

УДК 547.257.7:621.193

СИНТЕЗ И ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОСОЛЬВОЛИЗОМ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ

© 2019 г. Э. Ю. Оганесова¹, Е. Г. Бордубанова¹, А. С. Лядов¹, О. П. Паренаго¹, *

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Проведен синтез тетраалкиламмоний тиометаллатов молибдена и рения, включающих алкильные группы различного состава. Полученные соединения охарактеризованы спектральными и термическими методами. Термосольволизом тетраалкиламмоний тиометаллатов при 155–165°C в среде ДМФА получены частицы сульфидов MoS_3 и Re_2S_7 , хорошо растворимые в неполярных углеводородах (УВ) благодаря обработке их поверхности ПАВ (алкенилсукцинимидом). Размер частиц сульфидов этих металлов лежит в пределах 8–110 нм в зависимости от природы исходного прекурсора. Показана высокая активность молибденовых наночастиц в антифрикционном действии в среде минерального смазочного масла и противоизносная активность наночастиц рения в среде минерального и синтетических смазочных масел.

Ключевые слова: трибология, сульфиды металлов, термосольволиз, серосодержащие прекурсоры

DOI: 10.1134/S0028242119050162

Хорошо известно, что введение модификаторов трения в смазочные масла автомобильного транспорта приводит к существенной экономии топлив и снижает износ трущихся металлических поверхностей. В качестве таких добавок наибольшую эффективность проявляют серосодержащие соединения молибдена и вольфрама [1, 2]. Среди них более распространены соединения молибдена, начиная от классических работ по использованию дисульфида молибдена [3–5]. При этом следует отметить, что MoS_2 нерастворим в жидких смазочных маслах, и его применение ограничивается введением в пластичные смазки или в состав твердых покрытий. По этой причине появились многочисленные исследования по синтезу и применению комплексных соединений молибдена с диалкилдитиофосфорными, диалкилдитиокарбаминовыми, дитиольными и ксантогенатными лигандами. Получение и свойства этих соединений были описаны в обзоре [6]. С тех пор опубликовано большое количество патентных и научно-исследовательских работ, касающихся синтеза серосодержащих моно- и димерных комплексов молибдена с лигандами различной природы, а также вариации в составе молибденового ядра [7–10]. Эти комплексы как активные добавки к смазочным маслам, а также механизм их действия были изучены в различных условиях

их применения [11–15], результаты использования соединений молибдена в качестве добавок к смазочным материалам суммированы в обзорах [16, 17].

Необходимо отметить, что синтез комплексных соединений молибдена обычно осуществляется с использованием токсичных, экологически небезопасных соединений, таких как пентасульфид фосфора, алифатические амины и сероуглерод. Во многом по этой причине, а также в связи с развитием методов химии и технологии наноматериалов в мире активно начали проводиться работы по синтезу и применению наноразмерных неорганических частиц в качестве добавок к смазочным материалам, понижающих трение и износ. Среди этих работ следует отметить цикл исследований, выполненных Р. Тенне с сотр. по созданию нового класса неорганических наноматериалов — фуллереноподобных наночастиц и нанотрубок дисульфидов молибдена и вольфрама [18, 19]. Помимо полезных свойств в ряде процессов (катализаторы реакции десульфуризации, оптические и электрохимические свойства, нанокompозиты) синтезированные соединения проявляли активность в качестве твердых смазок для снижения трения и износа [20–24]. Синтетические возможности в области получения наноразмерных частиц сульфидов металлов и их применения в качестве трибологически активных добавок

к смазочным материалам описаны в обзоре [25], механизм смазывающего действия наночастиц MoS₂ представлен в обзоре [26]. Состояние работ по нанотрибологии и нанодобавкам, в том числе обзор физических методов, позволяющих проводить химический анализ поверхностей трения и смазочных материалов в наноразмерном диапазоне, рассмотрен в работе [27].

Ранее, в работах [28–30] было показано, что наночастицы трисульфида молибдена являются активными антифрикционными добавками при введении их в состав минеральных смазочных масел. Синтез таких частиц осуществляли обработкой сероводородом парамолибдата аммония, введенного в состав обращенных микроэмульсий типа вода в масле, с последующим подкислением смеси с образованием частиц трисульфида молибдена. Растворимость наночастиц MoS₃ в неполярных органических средах достигалась обработкой их поверхности специальными соединениями-модификаторами, среди которых наиболее эффективен алкенилсукцинимид. По данным методов AFM и SAXS, размер частиц составлял 3–6 нм.

Впоследствии был предложен более удобный метод синтеза нано-MoS₃ путем термического разложения серосодержащих соединений молибдена в среде подходящего органического растворителя (метод термосольволиза) [31–33]. Синтезированные обоими методами наночастицы трисульфида молибдена проявляли высокую антифрикционную активность в среде минеральных смазочных масел. Аналогичным образом метод термосольволиза серосодержащих прекурсоров был использован для синтеза наночастиц трисульфида вольфрама, которые при введении их в смазочные масла обладали противоизносным действием [34]. Следует отметить, что в качестве исходных серосодержащих соединений при получении наночастиц Mo и W применяли тетраалкиламмоний тиометаллаты, синтез которых описан в литературе [34–38].

