

УДК 547.745:542.971:541.138

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ОБЗОР)

© 2020 г. А. Р. Туктаров¹, *, А. А. Хузин¹, У. М. Джемилев¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Башкортостан, 450075 Россия

*E-mail: tar@ipc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.08.2018 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 06.09.2019 г.

В обзоре впервые обобщены экспериментальные и теоретические исследования, опубликованные в области синтеза, изучения противоизносных и противозадирных свойств фуллеренов и их производных, а также представлены современные направления их применения в качестве твердых и пластичных смазок либо присадок к маслам различного назначения. Рассмотрены методы синтеза производных фуллеренов и корреляционные зависимости между их структурой и трибологическими характеристиками.

Ключевые слова: фуллерен, присадки к маслам, смазки, трение

DOI: 10.31857/S0028242120010141

ВВЕДЕНИЕ

Для снижения энергозатрат в различных областях техники широко применяется целый ряд присадок и добавок определенного назначения — модификаторы трения, восстановители (реметаллизанты) и кондиционеры металлов, обеспечивающие снижение энергетических потерь при трении, а также повышающие надежность трибосопряжений. Круг таких смазочных композиций весьма широк и ежегодно растет за счет разработки новых составов. Этому способствует интерес крупных известных производителей смазочных материалов к проблеме улучшения комплекса триботехнических свойств последних, что достигается за счет введения в масла и смазки различных добавок, в качестве которых, как правило, используются комплексные фторсодержащие металлоорганические соединения, а также соли и ультрадисперсные порошки металлов и сплавов.

Открытие в 1985 г. фуллеренов [1], а также разработка в 1991 г. препаративных способов их получения [2] и разделения [3] позволило расширить ряд новых эффективных присадок и добавок к различным смазочным композициям. Однако, несмотря на то, что фуллеренам и их производным приписывают самые фантастические и невероятные свойства, обеспечивающие высокие триботехнические характеристики новым композиционным смазкам, до сих пор в мировой практике отсутствуют подтвержденные примеры широкого практического применения этого класса углеродных молекул. Зачастую это связывают с

относительно высокой стоимостью исходных фуллеренов, а также отсутствием высокотехнологичных методов синтеза их производных. Принято считать, что использование фуллеренов в качестве добавок к смазочным материалам экономически выгодно лишь тогда, когда их концентрация в смазочной композиции не превышает 1 мас. %. Поэтому в целом ряде исследований вместо дорогостоящих фуллеренов и их производных используют фуллеренсодержащую сажу.

В литературе достаточно широко освещены вопросы применения фуллеренов и фуллереноподобных неорганических и металлоорганических соединений в качестве добавок к маслам и смазкам. Если результаты исследований трибологических свойств фуллереноподобных соединений обобщены в целом ряде обзоров и монографий [4–9], то опубликованные материалы по применению фуллеренов и их производных в качестве новых присадок к смазочным композициям носят или разрозненный характер, или эти данные содержатся в патентах, малодоступных для широкого круга читателей. В то же время, проведенные эксперименты, в том числе усилиями авторов данного обзора, свидетельствуют, что добавка фуллеренов и их производных в разнообразные смазочные материалы, практически во всех случаях значительно улучшает эксплуатационные свойства последних.

В связи с вышеизложенным авторы данного обзора приняли решение проанализировать и обобщить имеющиеся в литературе сведения по

трибологическим свойствам смазочных материалов, содержащих фуллерены и их производные.

ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДЫХ И ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Твердые смазочные материалы обычно используются в виде порошков, пленок, паст, а также в виде присадок к пластичным смазкам. Иногда твердые смазки смешивают с металлокерамикой или полимерами для получения самосмазывающихся антифрикционных материалов. Стоит заметить, что потребность в твердых смазках с низким коэффициентом трения и износа, способных работать в условиях окружающей среды, а также в условиях экстремальных температур и влажности, растет с каждым годом. При этом классические твердые смазки (графит, дисульфиды металлов и др.) зачастую не соответствуют новым требованиям, что приводит к необходимости поиска новых смазочных материалов.

