

УДК 547.257.7:621.193

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ МОЛИБДЕНА КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ОБЗОР)

© 2017 г. О. П. Паренаго*, Г. Н. Кузьмина, Т. А. Займовская
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия
*E-mail: parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 06.05.2015 г.

В обзоре представлен анализ литературных данных по использованию серосодержащих соединений молибдена в качестве присадок к смазочным материалам для современной техники. Рассмотрены различные типы серосодержащих соединений молибдена, как модификаторов трения, обсуждаются вопросы их активности и механизма действия. Показана роль этих присадок как ингибиторов окисления углеводородных материалов. Обсуждаются экологические проблемы использования соединений тяжелых металлов в составе присадок к смазочным материалам. Представлены результаты последних лет по применению наноразмерных частиц сульфидов молибдена в качестве модификаторов трения.

Ключевые слова: смазочные материалы, серосодержащие соединения молибдена, трение и износ, антифрикционные присадки, ингибиторы окисления, экологические проблемы.

DOI: 10.7868/S0028242117040104

Молибден – один из уникальных переходных металлов периодической системы элементов, играющий весьма важную роль в современной химии и в технике. Благодаря достаточно широкому спектру его валентности от +2 до +6 (координационное число равно 12) соединения молибдена используются во многих химических процессах производства ценных продуктов гл. обр. в качестве катализаторов ряда реакций.

В нефтехимии и нефтепереработке Мо входит в состав алюмо-никель(кобальт)-молибденовых катализаторов для процессов гидроочистки нефтяных фракций [1, 2], а также гидрирования ароматических углеводородов [3]. Катализаторы на основе молибдена весьма эффективны в гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков [4, 5].

В процессах полимеризации галогениды молибдена входят в состав каталитических систем стереоспецифической полимеризации бутадиена [6], а также процессов метатезиса олефинов и полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца [7]. Значительную роль играют соединения молибдена в качестве присадок к смазочным материалам. Интерес к серосодержащим комплексам Мо был обусловлен проблемой снижения расхода топлива в период энергетического кризиса в середине 70-х гг. прошлого столетия [8, 9]. Суть в том, что серосодержащие комплексы Мо значительным образом уменьшают коэффициент трения

трущихся поверхностей, т.е. ведут себя как антифрикционные присадки. Иногда их еще называют модификаторами трения. Введение этих соединений в трансмиссионные масла приводит к заметной экономии топлива с одновременным снижением износа деталей и уменьшением расхода масла.

В качестве таких присадок в литературе описан синтез и исследование большого числа органических, элементоорганических и металлокомплексных соединений, среди которых заслужено важное место занимают серосодержащие соединения молибдена, привлекая к себе внимание благодаря своим высоким смазывающим и антиокислительным свойствам. Комплексы молибдена с азот-, серо- и фосфорсодержащими лигандами включены в коммерческие пакеты присадок к автомобильным смазочным маслам и производятся рядом компаний, например Vanderbilt (USA), Chemtura (USA), Квалитет (Россия).

*Серосодержащие соединения молибдена
в процессах трения и износа*

Сульфиды молибдена. Среди неорганических соединений молибдена с серой в литературе описаны сульфиды Mo(V), Mo(IV), Mo(III) и Mo(II). Близость энергий орбиталей $3p\ S\ 4d$ Мо облегчает внутренний перенос электронов; в результате этого ядра серы и молибдена проявляют чрезвычай-

чайную внутримолекулярную лабильность. Другими словами, в этих соединениях молибдена с серой связи S—S могут легко образовываться или разрываться, а атомы Mo окисляться или восстанавливаться, что приводит к существованию большого количества структурных изомеров. Характеристики и методы получения различных сульфидов молибдена подробно описаны в обзоре [10].

Среди сульфидов Mo наиболее хорошо изучен дисульфид молибдена(IV), который широко используется во многих областях современной техники. Это соединение является активным компонентом нанесенных катализаторов сероочистки нефти и нефтяных фракций [5, 11, 12]. Кроме того, важную роль MoS₂ приобрел как прекрасный высокотемпературный смазочный материал [13, 14], интерес к которому как к твердой смазке возник более 50 лет назад. Дисульфид молибдена обладает высокой смазочной способностью, хорошим средством к металлическим поверхностям и значительной эффективностью в качестве присадки к смазочным материалам при малых концентрациях [15]. Его дисперсии в масле используют в современных дизельных двигателях для смазки коренных подшипников коленчатого вала, цилиндров двигателя, трансмиссий автомобиля, а также для улучшения приработки деталей и предотвращения перегрева подшипников.

Хорошие смазывающие свойства дисульфида молибдена связаны с его строением. Это соединение является природным минералом (молибденит), отличающееся высокой термодинамической стабильностью. Стандартная энтальпия образования MoS₂ составляет -65.8 ± 1.2 ккал/моль [16]. Дисульфид молибдена имеет структуру, состоящую из близко находящихся слоев атомов серы, расположенных таким образом, что они образуют тригональные призматические пространства, занятые атомами молибдена. Между этими слоями действуют только относительно слабые силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса, что придает MoS₂ свойства смазочного материала, аналогичные графиту.

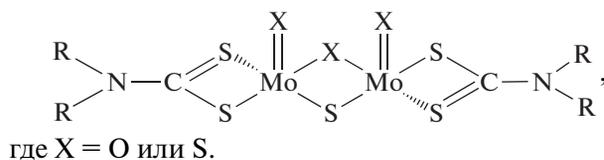
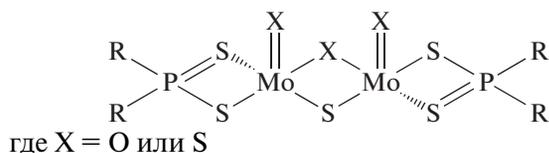
Первые попытки использования суспензии MoS₂ в автомобильных моторных маслах относятся к середине 50-х гг. 20 в. Однако они оказались малоуспешными вследствие недостаточно высокой стабильности суспензий. В конце 60-х гг. технология получения стабильных суспензий MoS₂ была усовершенствована гл. обр. за счет получения порошка MoS₂ однородного состава с размером частиц <1 мкм. Действительно, при введении в моторные масла суспензий MoS₂ трение и износ деталей двигателя снижались. Этот эффект достигался в условиях граничного трения в результате образования защитных пленок на поверхности металла, состоящих, как полагают, из ориентированных частиц MoS₂, причем катионоактивные поверхностно-активные вещества (ПАВ) способствовали взаимодействию дисульфида молибдена с поверх-

ностью. В результате введения суспензии MoS₂ в моторные масла мощность двигателя, затрачиваемая на трение, может быть снижена на 2–12%, а это приводит к существенному уменьшению расхода топлива.

Свойства MoS₂ как трибологически активной присадки к смазочным материалам, физико-химические характеристики этого соединения, положительные и негативные особенности его применения в смазочных маслах и пластичных смазках изложены в обширном обзорном издании [17]. Последние достижения в области применения MoS₂ в составе смазочных материалов были рассмотрены в обзоре, представленном на 12-й конференции по пластичным смазкам (Гоа, Индия, январь 2010 г.) [18].

Несмотря на замечательные свойства дисульфида молибдена, как антифрикционной и противоизносной присадки, его применение в смазочных маслах не получило широкого распространения ввиду низкой агрегативной устойчивости получаемых суспензий, а ограничилось введением этого соединения в состав пластичных смазок [19]. По этой причине в 80-х гг. прошлого века начали активно развиваться работы по синтезу серосодержащих комплексных соединений молибдена и их использованию как присадок к маслам.