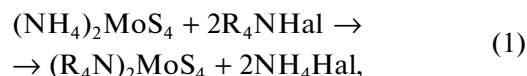
Настоящая работа имела целью дальнейшие исследования трибологических свойств наночастиц молибдена и рения при использовании в качестве прекурсоров серосодержащих соединений различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и материалы. Исходные соединения металлов (NH₄)₂MoS₄ и NH₄ReO₄ были получены у фирмы Флюка. Тетраалкиламмонийгалогениды (C₄H₉)₄NBr, [CH₃(C₈H₁₇)₃N]Cl (Aliquat), [CH₃(C₈–C₁₀)₃N]Cl (Adogen), C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, (CH₃)₂(C₁₈H₃₇)₂NBr получены у компании Aldrich. Все реагенты использовали без дополнительной очистки. В качестве смазочных материалов применяли минеральное медицинское масло, поли-

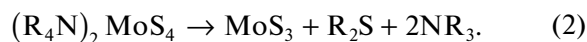
α-олефиновое масло и синтетическое масло — диоктилсебацнат.

Синтез наночастиц. В случае молибдена на первой стадии в водной или в водно-спиртовой среде проводили взаимодействие тиомолибдата аммония с тетраалкиламмонийгалогенидами при эквивалентном соотношении компонентов в соответствии с [35]:

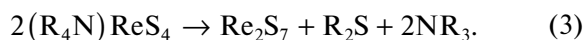


где R = CH₃, C₄H₉, C₈H₁₇, (C₈–C₁₀)H₁₇–H₂₁, C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇.

Для получения тетраалкиламмонийных солей тиоперрената в соответствии с [39] в водной среде проводили реакцию перрената аммония, сульфида аммония и тетраалкиламмоний галогенида с получением (R₄N)ReS₄, в котором R = C₄H₉, C₈H₁₇. На второй стадии тетраалкиламмоний тиометаллаты нагревали в среде подходящего растворителя (обычно диметилформамида) при температуре 155–165°C в течение 2–5 ч в присутствии модификатора (алкенилсукцинимид). В ходе термической обработки соединений молибдена образование сульфидов протекает по схеме:



В случае рения образование сульфида осуществляется по реакции:



После завершения реакции растворитель полностью удаляли в вакууме, остаток обрабатывали экстрагентом (изооктан), перемешивали смесь в течение 1 ч и фильтровали образовавшийся раствор (фильтр 3–5 мкм). Выход частиц сульфида рения в расчете на исходный перренат аммония составлял около 60–80%, для трисульфида молибдена — 55–75%.

Определение размеров частиц. Для определения размеров частиц сульфидов металлов были использованы методы малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), динамического рассеяния света и атомно-силовой микроскопии. В случае метода SAXS определение проводили с помощью лабораторного дифрактометра “АМУР-К” (СКБ ИК РАН) с однокоординатным детектором на фиксированной длине волны излучения λ, равной 0.1542 нм. Экспериментальные кривые рассеяния измеряли в области значений волновых векторов в интервале 0.07 < s < 6.0 нм^{–1} (s = 4πsinθ/λ, 2θ — угол рассеяния). Полученные экспериментальные данные нормированы на интенсивность падающего пучка, после чего в них вводили поправку на коллимационные искажения в соответствии со стандартной процедурой. Для анализа распределений по размерам структурных неоднород-

Таблица 1. Синтез тетраалкиламмоний тиометаллатов (M = Mo, Re)

№, п/п	Синтезированное соединение	Формула	Выход, %
1	Ди(тетрабутиламмоний)тиомолибдат	$[(C_4H_9)_4N]_2MoS_4$	54.5
2	Ди(метилтрикаприламмоний)тиомолибдат	$[CH_3(C_8H_{17})_3N]_2MoS_4$	89.5
3	Ди(метилтриалкиламмоний)тиомолибдат	$[CH_3(C_8-C_{10})_3N]_2MoS_4$	87.0
4	Ди(триметилгексадециламмоний)тиомолибдат	$[(CH_3)_3(C_{16}H_{33})N]_2MoS_4$	76.1
5	Ди(диметилдиокадециламмоний) тиомолибдат	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N]_2MoS_4$	82.0
6	Тетрабутиламмонийтиоперренат	$(C_4H_9)_4NReS_4$	57
7	Метилтрикаприламмонийтиоперренат	$CH_3(C_8H_{17})_3NReS_4$	83

родностей в исследуемых образцах использовали диалоговую программу GNOM.

В случае метода динамического рассеяния света измерение проводили под углом 90° при помощи фотометра рассеянного лазерного света “Photocor Complex” фирмы “Photocor Instruments” (США), с He–Ne–лазером мощностью 10 мВт, $\lambda = 633$ нм. Кросскорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света $g_2(\tau)$ измеряли с помощью 288-канального коррелятора “Photocor – FC” (Photocor Instruments, США) в линейном и логарифмическом режиме времени. Математическую обработку результатов измерений проводили при помощи программы DynaLS по уравнению [40]:

$$g_2(\tau) = 1 + a \left[\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2,$$

где a – численный параметр, $z(D)$ – функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии, $q = 4\pi n/\lambda_0 \sin \theta/2$ – волновой вектор, τ – время удерживания сигнала. Решение уравнения проводили методом регуляризации по Тихонову. Результатом решения являлась функция $z(D)$.

Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывали из коэффициентов диффузии по формуле Эйнштейна–Стокса: $R_h = kT/6\pi\eta D$.

Спектральные методы. ИК-спектральный анализ проводили на приборе Фурье ИК-спектрометр Nicolet iS50R в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} . Спектры поглощения в видимой и УФ-области 200 – 600 нм регистрировали на приборе UV-2401 PC “Shimadzu”.

Термический анализ. Термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D (Венгрия) на воздухе, в динамическом режиме, навеска вещества 100 мг, скорость нагревания $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 700°C . В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия.

Трибологические свойства. Изучение трибологических свойств соединений молибдена, воль-

фрама и рения проводили с использованием различных машин трения. Определение антифрикционной активности осуществляли на трибометре марки UMT (фирмы Brukner, США), где узел трения представлял собой палец по пластине (возвратно-поступательное движение), температуру смазочного масла изменяли от 30 до 150°C , нагрузка 200 N. В некоторых случаях на этом трибометре использовали 4-х шариковый узел трения. Противозносные свойства определяли на 4-х шариковой машине трения марки ЧМТ-1, измеряя диаметр пятна износа нижних шариков в результате трибоконтакта в следующих условиях: частота вращения 1460 об./мин, нагрузка 200 N, время опыта 60 мин, скорость скольжения 0.56 м/с. Для определения элементов, содержащихся на поверхности области износа после трибоконтакта с участием добавок наночастиц, были выбраны образцы-шарики с пятном износа после опыта на ЧМТ. Для фиксации частиц металлов на поверхности применяли сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром PhenomProX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обменной реакцией тетраалкиламмонийгалогенидов с тиомолибдатом аммония, в случае рения взаимодействием NH_4ReO_4 , $(NH_4)_2S$ и R_4NHal синтезированы тетраалкиламмоний тиометаллаты, (Mo, Re), содержащие различные алкильные группы или их комбинации (табл. 1).

Как следует из полученных данных, выход практически всех соединений достаточно высокий (около 80%) за исключением бутильного производного, для которого в обоих случаях выход составлял чуть более 50% . Впервые полученные соединения рения были охарактеризованы более подробно. В табл. 2 приведены данные элементного анализа тетраалкиламмонийтиоперренатов, которые подтверждают состав синтезированных соединений.

Как показали данные УФ-спектрального анализа, в спектре соединений рения присутствуют

Таблица 2. Результаты элементного анализа синтезированных соединений рения

Соединение рения		Содержание элементов, мас. %				
		C	H	N	S	Re
$(C_4H_9)_4NReS_4$	Вычислено	34.50	6.47	2.52	23.05	33.46
	Найдено	33.32	6.17	2.27	25.67	32.60
$CH_3(C_8H_{17})_3NReS_4$	Вычислено	43.95	7.96	2.05	18.78	27.26
	Найдено	44.38	8.19	2.00	19.76	26.40

Таблица 3. Данные термогравиметрического анализа тетраалкиламмоний тиоперренатов

Соединение рения	Кривая ДТА	Кривые ДТГ, ТГ				
	экзо- эффекты, °C	начало разложения, °C	конец разложения, °C	интервалы разложения, °C	уменьшение массы на 10%, °C	остаток массы на конец опыта, %
$(C_4H_9)_4NReS_4$	120–250 250–310 370–490 490–650	120	750	120–190 190–250 250–370 370–750	210	13
$CH_3(C_8H_{17})_3NReS_4$	155–293 293–320 370–430 430–570	155	920	155–240 240–290 290–430 430–690 690–900	205	5

Таблица 4. Температура начала разложения тетраалки-аммония тиометаллатов молибдена, вольфрама и рения, включающих тетрабутильные и метилтрикаприльные группы

Молибден		Вольфрам		Рений	
C_4	C_8	C_4	C_8	C_4	C_8
160	157	143	151	120	155

три полосы поглощения в области 230, 315 и 510 нм, которые аналогично тиопроизводным молибдена могут быть отнесены к электронным переходам в тетраэдре $[ReS_4]$ [38]. В ИК-спектре наиболее характерная полоса в области 486 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $Re-S$.

Были определены термические характеристики синтезированных соединений рения (табл. 3). Из полученных результатов следует, что с увеличением длины алкильных радикалов от C_4 до C_8 температура начала разложения тиоперренатов, т.е. их термическая стабильность снижается. Представляло интерес сопоставить температуру начала разложения соединений рения с соответствующими данными для тиометаллатов молибдена и вольфрама, включающих алкильные группы аналогичного состава (C_4 и C_8) [34, 35]. Эти результаты представлены в табл. 4.

Полученные данные показывают, что если для тетрабутильного производного при переходе от Mo к W и далее к Re термическая устойчивость этих соединений заметно снижается, то в случае метилтрикаприльной группы этот показатель сохраняется приблизительно постоянным и составляет величину около $155^\circ C$. Найденные значения явились основой для выбора температурного интервала при проведении термосольволиза тиоперренатов в процессе формирования частиц сульфида рения. В результате термического разложения соединений рения получали частицы Re_2S_7 , которые благодаря введению в ходе синтеза модификатора (алкенилсукцинимид) были хорошо растворимы в неполярных органических средах, включая минеральные масла, и сохраняли стабильность в течение длительного времени. Элементный состав частиц, проведенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, показал, что атомное отношение серы к рению составляет $(4.5-4.8)/1$ в зависимости от природы алкильного радикала в аммонийной группе. Сверхстехиометрическое отношение серы к металлу, аналогично частицам MoS_3 и WS_3 [33, 35], скорее всего, связано с наличием в структуре сульфидов этих металлов мостиковых связей $-S-S-$, которые, как показано в [41, 42], присутствуют в аморфных трисульфидах Mo и W .