О возможности использования фуллеренов в качестве смазочных материалов предполагалась практически с момента получения их в препаративных количествах. Это не случайно, поскольку материальная основа новых молекул — углерод, который к тому времени в виде графита уже широко и успешно применялся в качестве основы целого класса смазочных материалов. Еще одной предпосылкой использования фуллеренов в качестве смазок является округлая форма их молекул, что может приводить к реализации поворотносдвигового механизма в трибоконтате [10].

Первоначально, основные надежды на улучшение противоизносных свойств смазок были связаны с фторированными фуллеренами, в частности состава $C_{60}F_{60}$ (перфторфуллерен), которые, как предполагалось, подобно тефлону будут обладать высокими смазочными свойствами. Однако, формирование такой молекулы без разрыва связей C—C в молекуле C_{60} невозможно, что связано в первую очередь со стерическими затруднениями. Тем не менее, были синтезированы фторированные фуллерены различного состава, в том числе гиперфторированные молекулы состава $C_{60}F_n$ (где $n > 60$). Наиболее полно сведения о синтезе фторпроизводных фуллеренов изложены в работах [11–13]. Как оказалось [14], фторфуллерены в присутствии воды разлагаются с образованием плавиковой кислоты, что делает невозможным использование таких соединений в качестве присадок к смазочным материалам.

Проведенные в 1992 г. первые эксперименты [15] по изучению трения стальных шариков на алюминиевой поверхности с использованием в качестве смазки фуллерена C_{60} показали, что коэффициент трения (μ) последнего, нанесенного на

алюминиевую подложку, значительно выше, чем соответствующие коэффициенты трения графита, а также непокрытой поверхности алюминиевой пластины. Основной причиной высокого коэффициента трения C_{60} , как отмечают авторы, может являться склонность фуллеренов к комкованию и сжатию в слои с высокой устойчивостью к сдвигу.

Аналогичные отрицательные результаты при применении фуллереновых пленок в качестве антифрикционных покрытий были получены авторами [16], изучившими трибологические свойства C_{60} , адсорбированного на поверхности кремния и слюды, с помощью атомно-силового микроскопа.

Изучение трения на разных углеродных поверхностях скользящим вольфрамовым наконечником в обычных условиях при низких нагрузках (до 1.5 мкН) с помощью атомно-силового микроскопа также показало, что коэффициенты трения на фуллереновых поверхностях ($\mu = 0.8$) значительно превышают аналогичные показатели других углеродных поверхностей (для графита $\mu = 0.01$, для алмаза (111) $\mu = 0.05–0.3$, для гидrogenизированного аморфного углерода на кремнии $\mu = 0.33$) [17].

Первые положительные результаты при изучении антифрикционных свойств фуллеренов отмечены в работах [18, 19], в которых проводились испытания пленки C_{60} на кремниевой основе по схеме “шар–диск” в различных условиях. Показано, что при комнатной температуре и относительной влажности 35% коэффициент трения фуллереновой пленки составляет 0.18, что сопоставимо со значениями соответствующих коэффициентов графита и MoS_2 . При этом было обнаружено, что увеличение температуры эксперимента до 100°C либо увеличение скорости движения шарика по плоскости с 2.4 до 24 мм/с ведет к снижению μ с 0.18 до 0.08 и 0.15 соответственно. Как считают авторы, это может свидетельствовать о более легком продвижении фуллереновой пленки между кремниевой подложкой и стальным шариком. Влияние увеличения скорости трущихся поверхностей на уменьшение коэффициента трения было отмечено также в работе [20].