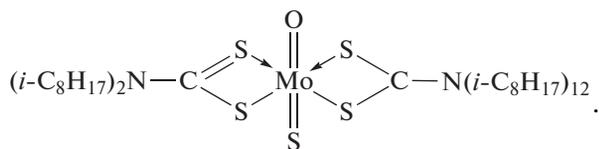
Маслорастворимые серосодержащие соединения молибдена. В качестве маслорастворимых соединений рассматривались тетратиомолибдаты, а также комплексы молибдена с ксантогенатными, дитиокарбаминовыми, дитиофосфорными, дикетонными, дитиольными и димеркаптотиазольными лигандами. Синтез таких комплексов, их строение, спектральные характеристики и механизм действия как добавок к смазочным маслам подробно описаны в обзоре [20]. Среди перечисленных выше соединений наибольшее распространение получили комплексы молибдена с дитиофосфорными (DTP) и дитиокарбаминовыми лигандами (DTC):



Эти комплексы имеют, как правило, димерное строение, лиганды в них являются бидентатными, степень окисления молибдена — V, координационное число — 6.

В [21] был синтезирован и охарактеризован диалкилдитиокарбаминовый комплекс молиб-

дена, включающий в качестве алкильного лиганда 2-этилгексилную группу для повышения растворимости этого соединения в минеральных маслах. Анализ этого соединения показал, что оно имеет мооядерное строение:



Синтез диалкилдитиокарбаминных комплексов молибдена различного строения описан в многочисленных патентах и статьях, например, [22, 23]. Мостиковый фрагмент MoO_4^{2+} в биядерных дитиокарбаминных комплексах Мо вступает, в основном, в три типа реакций [24]: 1) замещение мостиковых и/или концевых оксо-групп без разрушения мостика; 2) реакции модификации мостика; 3) разрушение мостика с образованием мооядерного комплекса (схема 1).

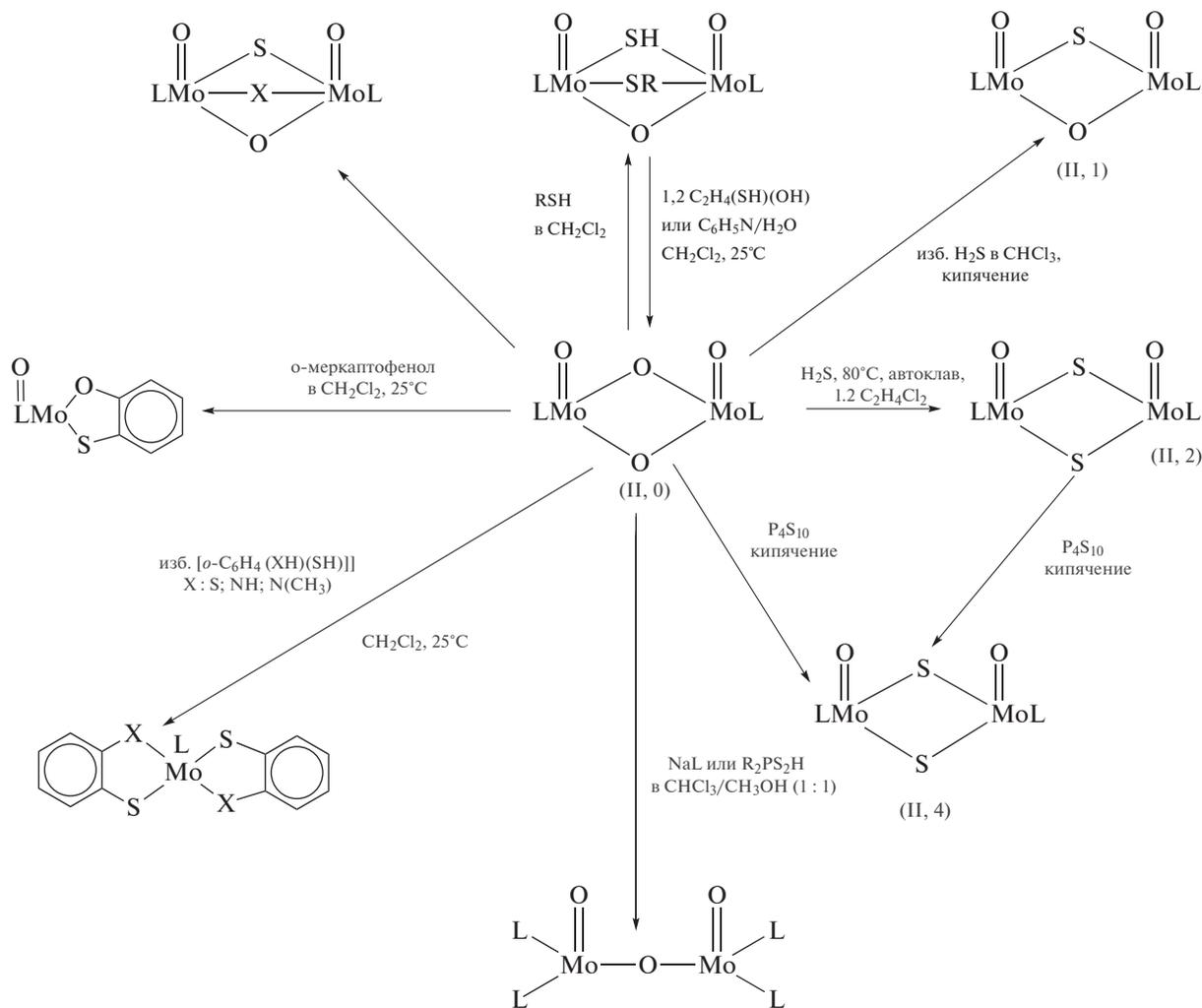
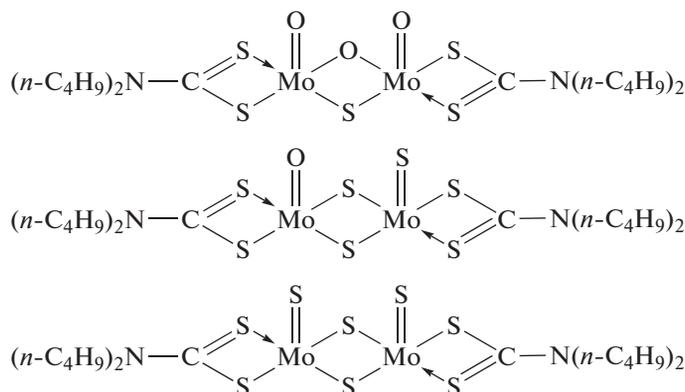


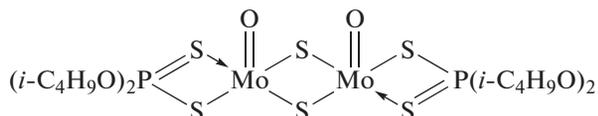
Схема 1. Пути превращения биядерного кислородсодержащего комплекса Мо (II,0), где L – дитиокарбаминный лиганд, комплексы II,1 II,2 и II,4 – биядерные комплексы Мо, включающие один, два или четыре атома серы соответственно.

В [25] были синтезированы ди(*n*-бутил)дитиокарбаматы Мо, включающие в состав хелатного

узла различное количество атомов кислорода или серы :



Эти биядерные комплексы, также как и описанный выше моноядерный комплекс, были испытаны в качестве противоизносных и противозадирных присадок к минеральному смазочному маслу в сопоставлении с ди(*изо*-бутил)дитиофосфатом молибдена:



Результаты трибологических исследований приведены в табл. 1 [26].