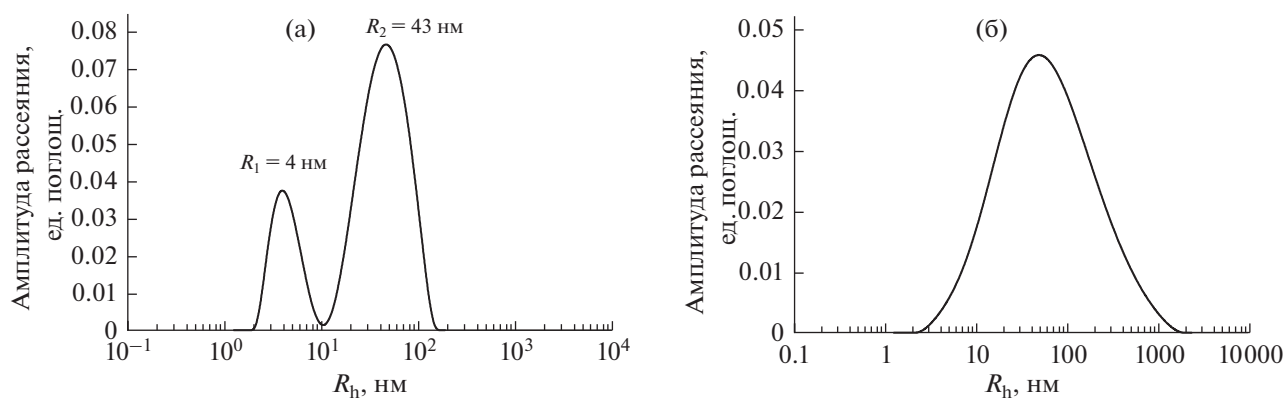


Рис. 1. Распределение по размерам частиц Re_2S_7 , полученных из $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NReS}_4$ (а) и $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NReS}_4$ (б).

Размерные характеристики частиц Re_2S_7 . С использованием метода динамического рассеяния света получены данные о распределении по размерам для частиц сульфида рения, полученных из прекурсоров, включающих тетрабутильные и метилтрикаприльные группы (рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты изучения частиц Re_2S_7 , синтезированных термосольволизом прекурсора $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NReS}_4$, методом атомно-силовой микроскопии.

Как следует из приведенных результатов, в случае частиц, синтезированных из тетрабутильного прекурсора, наблюдается бимодальное распределение по размерам: более мелкие частицы имеют диаметр 8 нм, более крупные частицы — 86 нм. Частицы, образованные из метилтрикаприльного прекурсора, характеризуются унимодальным распределением по размерам, который равен 96 нм. При сравнении размерных характеристик наночастиц сульфида рения с соответствующими данными для трисульфидов молибдена и вольфрама оказалось, что для этих металлов при использовании прекурсоров аналогичного состава имело место унимодальное распределение по размерам. При этом, если в случае молибдена переход от тетрабутильной группы к метилтрикаприльной приводил к увеличению диаметра частиц от 50 до 70 нм [43], то для вольфрама, напротив, наночастицы, образованные из прекурсора с тетрабутильными группами, имели гораздо больший размер (110 против 10 нм) [34].

Трибологические свойства наночастиц сульфидов металлов. Противоизносную активность наночастиц сульфидов металлов изучали с помощью 4-х шариковой машины трения в среде минерального масла (вазелиновое) и синтетических масел (ПАОМ-4, ди-2-этилгексилсебацат) при изменении концентрации наночастиц в пределах 0.1–2.0 мас. %. На рис. 3 представлена зависимость диаметра пятна износа от содержания наночастиц Re_2S_7 , полученных из различных пре-

курсоров. Для сравнения приведены также данные для WS_3 , взятые из работы [34]. Полученные результаты показывают, что во всех случаях введение в масло наночастиц оказывает заметное противоизносное действие, причем в случае рения частицы, образованные из прекурсора с метилтрикаприльными группами, являются более активными, особенно в области низких концентраций. Что касается наночастиц WS_3 , их противоизносное действие соизмеримо с частицами на основе рения, полученных из прекурсора с теми же алкильными радикалами, но активность проявляется в области более высокой концентрации. Ранее было показано, что у наночастиц MoS_3 противоизносная активность выражена очень слабо [43].