Позже было изучено [21] влияние различных добавок в пленки из фуллерена C_{60} на трение и износ кремниевой поверхности. В результате было установлено, что если коэффициент трения пленки из чистого C_{60} на кремниевой поверхности составляет ~0.12, то наличие небольших примесей в пленке в виде C_{70} приводит к увеличению μ , в то время как бомбардировка пленки с C_{60} ионами (Ag^+ или Ag^+) в количестве 1×10^{16} на cm^2 позволяет снизить соответствующий коэффициент до 0.10 с увеличением износостойкости в 4 раза. Следует заметить, что положительное влияние ион-

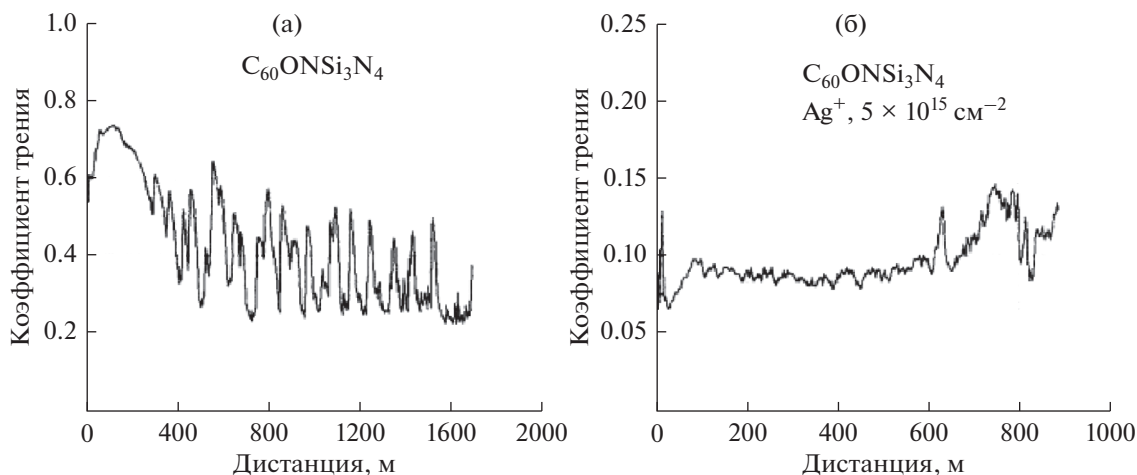


Рис. 1. Коэффициент трения пленки C_{60} на Si_3N_4 (а) и пленки C_{60} на Si_3N_4 , бомбардированной ионами Ag^+ (б) [23].

ной бомбардировки различных смазочных материалов было показано ранее [22].

Более детальное изучение трибологических свойств пленок C_{60} , подвергнутых бомбардировке ионами Ag^+ и V^+ в различных дозах, описано в работе [23], где в качестве подложки использовали диски из сапфира, $NaCl$, Si и Si_3N_4 . Наилучшие результаты были получены при бомбардировке пленки C_{60} на Si_3N_4 ионами Ag^+ в количестве $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1). С учетом обнаруженного эффекта влияния C_{70} на эксплуатационные свойства пленок, изготовленных из смеси C_{60} и C_{70} , авторы [24] изучили трибологические свойства чистых пленок, приготовленных исключительно из фуллерена C_{70} на кремниевой подложке (C_{70}/Si).

В результате было обнаружено, что коэффициент трения пленки C_{70} сопоставим со значением μ для чистого кремниевое диска без каких либо покрытий (рис. 2).

Высокий коэффициент трения в данном случае авторы [24] объясняют способностью фуллерена C_{70} сжиматься и группироваться в слои, которые трудно поддаются различного рода деформациям, что частично подтверждается микрофотографиями износа пленки, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа. Несмотря на весьма высокие показатели коэффициента трения пленки из фуллерена C_{70} предполагается, что его снижения можно добиться путем варьирования структуры молекулярных кристаллосольватов фуллеренов C_{60} и C_{70} в различных растворителях.

Действительно, результаты работы [25] свидетельствуют, что использование в качестве пленок сольватированных фуллеренов ($C_{60} \cdot 4C_6H_6$ и $C_{70} \cdot xC_6H_6$) снижает коэффициент трения на

70% по сравнению с непокрытой поверхностью [$\mu (C_{60} \cdot 4C_6H_6) = 0.25$, $\mu (C_{70} \cdot xC_6H_6) = 0.3$ и μ (непокрытой поверхности) = 0.8]. Как предполагают авторы, в пленке с сольватированными C_{60} и C_{70} молекулы бензола играют роль молекулярной смазки между молекулами фуллеренов, в то время как исходные фуллерены C_{60} и C_{70} играют роль подшипников между трущимися поверхностями.