Как следует из представленных данных, противоизносная активность масла возрастает при введении в него всех молибденовых соединений кроме комплекса 1, включающего в состав хелатного узла три атома кислорода. По противозадирным свойствам наилучшие показатели оказались у моноядерного комплекса 3 с изооктильными

радикалами в лиганде. Существенно, что трибологическая активность молибденовых комплексов обеспечивается при очень малой концентрации добавки в растворе (1 или 2 мас. %).

Известно, что смазочные масла при повышенных температурах заметно ухудшают свои противоизносные свойства [27]. В [26] было показано, что при увеличении температуры смазочного масла до 150°C противоизносные свойства масла при добавлении молибденовых соединений заметно улучшаются (табл. 2).

Можно полагать, что повышение температуры ускоряет разложение молибденовых комплексов до дисульфида молибдена, который оказывает противоизносное действие в зонах трибологического контакта металлических поверхностей. В связи с этим становится понятным практически нулевая противоизносная активность комплекса молибдена, включающего три атома кислорода в составе хелатного узла (комплекс 1, табл. 1). Скорее всего, при разложении этого соединения обра-

Таблица 1. Противоизносные и противозадирные характеристики комплексов молибдена (вазелиновое масло, машина трения марки ЧМТ), $T = 25^\circ\text{C}$

Комплекс молибдена	[Mo], мас. %	Диаметр пятна износа, мм	Индекс задира	Критич. нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н
Масло без добавки	—	0.795	22.5	400	1260
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2]_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (1)	2.0	0.800	29.1	500	2370
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2]_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (2)	2.0	0.400	31.2	630	2240
$[(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{NCS}_2]_2\text{MoOS}$ (3)	1.0	0.470	47.3	1120	2250
$[(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P(S)S}]_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (4)	2.0	0.400	48.5	1260	1780

Таблица 2. Противоизносная характеристика комплексов молибдена, [Mo] = 0.5 мас. %, $T = 150^\circ\text{C}$

Комплекс молибдена	Критическая нагрузка, Н	Диаметр пятна износа, мм
Масло без добавки	300	1.85
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2]_2\text{Mo}_2\text{S}_4$	710	0.79
$[(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{NCS}_2]_2\text{MoOS}$	560	0.42

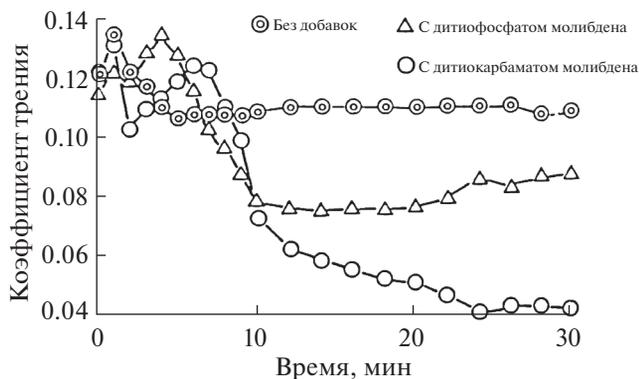


Рис. 1. Изменение коэффициента трения для сквалана и при добавлении в него 500 ppm дитиофосфата молибдена (MoDTP) и дитиокарбамата молибдена (MoDTC). $T = 200^{\circ}\text{C}$.

зуется триоксид молибдена, который приводит к абразивному износу трущихся поверхностей.

В [28] было проведено сопоставление антифрикционной и противоизносной активности дитиокарбаминового и дитиофосфатного комплексов молибдена. На рис. 1 представлено влияние этих соединений на коэффициент трения при введении их в смазочное масло (сквалан). Как видно из этих данных, дитиокарбамат молибдена является более эффективной антифрикционной присадкой, в его присутствии коэффициент трения уменьшается более чем в три раза.

Механизм трибологического действия дитиофосфорных и дитиокарбаминовых комплексов Mo был изучен в ряде работ с использованием различных физических методов исследования поверхностей трения. Так, в [29] на основе данных сканирующей электронной микроскопии, Раман-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен анализ поверхности трения после трибологического контакта при использовании белого минерального масла, содержащего в качестве добавки дитиофосфат молибдена.

Оказалось, что в результате трения в присутствии соединения молибдена происходит сглаживание неровностей рельефа металлических поверхностей и образование пленки дисульфида молибдена, а также фосфорсодержащих соединений.

В [30] для ряда цинк- и молибденсодержащих комплексов изучена взаимосвязь коэффициента трения с составом поверхностных слоев в результате трибоконтакта в присутствии растворов указанных соединений в масле. Методом Оже-спектроскопии было установлено, что атомы Zn и Mo входят в состав приповерхностного слоя. При этом была найдена линейная зависимость между коэффициентом трения для дитиофосфатов и дитиокарбаматов Zn и Mo и толщиной слоя так на-

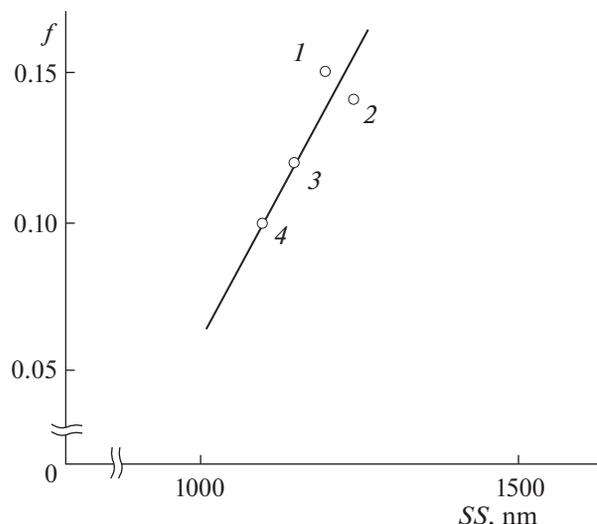


Рис. 2. Соотношение между коэффициентом трения и толщиной слоя вторичных структур для минерального масла М-11, содержащего в качестве присадки комплексы цинка и молибдена; 1 — диамилдитиокарбамат цинка, 2 — ди-*n*-бутилдитиофосфат цинка, 3 — ди-*изо*-бутилдитиофосфат молибдена, 4 — ди-2-этилгексилдитиокарбамат молибдена.

зываемых вторичных структур, включающего атомы кислорода и серы (рис. 2).

Образование вторичных структур, в которые входят атомы молибдена и серы, было зафиксировано также в [31]. Сравнение температуры тел трения (вычисления проводили по уравнению температурной вспышки) и дериватографических исследований дитиокарбаматов и дитиофосфатов молибдена [32, 33] указывает на частичное или полное разложение серосодержащих комплексов молибдена в процессе трибоконтакта. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии на плоских поверхностях трения были зафиксированы атомы Mo и S в отношении 1 : 3.5, что указывает на образование трисульфида молибдена, легко разлагающегося на MoS_2 и S.

Прочная связь вторичных структур с металлом, т.е. химическая модификация поверхностей трения, была продемонстрирована в работе [34], в которой был обнаружен эффект пролонгированного действия трибологически активных присадок. В этих экспериментах в первой серии опытов проводили измерение параметров трения в среде чистого смазочного масла. Далее определяли трибологические характеристики в присутствии масла, содержащего дитиокарбамат молибдена. После этого смазочное масло удаляли, узел трения промывали без разборки растворителем, сушили и вновь проводили трибоконтакт по тем же пятнам износа в среде чистого масла. Было показано, что в этом случае степень износа металлической поверхности значительно уменьшилась по сравне-

нию с первым опытом и оказалась сопоставимой с износом в случае использования масла с присадкой. Полученный результат косвенно свидетельствует о модифицировании поверхности трения, т.е. об образовании устойчивых защитных слоев, способных предотвращать существенный износ металла. В [34] также был предложен способ количественного определения эффекта последствия и таким образом показана возможность ранжирования добавок по их эффективности.