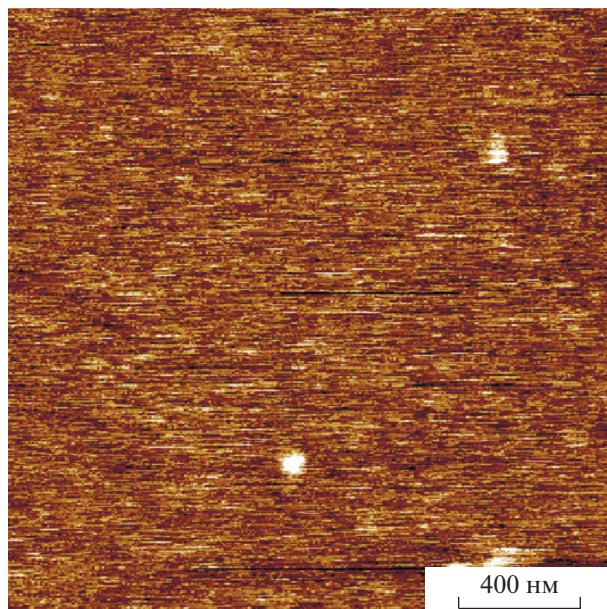


Рис. 2. Изображения частиц Re_2S_7 (прекурсор $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NReS}_4$), метод АСМ.

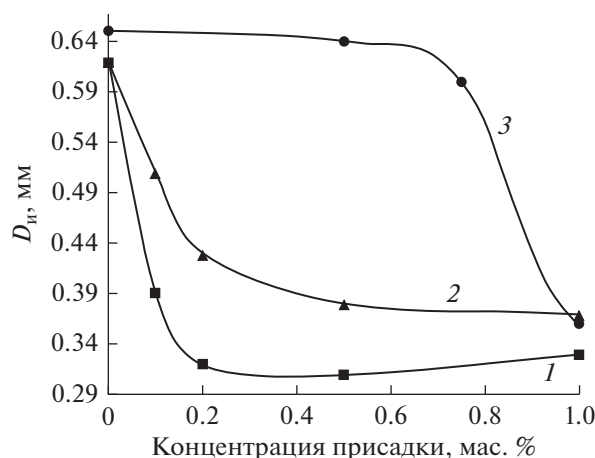


Рис. 3. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации добавки в вазелиновом масле для наночастиц, полученных из различных прекурсоров: $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NReS}_4$ (1), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NReS}_4$ (2) и $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_2\text{WS}_4$ (3).

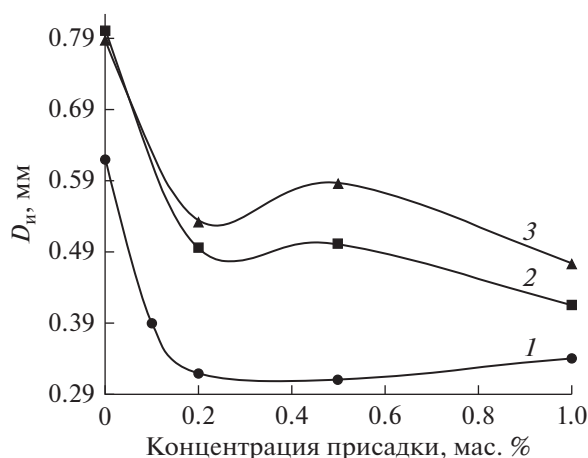


Рис. 4. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации добавки в вазелиновом масле (1), ПАОМ-4 (2) и ДОС (3) для наночастиц Re_2S_7 , полученных из прекурсора $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{ReS}_4$.

На рис. 4 приведено сравнение противоизносной активности наночастиц сульфида рения при введении их в масла различной природы.

Как видно из рисунка, противоизносная активность Re_2S_7 явно выше для вазелинового масла во всем изученном интервале их концентрации по сравнению с синтетическими маслами. Повидимому, сродство модифицированных наночастиц к углеводородной среде больше, чем к более полярным синтетическим маслам.

Как упоминалось ранее, наночастицы трисульфида молибдена обладают высокой антифрикционной активностью [30, 33, 43]. Представляло интерес определить, как влияет состав алкильных групп в тетраалкиламмоний тиомолибдатах на антифрикционные свойства наночастиц MoS_3 , полученных методом термосольволиза прекурсоров различной природы. Соответствующие данные приведены в табл. 5 для разных температур.

Полученные данные показывают, что наночастицы, синтезированные с использованием различных прекурсоров, понижают коэффициент трения по сравнению с вазелиновым маслом, причем, в отличие от чистого масла с повышением температуры смазочной среды коэффициент трения заметным образом снижается. Известно, что антифрикционные свойства смазочных сред существенно ухудшаются при увеличении температуры. Полученный результат, скорее всего, связан с освобождением наночастиц от модифицирующего слоя. Не исключено также, что при повышении температуры протекает реакция разложения трисульфида молибдена до дисульфида, оказывающего антифрикционное действие. В недавно опубликованной работе показано образование MoS_2 из аморфного MoS_3 в условиях трения смазочного материала [44].

Среди исследованных наночастиц наибольшая эффективность отмечена для образцов, полученных на основе тиомолибдатов, в состав которых входят алкильные группы с числом угле-

Таблица 5. Антифрикционная активность для наночастиц MoS_3 на основе прекурсоров различной природы, $[\text{Mo}] = 250 \text{ ppm}$

Соединение молибдена (прекурсор наночастиц)	Коэффициент трения при различных температурах, °C				
	90	100	110	120	130
Вазелиновое масло	0.129	0.132	0.135	0.137	0.137
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$	0.105	0.111	0.112	0.097	0.074
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{MoS}_4$	0.122	0.096	0.065	0.058	0.060
$[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_2\text{MoS}_4$	0.118	0.124	0.120	0.051	0.048
$[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{--C}_{10})\text{N}]_2\text{MoS}_4$	0.120	0.121	0.103	0.062	0.055
$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}]_2\text{MoS}_4$	0.110	0.115	0.120	0.117	0.117

