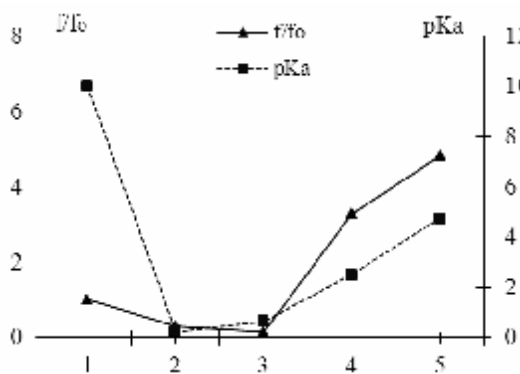


Рис. 4 – Залежність коефіцієнта тертя від складу аддуктів в досліджених мастильних композиціях:
1 – HL^4 ; 2 – $HL^4 \times CF_3COOH$; 3 – $HL^4 \times CCl_3COOH$;
4 – $HL^4 \times CBr_3COOH$; 5 – $HL^4 \times CH_3COOH$

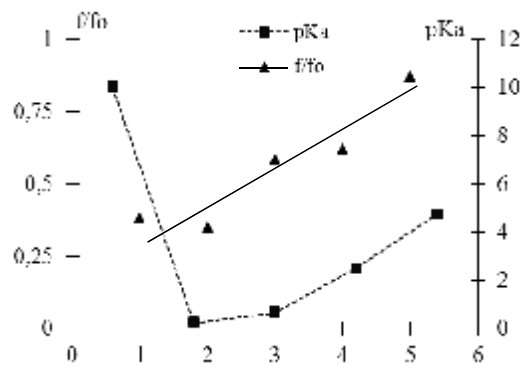


Рис. 5 – Залежність зносу від складу комплексних сполук в досліджених мастильних композиціях:
1 – HL^6 ; 2 – $[Cu(HL^6)_2(CF_3COO)_2]_2$; 3 – $[Cu(HL^6)_2(CCl_3COO)_2]_2$;
4 – $[Cu(HL^6)_2(CBr_3COO)_2]_2$; 5 – $[Cu(HL^6)_2(CH_3COO)_2]_2$

Подібна залежність спостерігалась нами і раніше, що можна пояснити кращими хемосорбуючими властивостями хімічних сполук, що входять до складу мастильних композицій. Більш складною виглядає залежність коефіцієнта тертя від складу досліджених галогенкарбонових кислот (рис. 4, 5). Так, якщо у випадку аддуктів мали таку ж, як і у випадку зносу, екстремальну залежність (рис. 4), то у випадку комплексних сполук була встановлена пряmlinійна залежність (рис. 5).

Нами зроблене припущення, що протизносні властивості досліджених присадних матеріалів визначаються їх хемосорбційними властивостями (взаємодія з поверхнею металу), тоді як антифрикційні – утворенням упорядкованих структур в мастильному середовищі. В цьому контексті доцільно розглянути результати, наведені на рис. 4. В ряду галогенкарбонових кислот при збільшенні сили кислоти антифрикційні властивості покращуються. Цікаво розглянути отримані результати з точки зору можливого утворення присадними матеріалами смектичних шаруватих бішарових структур у вигляді іонних рідких кристалів (ІРК) [19, 20]. Вважається, що катіони металів (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+}) та карбоксилат-аніони $C_nH_{2n+1}COO^-$ ($2 \leq n \leq 7$) утворюють мезофазні угруповання у вигляді квазіглобулярних асоціатів бішарової форми. При цьому для ІРК у порівнянні з класичними молекулярними рідкими кристалами (МРК), наприклад, SmA-типу властивим є високе відношення електростатичних зарядів, що характеризують їх компоненти, до загального числа атомів, тобто це приводить до домінування кулонівських сил (ІРК) над ван-дер-ваальсовими (МРК) при формуванні упорядкованих структур. Очевидно, що при збільшенні електронегативності галогена в галогенкарбонових кислотах: $CF_3 > CCl_3 > CBr_3 > CH_3$ сила кислот та їх упорядкованість при формуванні бішарових структур теж буде зростати, а антифрикційні властивості, відповідно, будуть покращуватись.