Следует отметить, что для трибологически активных соединений деление на антифрикционные, противоизносные и противозадирные добавки является несколько условным. В литературе существует общепризнанное мнение о механизме действия этих видов присадок. Антифрикционные присадки повышают маслянистость жидких сред, т.е. уменьшают трение между поверхностями за счет формирования на них защитных слоев присадок без их химического разложения. Противоизносные присадки понижают интенсивный износ трущихся деталей при умеренных нагрузках и температурах. В этом случае эти присадки способны разлагаться на поверхности металла, и противоизносное действие оказывают как раз продукты разложения. Противозадирные присадки предотвращают заедание и сваривание металлических поверхностей при высоких нагрузках. В этих условиях продукты разложения противозадирных присадок вступают во взаимодействие с элементами поверхности металла и входят в приповерхностные слои.

В смазочные материалы, в том числе в моторные масла автомобильного транспорта, помимо трибологически активных соединений вводят и другие присадки, активно влияющие на те или иные важные свойства таких материалов. Среди них в первую очередь следует упомянуть присадки, определяющие вязкость смазочных масел (загущающие, или полимерные присадки), стойкость к окислению (антиоксиданты, или ингибиторы окисления), а также присадки, обладающие детергентно-диспергирующими (моющими) свойствами и ряд других.

К числу наиболее важных и широко используемых на практике присадок относится уже упоминавшиеся диалкилтиофосфаты цинка. Эти соединения являются эффективными антиоксидантами, проявляют противоизносные свойства и антикоррозионную активность и, таким образом, являются добавками полифункционального типа. При использовании комбинации дитиофосфатов Zn с дитиокарбаматами Mo оба соединения усиливают свои полезные свойства, демонстрируя явление синергизма [35–39].

Механизм взаимного влияния этих соединений подробно изучен в [40], в которой определены зависимости коэффициента трения от соотно-

шения Mo/Zn и от природы алкильных групп в цинковом комплексе. Как было показано, заметное понижение трения наблюдалось при низком отношении Mo/Zn ($[Zn] = 1000 \text{ ppm}$, $[Mo] = 50 \text{ ppm}$). Наличие в диалкилдитиофосфате Zn алкильной группы *перв*-C₈ также обеспечивало меньшие значения коэффициента трения по сравнению с группами *перв*- или *втор*-C₄. Авторы объясняют найденные закономерности конкурентной адсорбцией изученных присадок на поверхности металла в ходе трения.

Ряд авторов полагает, что в растворе, содержащем дитиофосфат Zn и дитиокарбамат Mo, может протекать реакция обмена лигандов этих соединений [41, 42]. В этом случае образуется равновесная смесь атомов Mo и Zn, включающих хелатные связи с дитиофосфорными и дитиокарбаминовыми лигандами. Такое взаимодействие приводит к активации дитиокарбамата Mo и способствует формированию тонких пленок MoS₂ [8, 43].

Известно, что период активного антифрикционного действия дитиокарбаматов Mo в составе моторных масел составляет ок. 15 тыс. км пробега автомобилей. Механизм снижения антифрикционной активности этой присадки был изучен в [44], в которой использовали дитиокарбамат Mo и дитиофосфат Zn, а реальные условия эксплуатации масла моделировали его испытанием при повышенной температуре (140°C) и введением кислорода или оксида азота. Определение величин коэффициента трения и анализ поверхности металла в различных условиях трибоконтакта позволили сделать следующие выводы: при низких концентрациях дитиофосфата Zn, как активного ингибитора окисления, частицы дисульфида Mo, образующиеся на поверхности при разложении дитиокарбамата Mo, имеют измененные размеры, количество и состав и, поэтому, не могут в полной мере оказывать антифрикционное действие. На глубоких стадиях испытаний, когда дитиофосфат Zn полностью срабатывается, на поверхности металла формируются, главным образом, слои из оксида Mo, не являющиеся модификаторами трения, а, напротив, увеличивающие износ поверхности.

Химия и физика поверхностных противоизносных слоев, образующихся при совместном действии дитиокарбамата молибдена и дитиофосфата цинка, были также изучены методами рентгеновской спектроскопии, в частности, XANES [45, 46]. В этих работах показано, что при использовании одного молибденового комплекса в результате трибоконтакта на поверхности трения образуются слои MoS₂ и сульфата Mo. В случае комбинации комплексов молибдена и цинка сульфат не образуется, а превращение молибдена в Mo(VI) не имеет места, т.е. процессы окисления не происходят. Из дитиофосфата Zn на поверхности формируется

слой полифосфата, который препятствует окислению дисульфида молибдена.

С использованием метода меченых атомов (^{34}S) в [47] было показано, что около 40% серы в MoS_2 , формирующимся на поверхности трения в случае комбинации дитиокарбамата молибдена с дитиофосфатом цинка, возникают за счет комплексов цинка.

Интересные результаты были получены в [48], где при использовании сквалана в качестве базового минерального масла, содержащего 500 ppm дитиокарбамата молибдена, изучали изменение коэффициента трения во времени. Было установлено, что в начальный период времени коэффициент трения является достаточно большим ввиду недостаточного образования дисульфида молибдена. Кроме этого наблюдался заметный износ поверхности. Введение порошка графита диаметром 2 мкм вместе с сукцинимидом в качестве диспергирующей добавки значительным образом понижало трение и износ металла вследствие, как полагают авторы, заполнения графитом части поверхности.

В [49] методами атомно-силовой микроскопии и наносарапин (nanoscratch) было проведено определение размеров трибопленок, образованных на поверхности металла в результате трибоконтакта в среде масла, содержащего дитиокарбамат молибдена и дитиофосфат цинка. Коэффициенты трения снижались от 0.35 до 0.16 при уменьшении глубины царапины от 60 до 10 nm.

В последние годы появились исследования по применению водных растворов соединений молибдена, обладающих трибологической активностью [50, 51]. В этих работах были использованы тиомолибдаты тетраалкиламмония общей формулы $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$, где $\text{R} = \text{H}$, $-\text{CH}_3$ или $-\text{C}_3\text{H}_7$. Наибольшая активность в снижении коэффициента трения в водной среде наблюдалась для тиомолибдата, содержащего аммониевое производное, коэффициент трения понижался по сравнению с водой с 0.53 до 0.08. Методом Рамановской спектроскопии показано, что на поверхности трения образуется пленка дисульфида молибдена.

Трибоактивные наночастицы сульфидов молибдена. Крупные успехи, достигнутые в ряде областей, таких как биология, электроника, материаловедение и др. при использовании организованных ансамблей атомов и молекул нанометрового диапазона, оказали заметное влияние на многие направления в химической науке, в частности, на трибологию. В обзоре [52] обсуждается состояние исследований в области нанотрибологии и нанодобавок, в том числе рассматривается комплекс физических методов, позволяющих проводить химический анализ поверхностей трения и смазочных материалов в нанометровой шкале. В ка-

честве нанодобавок к смазочным маслам в работах последних лет часто используют коллоидные растворы неорганических соединений металлов, в том числе молибдена, эти результаты суммированы в обзоре [53].