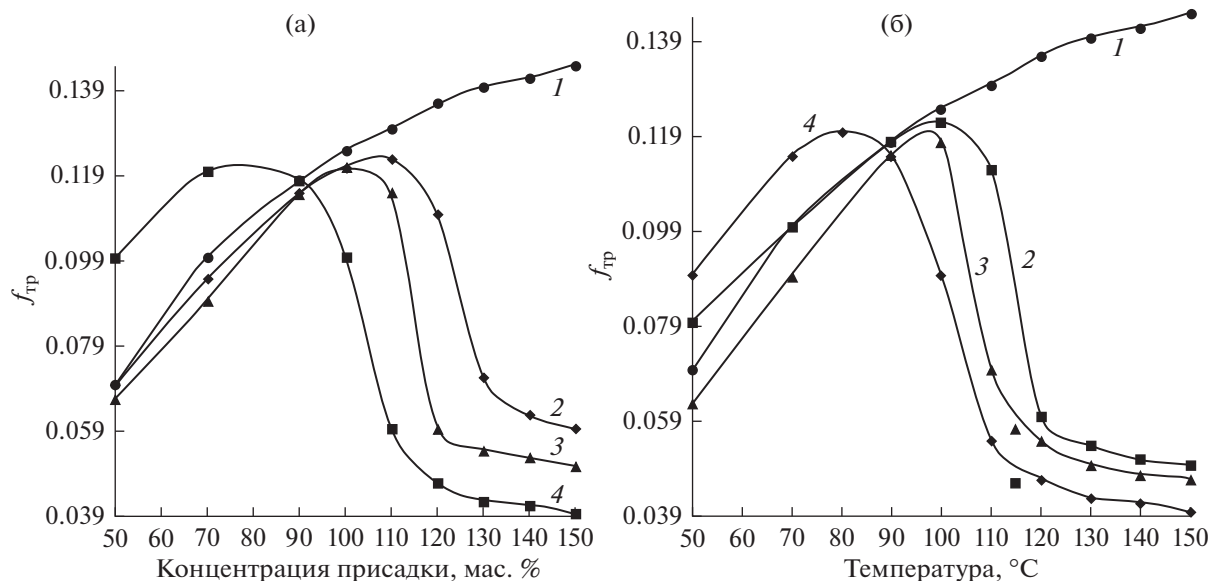


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от температуры для наночастиц MoS_3 , полученных из $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_2\text{MoS}_4$ (а) и $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_2\text{MoS}_4$ (б), при различной концентрации молибдена: 1 – чистое вазелиновое масло, 2 – концентрация MoS_3 100 ppm, 3 – концентрация MoS_3 250 ppm, 4 – концентрация MoS_3 500 ppm.

родных атомов 8 или 8–10. Для этих образцов была изучена зависимость коэффициента трения от содержания молибдена в масле (рис. 5).

Как следует из представленных данных, чем выше концентрация молибдена, тем при меньшей температуре введенная добавка наночастиц оказывает антифрикционное действие. Можно также отметить оптимальную температуру при снижении коэффициента трения, равную 120–130°C.

В отличие от нано- MoS_3 наночастицы трисульфида вольфрама не проявляют антифрикционную активность в тех же условиях измерения [34]. Аналогично вольфраму наночастицы рения также не обладают антифрикционным действием (рис. 6).

В отличие от наночастиц MoS_3 в случае сульфида рения с ростом температуры коэффициент трения увеличивается несколько меньше, чем для чистого вазелинового масла.

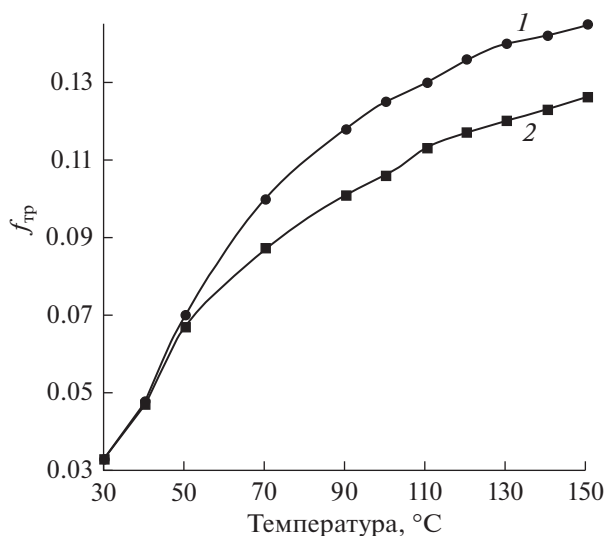


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от температуры для наночастиц Re_2S_7 при их содержании в вазелиновом масле 0.2 мас. %: 1 – чистое вазелиновое масло, 2 – вазелиновое масло с наночастицами Re_2S_7 .