Висновки

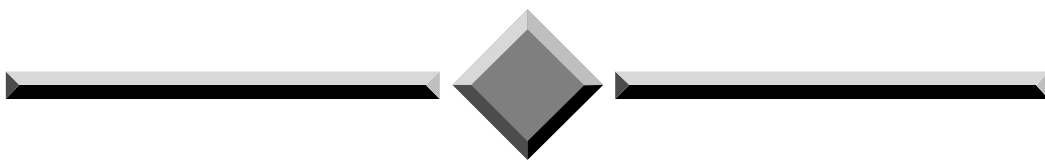
1. Реагентною переробкою пестицидного препарату ТХАН виділено та ідентифіковано трихлороцтову кислоту, на основі якої та гетероциклічних тіоамідів синтезовані змішанолігандні комплексні сполуки складу $[Cu(HL)_2(CCl_3COO)_2]_2$.
2. На машині тертя СМЦ-2 в індустріальній оливі И-40 досліджені триботехнічні характеристики систем БрАЖ 9-4 [аддукт – ДМФА – И-40] Сталь 45 і БрАЖ 9-4 [тіоамідний комплекс – ДМФА – И-40] Сталь 45 та встановлено, що аддукти, до складу яких входять сильні тригалогенкарбонові кислоти, та комплексні сполуки суттєво покращують протизносні та антифрикційні властивості оливи И-40.
3. Встановлена залежність досліджених триботехнічних характеристик (I/I_0 , f/f_0) від константи іонізації галогенкарбонових кислот (pK_a), що входили до складу мастильних композицій. Залежності $f/f_0 - pK_a$, $I/I_0 - pK_a$ для аддуктів та $I/I_0 - pK_a$ для комплексних сполук мають екстремальний характер, тоді як залежність $f/f_0 - pK_a$ для комплексних сполук – пряmlinійна.

Література

1. Справочник по триботехнике. Теоретические основы / [под ред. проф. М. Хедбы, проф. А. В. Чичинадзе]. – М. : Машиностроение ; Варшава : ВКЛ, 1989. – Т. 1. – 397 с.
2. Современные тенденции развития производства и потребления смазочных материалов за рубежом. – М. : ЦНИИТнефтехим., 1990. – 86 с.
3. Худoley В. Ю. Стратегия нефтепродуктообеспечения Украины как составляющая ее энергетической безопасности / В. Ю. Худoley // Вісник МНТУ. – 2011. – № 2. – С. 142–150.
4. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VI. Аддукты N-алкил-N-арилтиоамидов с галогенкарбоновыми кислотами как присадки к индустриальным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С. 139–141.
5. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешанолигандные комплексы меди(II) ариламинов бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С. 47–50.
6. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламинов 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 хим. технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.
7. Санин П. И. О полимерах трения и полимерообразующих присадках / И. П. Санин // Трение и износ. – 1980. – Т. 1. – № 6. – С. 765–775.
8. Кулиев А. Б., Зейналова Г. А. β -Алкилоксиэтиловые эфиры тригалогенуксусных кислот и их влияние на свойства смазочных масел // Нефтехимия. – 1970. – Т. 10, № 5. – С. 751–753.
9. Утилізація хлорвмісних пестицидних препаратів / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, Т. М. Авдієнко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 121–124.

10. Пат. 48144 Україна МПК⁸ В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Євсєєва М. В. – № u200909019 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5. – 4 с.
11. Пат. 47065 Україна МПК⁸ В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних α -арил(гетарил)оцтової кислоти / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Звездецька Н. С. – № u200909021 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 11.01.10, Бюл. № 1. – 4 с.
12. Пат. 48145 Україна МПК⁸ В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Прокопчук С. П. – № u200909020 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5. – 4 с.
13. Пат. 48146 Україна МПК⁸ В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Резніченко О. В., Пелішенко С. В. – № u200909023 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5. – 4 с.
14. Дослідження поліфункціональних властивостей N, S-вмісних органічних сполук та їх метал-хелатів в індустріальних оливах // А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко [та ін.] // АВІА-2011 : Х Міжнародн. науково-технічна конф. : 19 – 21 квітня 2011 р. : матеріали конф. – К., 2011. – Т. 3. – С. 18.104–18.107.
15. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.01 / А. П. Ранский – Днепропетровск, 2003. – 334 с.
16. Walter W. Über die Struktur de Tioamide und ihren Derivate. VII. Acidität aromatis substituierter Tioamide / W. Walter, R. F. Becker // Liebigs. Ann. Chem. – 1969. – Bd. 727. – S. 71–80.
17. Hisano Tokuzo. Studies on organosulfurcompounds. XIII. The substituent effect of oxidation by hydrogen peroxide / Hisano Tokuzo, Ichikawa Masataka // Chem. and Pharm. Bull. – 1976. – Vol. 24, № 7. – P. 1451–1458.
18. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М., Л. : Химия. – С. 116–118.
19. Зоркий П. М. Структурные исследования жидких кристаллов / П. М. Зоркий, Т. В. Тимофеева, А. П. Полищук // Успехи химии. – 1989. – Т. LVIII, Вып. 12. – С. 1971–2010.
20. Полищук А. П. Жидкокристаллические металлсодержащие фазы / А. П. Полищук, Т. В. Тимофеева // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 4. – С. 319–350.

Надійшла 28.12.2011



ЧИТАЙТЕ
 журнал
“Problems of Tribology”
 во всемирной сети
INTERNET !
<http://www.tup.km.ua/science/journals/tribology/>