В связи с высокой поверхностной энергией неорганических наночастиц они чрезвычайно склонны к процессам агломерации в растворах органических соединений с образованием достаточно крупных ассоциатов. Стабилизация таких частиц в органических средах, в частности в неполярных углеводородах, обычно достигается добавлением ПАВ. Таким образом, получают наночастицы с защищенной поверхностью для использования в качестве присадок к маслам. В ряде работ описан синтез незашащенных наночастиц сульфидов молибдена, которые применяются, главным образом в катализе.

Так, например, наночастицы MoS_2 получают ацидолизом $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в обращенной микроэмульсии, стабилизированной неионным ПАВ — полиоксиэтилен(5)-нонилфениловым эфиром [54]. Размер полученных при этом наночастиц находится в пределах 10–80 нм. Другой способ синтеза основан на взаимодействии двух обращенно-мицеллярных растворов, один из которых содержал галогенид молибдена Mo(IV) , а другой — сульфидирующий агент (сульфид металла или сероводород) [55]: $\text{MoX}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$. Образующиеся в этом случае частицы имеют размер 2–15 нм. Близкий метод получения наночастиц сульфидов молибдена MoS_x реализован в обращенной микроэмульсии, стабилизированной бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ), действием серной кислоты на $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [56].

Термическая обработка тиомолибдата аммония в метаноле при 100°C с последующим ультразвуковым облучением в восстановительной атмосфере H_2/CO приводила к образованию частиц MoS_2 с очень маленькими размерами от 2.5 до 4.7 нм [57]. Другой ультразвуковой метод для получения наночастиц дисульфида Mo предложен в работе [58]. Типичная процедура синтеза включала ультразвуковое (20 кГц) облучение взвеси гексакарбонила молибдена и серы в изодуроле при 80° под аргоном, в результате которой образовывались частицы MoS_2 .

В ряде работ описано получение твердых лубрикантов на основе наноразмерных фуллереноподобных частиц MoS_2 [59, 60]. В этом случае синтез проводили в газовой фазе из MoO_3 и H_2S . Полученные частицы были нерастворимы в углеводородах, но как твердые смазочные материалы эффективно снижали коэффициент трения. Из других методов получения наночастиц дисульфида Mo следует отметить газофазное разложение

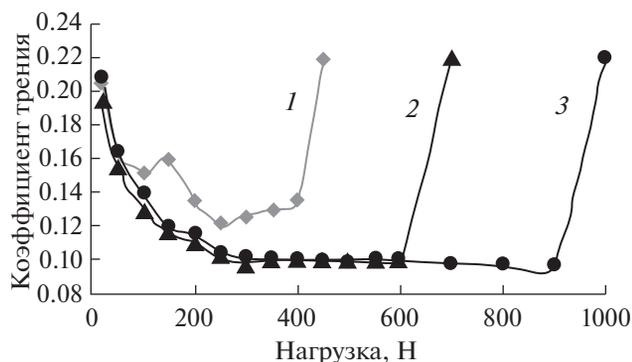


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для минерального масла марки Т-46, содержащего 1 мас. % добавок: 1 — без добавки, 2 — MoDTC, 3 — нано-MoS₃.

Mo(CO)₆ и H₂S [61, 62], а также реакцию Mo(CO)₆ и серы в ксилоле при 140°C [63].

Работы, в которых приводится получение наночастиц сульфидов молибдена с защищенной поверхностью и достаточно хорошей растворимостью в органических средах, относительно немногочисленны. Так, сообщалось о синтезе модифицированных слоев фосфорорганических соединений нанокластеров MoS₂, растворимых в тетрагидрофуране, диметилфлорамиде, ацетоне и в жидких парафиновых углеводородах [64, 65]. Получение таких частиц осуществляли в водных растворах взаимодействием молибдата натрия (источник металла), гидрохлорида гидроксил-амин (восстановитель), ди-*n*-гексадецилдитиофосфата (модификатор поверхности) и сульфида натрия (источник серы). Другой подход к синтезу маслорастворимых наночастиц дисульфида Mo включал взаимодействие Mo(CO)₆ либо с двойными связями, либо с ароматическими кольцами мицеллообразующего блок-сополимера [66]. Последующая обработка продукта сероводородом приводила образованию нано-MoS₂ в ядре полимерной матрицы.

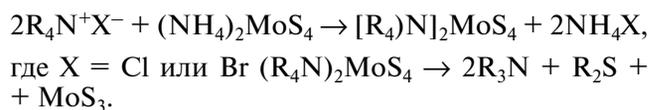
Серия работ [67–70] посвящена синтезу наноразмерных частиц трисульфида молибдена и изучению их свойств в процессах трения и износа. Известно, что трисульфид Mo — термически неустойчивое соединение и при повышенных температурах разлагается на дисульфид молибдена и элементарную серу [10]. Можно полагать, что в условиях граничного трения, т.е. при достаточно высоких температурах и нагрузках в точках контакта металлических поверхностей из трисульфида Mo будет образовываться дисульфид, который будет проявлять активность как трибологически активная присадка.

Для получения наночастиц трисульфида молибдена было предложено два способа. Согласно

первому из них, на первой стадии готовили обращенные микроэмульсии молибдата аммония с ПАВ (цетилтриметиламмонийбромид) в среде вода — органический растворитель [67, 68]. Далее микроэмульсии обрабатывали сероводородом для замены в молибдат-анионе атомов кислорода на серу. В кислой среде тиомолибденовое производное приводит к формированию осадка MoS₃:



Второй способ синтеза основан на взаимодействии тиомолибдата аммония с тетраалкил-галогенидами, включающими достаточно длинные алкильные группы (C₈ и выше). Образующиеся по этой реакции бис(тетраалкиламмоний)-тетратиомолибдаты подвергали термосольволизу в среде ДМФА при 120–150°C, результатом которого было образование осадка трисульфида молибдена [69, 70]:



Для обеспечения растворимости наночастиц MoS₃ в неполярных минеральных маслах в обоих случаях синтез наночастиц проводили в присутствии специальных соединений — модификаторов поверхности, включающих гетероатом (кислород, азот, серу или фосфор) и длинный углеводородный радикал для солиubilизации нано-MoS₃ в маслах. При этом было показано, что в качестве модификатора наибольшую эффективность проявлял алкенилсукцинимид.

Определение размерных характеристик наночастиц MoS₃ методами малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии показало, что наночастицы, полученные микроэмульсионным методом, имеют диаметр 3–6 нм, в то время как частицы, синтезированные методом термосольволиза, характеризуются значительно большими размерами (15–30 нм) [68, 70].

Для наночастиц MoS₃ установлена высокая антифрикционная активность в растворе минерального масла (рис. 3) [67, 68]. Здесь кривая 1 отражает изменение коэффициента трения от нагрузки для чистого масла, кривая 2 относится к раствору дитиокарбамата молибдена и кривая 3 — к добавке наночастиц, полученных микроэмульсионным методом.

Как следует из этих данных, граничный смазочный слой, образованный нано-MoS₃, позволяет выдерживать более высокие нагрузки, чем слой, образованный дитиокарбаматом молибдена.

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента трения от температуры для растворов наночастиц MoS₃, полученных методом термосоль-

волиза в сопоставлении с MoDTC [69]. Полученные данные показывают, что при трении в среде чистого масла (кривая 1) коэффициент трения мало зависит от температуры и остается в пределах 0.13 вплоть до 160°C. При введении в масло наночастиц или дитиокарбамата молибдена наблюдается уменьшение коэффициента трения с ростом температуры, при 160°C его значение достигает 0.05.