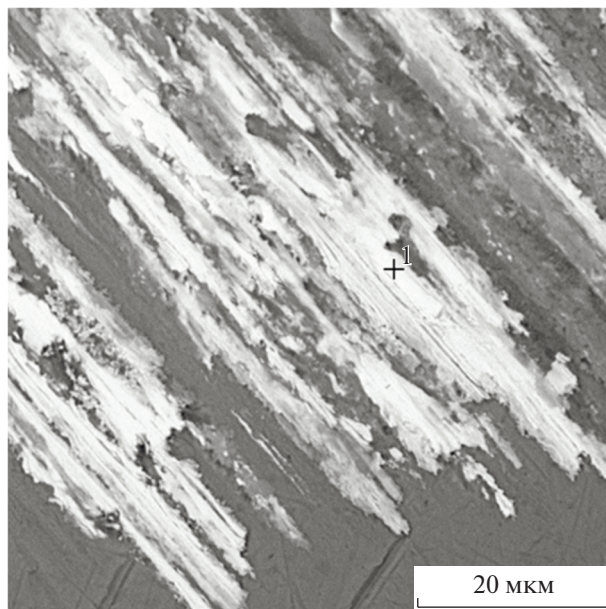


Рис. 7. Изображение поверхности трения.

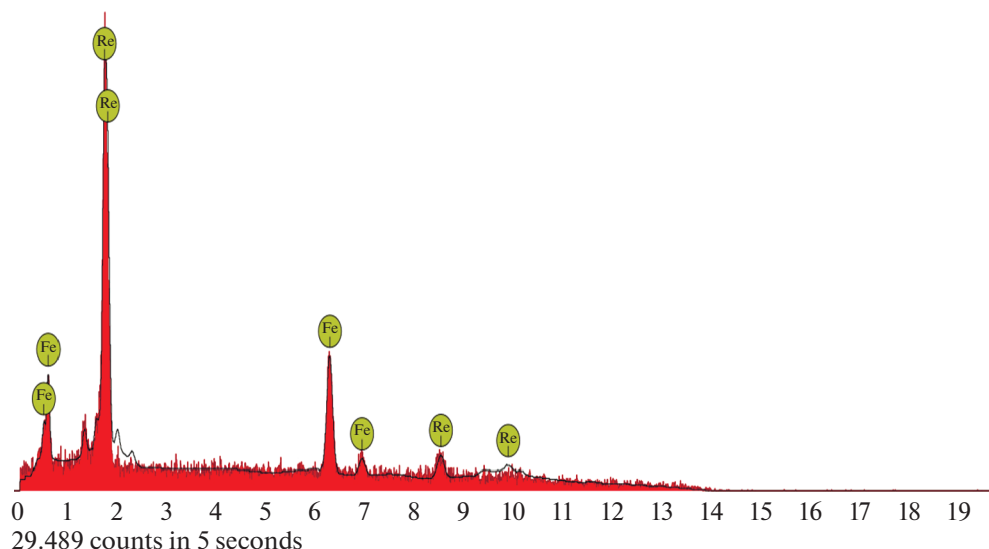


Рис. 8. Содержание атомов Fe и Re на поверхности после трибоконтакта.

С использованием СЭМ с приставкой EDAX была исследована поверхность металлического шарика, подвергнутого нагрузке в процессе трения в среде медицинского масла с добавлением наночастиц сульфида рения. Место анализа помечено крестиком на рис. 7. На рис. 8 приведены данные по содержанию атомов железа и рения на поверхности металла в ходе сканирования, а в табл. 6 – выделенные элементы.

Полученные данные свидетельствуют о внедрении атомов рения в приповерхностные слои железа, которые оказывают противоизносное действие в ходе трения в среде медицинского масла, содержащего наночастицы Re_2S_7 .

Таким образом, приведены результаты по синтезу наночастиц сульфидов молибдена и рения и по их антифрикционным и противоизносным свойствам при введении в нефтяные или синтетические смазочные масла. Способ основан на предварительном синтезе тетраалкиламмонийных тиометалатов этих металлов с их последующим термическим разложением в среде подходящего растворителя при температуре 155–165°C. Ряд этих соединений синтезирован и охарактеризован термическими и спектральными методами впервые [34, 35, 43]. Образующиеся в результате термосольволиза частицы сульфидов MoS_3 и Re_2S_7 имеют наноразмеры (8–110 нм) и, как пра-

вило, узкое унимодальное распределение по размерам. Наночастицы сульфидов металлов хорошо растворимы в неполярных органических средах, в том числе в минеральных маслах, благодаря введению в ходе их синтеза модификатора поверхности частиц, обычно алкенилсукцинимидов.

Наночастицы сульфидов металлов проявляют активность в снижении трения и износа при введении их в качестве добавок в смазочные масла в концентрации 0.1–2.0 мас. %. При этом трибологическое действие зависит от природы металла. В случае молибдена наночастицы MoS_3 являются высокоактивными антифрикционными добавками, но обладают слабым противоизносным действием. Напротив, Re_2S_7 , как и WS_3 [34], не проявляют антифрикционных свойств, но заметным образом уменьшают износ металла.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braithwaite E.R., Greene A.B. // Wear. 1978. V. 46. P. 405.
2. Masunaga K., Yoshioka T., Yoshida S. // In: 7th Eur. Automotive Symp. Brussels. 1983.
3. Groszek R. // ASLE Transactions. 1966. V. 9. P. 67.
4. Sebnik R.F. // NLGI Spokesman. 1993. V. 57. P. 96.
5. Epshteyn Y., Risdon T.J. Molybdenum Disulfide in Grease, Oil Dispersion and Solid Film // A Review. 12 Lubricating Grease Conference NLGI. India. 2010.
6. Mitchell P.C.H. // Wear. 1984. V. 100. P. 281.
7. Farmer H.H., Rowan E.V. Patent USA № 3356702; 05.12.1967.
8. Sakurai T., Okabe H., Isoyama H. // Bull. Japan Petr. Inst. 1971. V. 13. P. 243.