По-видимому, MoDTC, попадая в зону трения, разлагается с образованием дисульфида молибдена, который оказывает трибологический эффект. Аналогичный результат, наблюдаемый для наночастиц трисульфида молибдена, вероятнее всего, связан с их освобождением от слоя модифицирующего агента и дальнейшим разложением трисульфида молибдена до дисульфида.

Соединения молибдена как антиоксиданты

Антиоксиданты (ингибиторы окисления) также составляют один из важнейших классов присадок к смазочным материалам. Дитиофосфаты и дитиокарбаматы металлов являются эффективными антиоксидантами, причем эти соединения активно ингибируют окисление при повышенных температурах в отличие от многих традиционных антиокислителей, например пространственно затрудненных фенолов или гетероциклических аминов [71].

Как известно, способность антиоксидантов ингибировать процессы окисления углеводородов связана с двумя основными функциями. Одна из них заключается во взаимодействии ингибиторов с активными переносчиками цепного процесса окисления — радикалами, возникающими в системе в результате атаки углеводородных соединений молекулярным кислородом. В результате такого взаимодействия из антиоксидантов образуются неактивные или малоактивные свободные радикалы, и процесс окисления полностью ингибируется или сильно замедляется. Другая функция антиоксидантов сводится к их взаимодействию с гидропероксидами, также активными интермедиатами реакции окисления. При этом в идеальном случае молекулы гидропероксидов распадаются на молекулярные продукты, а не на свободные радикалы.

Как было показано в [72–74], диалкилдитиокарбаматы многих переходных металлов являются антиоксидантами комбинированного действия, они активно взаимодействуют с пероксидными радикалами и принимают участие в реакциях с гидропероксидами, разлагая их на молекулярные продукты. Что касается дитиокарбаминных комплексов молибдена, то их антиокислительная активность обнаружена достаточно давно [20]. В работе [75] подробно изучены ки-

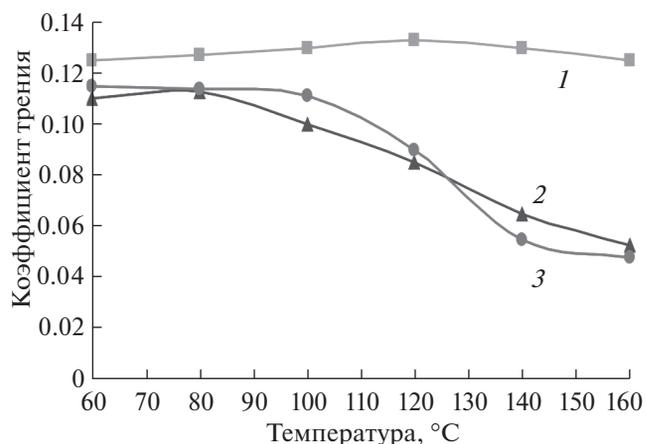


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от температуры для масла, содержащего 1 мас. % добавок: 1 — без добавок, 2 — MoDTC, 3 — нано-MoS₃.

нетические закономерности ингибирующего действия двух дитиокарбаматов молибдена, уже упоминавшихся выше, как противоизносные присадки: $[(n-C_4H_9)_2NCS_2]_2Mo_2S_4$ (комплекс 2) и $[(i-C_8H_{17})_2NCS_2]_2MoOS$ (комплекс 3) из табл. 1.

Оценку антиокислительной эффективности проводили в модельных реакциях с кумилпероксорадикалами (определение константы скорости реакции по кинетике инициированного окисления кумола, k_7) и с гидропероксидом кумила (определение константы скорости реакции по кинетике расхода гидропероксида кумила, k_{11}). Было показано [75], что оба типа ингибирования значительно активнее протекают в случае дитиокарбаматов молибдена по сравнению с более традиционным антиокислителем — дитиокарбаматом цинка (табл. 3).

Как следует из приведенных данных, если в антирадикальной активности комплексы молибдена лишь незначительно превосходят соединение цинка, то в разложении гидропероксида дитиокарбаматы молибдена значительно эффективнее. Действительно, константа скорости взаимодействия с гидропероксидом кумила (k_{11}) более, чем на порядок превышает соответствующее значение для комплекса цинка, а максимальная концентрация ROOH в случае соединений молибдена намного меньше. Из двух исследованных дитиокарбаматов молибдена более активным ингибитором окисления оказался комплекс с более объемными алкильными радикалами.

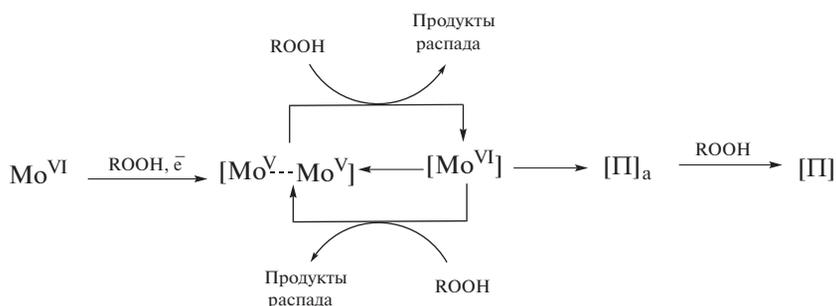
Изучение электрохимических свойств этих комплексов молибдена, в частности, их регенерация при катодном электролизе, свидетельствует о возможности многократного участия их в распаде гидропероксида [76]. Сопоставление получен-

Таблица 3. Сравнение антиокислительной эффективности дитиокарбаматов молибдена и цинка

Ингибитор	$k_7 \times 10^3$	$k_{11} \times 10^3$	$[\text{ROOH}]_{\text{max}} \times 10^2$
	л/моль с		моль/л
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}]_2\text{ZnS}_2$	2.9 ± 0.3	4.4 ± 0.8	21.0 ± 2.0
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}]_2\text{Mo}_2\text{S}_4$	2.8 ± 0.3	68.0 ± 10.0	4.5 ± 0.5
$[(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{NCS}]_2\text{MoOS}$	6.0 ± 1.0	94.0 ± 12.0	2.2 ± 0.2

ных результатов с приведенными выше кинетическими константами (табл. 3) позволило предложить

общую схему превращений дитиокарбаминовых комплексов Мо в присутствии окислителей [31]:

**Схема 2.** Общая схема превращения дитиокарбаминовых комплексов Мо в присутствии окислителей.

Анализ продуктов разложения гидропероксида кумила показал преимущественное образование фенола и ацетона, ацетофенон и диметилфенилкарбинол присутствовали в незначительных количествах, что свидетельствовало о распаде ROOH на молекулярные продукты. Однако, несмотря на достаточно высокую антиокислительную активность дитиокарбаматов молибдена, их рассматривают и применяют, в основном, как антифрикционные и противоизносные добавки к смазочным маслам.

Экологические проблемы использования присадок

Помимо высокой эффективности добавок к смазочным маслам необходимым условием их применения является соблюдение экологических требований на всех стадиях, начиная от синтеза и кончая утилизацией отходов. При этом следует учитывать, что в связи с глобальным экологическим кризисом нашей планеты во всех развитых странах приняты законы, ограничивающие вредные выбросы автомобильного транспорта, промышленных предприятий, теплостанций и др.

Ввиду ужесточения экологических норм наиболее острые проблемы возникли при использовании топлив и смазочных масел для автомобилей. Снижение допустимого содержания серы в топливе до 10 ppm влечет за собой уменьшение ее концентрации в составе многих трибологически

активных добавок. В катализаторах дожигания выхлопных газов автомобилей активная роль принадлежит благородным металлам, таким как платина, палладий и родий, каталитическими ядами для которых являются соединения фосфора. Этот фактор также следует учитывать при синтезе и применении некоторых классов добавок. И, наконец, весьма актуальным становится проблема снижения зольности добавок, т.е. содержания металлов в их составе, поскольку увеличение зольности отложений снижает эффективность работы сажевых фильтров. Перечисленные причины стимулировали поиск добавок, объединяемых под названием LOW SAPS, т.е. добавок с пониженным содержанием серы, фосфора и металлов [77].

В серии недавно опубликованных работ [78–80] рассматривается механизм действия дитиокарбаматов Мо в связи с возможным снижением концентрации этих соединений в маслах и пролонгированием их активного действия. В [78] систематически изучено антифрикционное действие дитиокарбамата молибдена [MoDTC] в отсутствие других присадок, в особенности фосфорсодержащих соединений. При этом исследовано влияние концентрации присадки в масле, температуры и конструкции узла трения. Было показано, что добавление MoDTC в минеральное масло приводило к быстрому снижению коэффициента трения в 2–3 раза. Повышение температуры масла от 50 до 200°C и увеличение концентрации присадки (до

0.4 мас. %) в общем оказывали положительное влияние на уменьшение коэффициента трения.

В этой же работе [78] методами Рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (AFM) на поверхности трения установлено образование пластинчатых нанокристаллов MoS₂ размером 1–2 нм, формирующихся в результате трибоконтакта. Разложение MoDTC до MoS₂ происходит только в режиме прямого контакта трущихся поверхностей, т.е. в условиях граничного трения, но не в условиях микро- эластогидродинамического режима. При этом превращение MoDTC в MoS₂ происходит автокаталитическим путем.

Ввиду постоянно растущей эмиссии CO₂ в атмосферу продолжительность эффективного действия смазочных масел и присадок к ним также является важным фактором, определяющим экологическую нагрузку на окружающую среду. Известно, что MoDTC со временем теряет способность снижать коэффициент трения [8, 78]. Полагают, что такое снижение активности дитиокарбамата Mo связано с процессами окисления базовых масел [42].

В связи с этим в [80] была проведена оценка влияния старения масла на коэффициент трения и исследованы причины снижения антифрикционной активности присадок на основе MoDTC. Было показано, что один из возможных механизмов такого поведения заключается в термо-окислительном распаде молибденового комплекса в массе масла ввиду образования в системе гидропероксидов. Справедливость этого вывода подтверждается увеличением времени активного действия MoDTC при дополнительном введении в масло сильных антиокислителей, например дибензилдисульфида, диалкилдифениламина или ZnDTC. Другой механизм снижения активности MoDTC, как показано в работе [80], связан с тем, что при длительном трибоконтакте происходит сглаживание микронеровностей поверхностей трения, они становятся более гладкими. В таком случае условия граничного трения становятся более мягкими, что замедляет образование MoS₂ из дитиокарбамата Mo.

Другой подход к решению экологических проблем, связанных с экономией топлив и снижением содержания вредных элементов в составе присадок, описан в [81]. Уменьшение концентрации добавок (MoDTC и ZnDTP) в маслах, а также снижение трения и износа могут быть успешно реализованы, если предварительно поверхности трения обработать алмазоподобным материалом. При этом было показано, что более высокие смазывающие свойства (уменьшение коэффициента трения) наблюдалось в случае покрытия трущихся поверхностей гидрированным углеродом.

Следует отметить, что синтез дитиофосфатов и дитиокарбаматов металлов осуществляется с ис-

пользованием в качестве исходных реагентов экологически опасных, токсичных соединений – пентасульфида фосфора, сероуглерода, низших аминов. Во многом по этой причине, а также в связи со стремительным развитием нанохимии в последние десятилетия в настоящем обзоре рассмотрены работы по синтезу наночастиц сульфидов молибдена и их применению в качестве присадок к смазочным материалам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленный материал свидетельствует о важной роли серосодержащих соединений молибдена в процессах трения и износа. Снижение трения, приводящее к существенной экономии топлива, является весьма важным фактором с экономической точки зрения в условиях потенциального истощения природных запасов углеводородов и растущей цены на их добычу и переработку. Не менее важным оказывается уменьшение износа металлических поверхностей при трении и, как следствие этого, увеличение срока службы деталей машин и механизмов.

Остановиваясь на проблемах создания новых перспективных добавок к смазочным материалам, следует отметить растущие экологические требования к содержанию потенциально опасных элементов в составе добавок, таких как тяжелые металлы, сера, фосфор, галогены. В идеальном случае экологически достаточно безопасные добавки должны включать, помимо углерода и водорода, лишь атомы азота и кислорода. При этом следует стремиться к уменьшению концентрации присадок в смазочных маслах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Massoth F.E.* // Adv. Catal. 1978. V. 27. P. 265
2. *Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S.* // Catalysis Today. 2010. V. 150. № 3–4. P. 196.
3. *Mamede A.S., Girandon J.-M., Lofberg A., Ledereq G.* // Appl. Catal. A. 2002. V. 227. № 1–2. P. 7382.
4. *Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Шпурт М.Я., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 324 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 4. P. 312].
5. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323]
6. *Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И.* Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985. 302 с.
7. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 615.
8. *Braithwaite E.R., Greene A.B.* // Wear. 1978. V. 46. P. 405.