Таблица 6. Распределение элементов по поверхности трения

№	Элемент	Содержание, ат. %
1	Железо	31.2
2	Рений	68.8

9. Санин П.И., Кузьмина Г.Н., Лозовой Ю.А., Займовская Т.А. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 5. С. 823 [Petrol. Chemistry. 1986. V. 26. P. 252].
10. Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Паренаго О.П. // Известия АН СССР. Сер. химическая. 1991. № 9. С. 2151.
11. Займовская Т.А., Лозовой Ю.А., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 4. С. 364 [Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. P. 347].
12. Yamamoto Y., Condo S. // Tribol. Trans. 1989. V. 32. № 2. P. 251.
13. Zheng P., Han X., Wang R. // Tribol. Trans. 1988. V. 31. № 1. P. 22.
14. Vipper A.B., Parenago O.P., Karaulov A.K., Kuzmina G.N., Mishuk O.A., Zaimovskaya T.A. // Lubr. Sci. 1999. V. 11. P. 187.
15. Parenago O.P., Lozovoi Yu.A., Zaimovskaya T.A., Kuzmina G.N. // Tribol. Int. 2000. V. 33. P. 689.
16. Spikes H. // Lubr. Sci. 2008. V. 20. P. 103.
17. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н., Займовская Т.А. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 367 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 631].
18. Feldman Y., Frey G.L., Homyonfer M., Lyakhovitskaya V., Margulis L., Cohen G., Hodes G., Hutchison J.L., Tenne R. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5362.
19. Rothschild A., Cohen S.R., Tenne R. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 4025.
20. Rapoport L., Lvovsky M., Lapsker L., Leshchinsky V., Volovik Yu., Feldman Y., Tenne R. // Wear. 2001. V. 249. P. 149.
21. Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M., Nepomnyashchy O., Volovik Yu., Tenne R. // Wear. 2002. V. 252. P. 518.
22. Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M., Nepomnyashchy O., Volovik Yu., Tenne R. // Ind. Lubr. Tribol. 2002. V. 54. P. 171.
23. Rapoport L., Leshchinsky V., Lapsker I., Volovik Yu., Lvovsky M., Popovitz-Biro R., Feldman R., Tenne R. // Wear. 2003. V. 255. P. 85.
24. Rapoport L., Moshkovith A., Perfilyev V., Tenne R. // Tribol. Lett. 2007. V. 28. P. 81.
25. Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Parenago O.P. // J. Nanopart. Res. 2004. V. 6. P. 273.
26. Biswas S.K., Sahoo R.R. // In: Molybdenum: Characteristics, Production and Application / Ed. Ortiz M. and Herrera T. Nova science: New York, 2012. P. 227.
27. Spikes H. // In: 17th International Colloquium Tribology. Book of Synopses. Ed. Bartz W.J. TAE Germany, 2010. P. 342.
28. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Веденеева Л.М., Суслов А.Ю. // Доклады РАН. 2002. Т. 383. С. 84.
29. Суслов А.Ю., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Веденеева Л.М., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 214 [Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. P. 192].
30. Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuz'mina G.N., Vedeneva L.M., Parenago O.P., Migdal C.A., Stott P.E. // Lubr. Sci. 2004. V. 16. P. 207.
31. Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. // Патент РФ. № 2302452. 10. 07. 2007.
32. Суслов А.Ю., Бондаренко Г.Н., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 1. С. 21 [Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. P. 17].
33. Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuz'mina G.N., Parenago O.P. // Lubr. Sci. 2005. V. 17. P. 127.
34. Оганесова Э.Ю., Займовская Т.А., Бордубанова Е.Г., Лядов А.С., Литманович Е.А., Паренаго О.П. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 42 [Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. P. 312].
35. Терехин Д.В., Башарина К.Ю., Бордубанова Е.Г., Ходжаева В.Л., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 357 [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 158].
36. Alonso G., Aguirre G., Rivero I.A., Fuentes S. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 274. P. 108.
37. Alonso G., Siadati M.H., Berhault G., Aguilar A., Fuentes S., Chianelli R.R. // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 263. P. 109.
38. Poisot M., Bensch W., Fuentes S., Alonso G. // Thermochem. Acta. 2006. V. 444. P. 35.
39. Wei L., Halbert T.R., Stiefel E.I. Patent USA № 4997962. 5.03.1991.
40. Yudin I.K., Anisimov M.A., Agayan V.A., Kosov V.I., Nikolaenko G.L., Sengers J. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. P. 1237.
41. Liang K.S., Cramer S.P., Johnston D.C., Chang C.H., Jacobson A.J., de Neufville J.P., Chianelli R.R. // J. Non-cryst. Sol. 1980. V. 42. P. 345.
42. Cramer S.P., Liang K.S., Jacobson A.J., Chang C.H., Chianelli R.R. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1215.
43. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 330 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. P. 319].
44. Oumahi C., De Barros-Bouchet M. I., Le Mogne T., Charrin C., Lorient S., Geantet C., Afanasiev P., Thiebaut B. // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 25867.