9. *Masunaga K., Yoshioka T., Yoshida S.* // 7th Eur. Automotive Symp. Brussels. 1983.
10. *Afanasiev P.* // C.R. Chemie. 2008. V. 11. P. 159.
11. *Tops'e H., Clausen B.S., Massoth F.E.* Hydrotreating Catalysis. Springer. Berlin. 1996. P. 1.
12. *Старцев А.Н.* Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: "Гео", 2007. 206 с.
13. *Spengler G., Gansheimer J.* // Ger. Patent 1.06 6.309. 1959.
14. *Spengler G., Weber A.* // Chem. Ber. 1959. V. 92. P. 2163.
15. *Groszek A.J.* // ASLE Transactions. 1966. V. 9. P. 67.
16. *O'Hare P.A.J., Benn E., Cheng F.Yu., Kuzmycz G.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. P. 797.
17. *Рудник Л.Р.* Присадки к смазочным материалам. С.-П.: Профессия, 2013.
18. *Epshteyn Y., Risdon T.G.* Molybdenum Disulfide in Lubricant Applications – A Review // Proc. 12th Conference on greases. Goa. India. 2010.
19. *Sebnik R.F.* // NLGI Spokesman. 1993. V. 57. P. 96.
20. *Mitchell P.C.H.* // Wear. 1984. V. 100. P. 281.
21. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Паренаго О.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 9. С. 2151.
22. *Farmer H.H., Rowan E.V.* // Patent USA 3356702. 05.12.1967.
23. *Sakurai T., Okabe H., Isoyama H.* // Bull. Japan Petr. Inst. 1971. V. 13. P. 243.
24. *Newton W.E., Grace J., McDonald W.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 18. P. 5387.
25. *Санин П.И., Кузьмина Г.П., Лозовой Ю.А., Займовская Т.А.* // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 6. С. 823 [Petrol. Chemistry. 1986. V. 26. № 4. P. 252].
26. *Займовская Т.А., Лозовой Ю.А., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П.* // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 4. С. 364 [Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. № 4. P. 347].
27. *Матвеевский Р.М., Буяновский И.А., Лозовская О.В.* Противозадирная стойкость смазочных сред при трении в режиме граничной смазки М.: Наука. 1978. 191 с.
28. *Yamamoto Y., Condo S.* // Tribology Transaction. 1989. V. 32. № 2. P. 251.
29. *Zheng P., Han X., Wang R.* // Tribology Transaction. 1988. V. 31. № 1. P. 22.
30. *Vipper A.B., Parenago O.P., Karaulov A.K., Kuzmina G.N., Mishuk O.A., Zaimovskaya T.A.* // Lubrication Science. 1999. V. 11. № 2. P. 187.
31. *Займовская Т.А.* Автореферат дисс. соиск. уч. ст. кандидата хим. наук. Москва. Ин-т нефтехимического синтеза РАН. 1995. 23 с.
32. *Коровчинский М.В.* Теория трения и износа М.: Наука, 1965. 73 с.
33. *Нечитайло Н.А., Дзюбина М.А., Кузьмина Г.Н., Займовская Т.А., Санин П.И.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 2. С. 250.
34. *Parenago O.P., Lozovoi Yu.A., Zaimovskaya T.A., Kuzmina G.N.* // Tribology International. 2000. V. 33. P. 689.
35. *Kubo K., Hamada Y., Moriki Y., Kibukawa M.* // J. of Japanese Soc. of Tribologist. 1989. V. 34. P. 185.
36. *Muraki M., Wada H.* Friction properties of organomolybdenum compounds in the presence of ZnDTP under sliding condition. In: *Dowson D., Taylor C., Childs T., Dalmaz G.*, editors. Tribology series. V. 30. Elsevier: Amsterdam; 1995. P. 409.
37. *Muraki M., Yanagi Y., Sakaguchi K.* // Tribology International. 1997. V. 30. P. 69.
38. *Rounds F.* // Tribology Transaction. 1990. V. 3. № 2. P. 345.
39. *Martin J.M., Grossiord C., Varlot K., Igarashi J.* // Tribology Letters. 2000. V. 8. P. 193.
40. *Muraki M., Wada H.* // Tribology International. 2002. V. 35. P. 857.
41. *Yagashita K., Igarashi J.* // In Proc. JAST Tribology Meeting. Fukuoka. 1991. P. 673.
42. *Jensen R.K., Johnson M.D., Korcek S., Rokosz M.J.* // Lubrication Science. 1998. V. 10. P. 99.
43. *Arabyan S.B., Holomonov I.A., Karaulov A.K., Vipper A.B.* // In Proc. of Intern. Conf. of Tribology. 1994 V. 24. P. 101.
44. *De Barros M.I., Bouchet J., Martin J.M., Le Mogne Th., Bilas Th., Vacher B., Yamada B.* // Wear. 2005. V. 258. P. 1643.
45. *De Barros M.I., Bouchet J., Raoult I., Le Mogne Th., Martin J.M., Kasrai M., Yamada* // Wear. 2003. V. 254. № 9. P. 863.
46. *Kasrai M., Gutler J.N., Gore K., Canning G., Bankroft G.M.* // Tribology Transaction. 1998. V. 41. P. 737.
47. *Iwasaki H.* // In proc. of Japanese Society of Tribologists Tribology Conference Takamatsu. 1999. P. 359.
48. *Yamamoto Y., Condo S., Tanaka N.* // Tribology Letters. 2004. V. 17. № 1. P. 55.
49. *Ye J., Kano M., Yasuda Y.* // Tribology Letters. 2004. V.16. P. 107.
50. *Chinas F., Lara J., Alonso G., Barceinas D., Jimenes S.* // Tribology Letters. 2007. V. 26. № 2. P. 137.
51. *Chinas F., Romero J., Alonso G., Barceinas D.* // Tribology Letters. 2008. V. 29. P. 155.
52. *Spikes H.* Nanotribology and nanoadditives // 17th International Colloquium Tribology. Esslingen. Germany. 2010.
53. *Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Parenago O.P.* // J. of nanoparticle research. 2004. V. 6. P. 273.
54. *Boakye E., Radovic L.R., Osseo-Asare K.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 163. P. 120.
55. *Wilcoxon J.P., Samara G.A.* // Phys. Rev. 1995. B V. 51. № 11. P. 7299.
56. *Murchand K.E., Tarret M., Lechaire J.P., Normand S., Kasztelan S., Cseri T.* // Coll. Surf. A: 2003. V. 214. № 1–3. P. 239.
57. *Moreno B., Vidoni O., Ovalles C., Chaudret B., Urbina C., Krenzsein H.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 207. № 2. P. 251.
58. *Mdleni M.M., Hyeon T., Suslick K.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 24. P. 6189.
59. *Rapport L., Feldman Y., Homyonfer H., Cohen H., Sloan J., Hutchison J.L., Tenne R.* // Wear. 1999. V. 225. № 2. P. 975.

60. Xiong Y., Xie Y., Li Zh., Li X. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 382. № 1–2. P. 180.
61. Close M.M., Petersen J.L., Kugler E.L. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 7. P. 1535.
62. Lee G.H., Jeong J.W., Huh S.H., Kim S.H., Choi B.J., Kim Y.W. // J. Modern. Phys. B. V. 17. P. 1134.
63. Duphil D., Bastide S., Levy-Clement C. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 8. P. 2430.
64. Zhang Z., Zhang J., Xue Q. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12973.
65. Zhang Z., Xue Q., Zhang J. // Wear. 1997. V. 209. № 1–2. P. 8.
66. Loginova T.P., Kabachii Y.A., Sidorov S.N., Zhiron D.N., Valetsky P.M., Ezernitskaya M.G., Dybrovina L.V., Bragina T.P., Lependina O.L., Stein V.Bronstein B.M. // Chem. Mater. V. 16. № 12. P. 2369.
67. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Суслов А.Ю., Веденеева Л.М. // ДАН. 2002. Т. 383. № 1. С. 846.
68. Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Vedeneeva L.M., Parenago O.P., Migdal C.A., Stott P.E. // Lubrication Science. 2004. V. 16. № 3. P. 207.
69. Parenago O.P., Kuzmina G.N., Terechin D.V., Basharina K.Yu. // Scientific problems of machines operation. 2010. V. 15. P. 7.
70. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 330 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 4. P. 319].
71. Brooks L.A. // Rubber Chem. Technol. 1963. V. 36. P. 887.
72. Howard J.A., Ohkatsu J., Chenier J.H., Ingold K.U. // Can. J. Chem. 1973. V. 51. № 10. P. 1543.
73. Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Санин П.И., Паренаго О.П. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 1256 [Kinetics and Catalysis. 1990. V. 31. № 5. P. 1094].
74. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н., Бакунин В.Н., Займовская Т.А. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 3. С. 219 [Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. № 3. С. 201].
75. Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Санин П.И., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 4. С. 521 [Petrol. Chemistry. 1991. V. 31. № 4. P. 512].
76. Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П., Ниязымбетов М.Е. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 1. С. 25.
77. Spikes H. // Lubrication Science. 2008. V. 20. P. 103.
78. Graham J., Spikes H., Korcek S. // Tribology Transaction. 2001. V. 44. P. 626.
79. Kubo K., Nagakari M., Shitsmichi T., Motoyama K. // In Proc. Intern. Trib. Conf. Yokohama. 1996. P. 745.
80. Graham J., Spikes H., Jensen R. // Tribology Transaction. 2001. V. 44. P. 637.
81. De Barros'Vouchet M.I., Martin J.M., Le Mogne T., Vacher B. // Tribology International. 2005. V. 38. P. 257.