Снижения коэффициента трения в фуллереновых пленках Лэнгмюра–Блоджетт можно также добиться смешением C_{60} и C_{70} со стеариновой [26] или бегеновой [27] кислотами. Так, пленки C_{60}/C_{70} ,

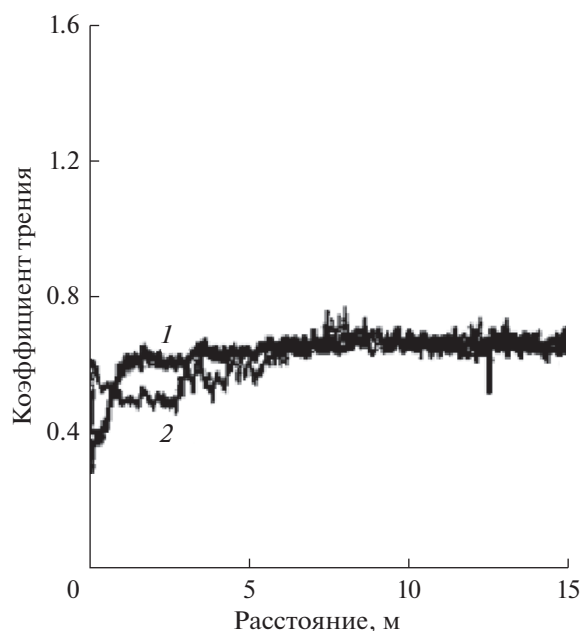


Рис. 2. Коэффициент трения Al_2O_3 -шарика по чистой кремниевой поверхности (1) и кремниевой поверхности покрытой пленкой C_{70} (2) [24].

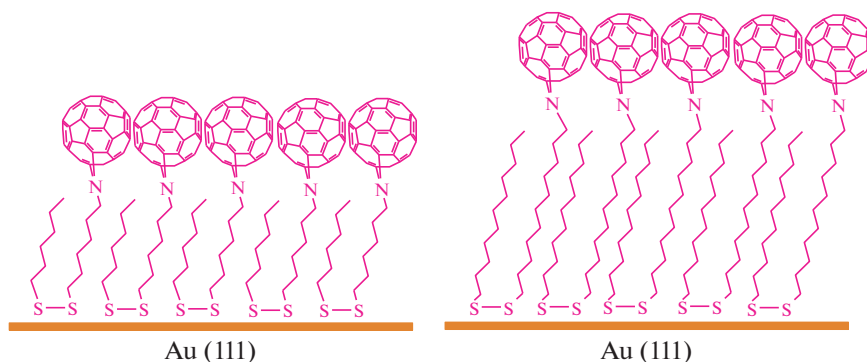


Рис. 3. Схематичное изображение самоорганизующихся пленок азагомофуллеренов **1** (слева) и **2** (справа) на поверхности Au (111) [29].

содержащие бегеновую кислоту, характеризуются весьма низкими показателями μ (~ 0.06 и 0.04) в зависимости от количества слоев, нанесенных на стеклянную поверхность, от нагрузки и скорости скольжения двух трущихся поверхностей. Как предполагают авторы [27], наличие насыщенной карбоновой кислоты в пленке приводит к снижению трения за счет так называемого “эффекта кисти” [28]. При этом долговечность такой фуллерен-кислотной пленки в 9 раз выше, чем пленки, приготовленной только из C_{60}/C_{70} и 28 раз — пленки, включающей бегеновую кислоту.

Наряду с изучением трибологических свойств пленок из чистых C_{60} и C_{70} либо их смесей, в литературе встречаются примеры применения химически модифицированных фуллеренов в качестве противоизносных пленок металлических поверхностей. Так, термической реакцией C_{60} с органическим азидом, синтезированным на основе диалкилдисульфидов, получены соответствующие азагомофуллерены **1** и **2** (схема 1), с использованием которых приготовлены самоорганизующиеся пленки на поверхности Au (111) (рис. 3) [29].

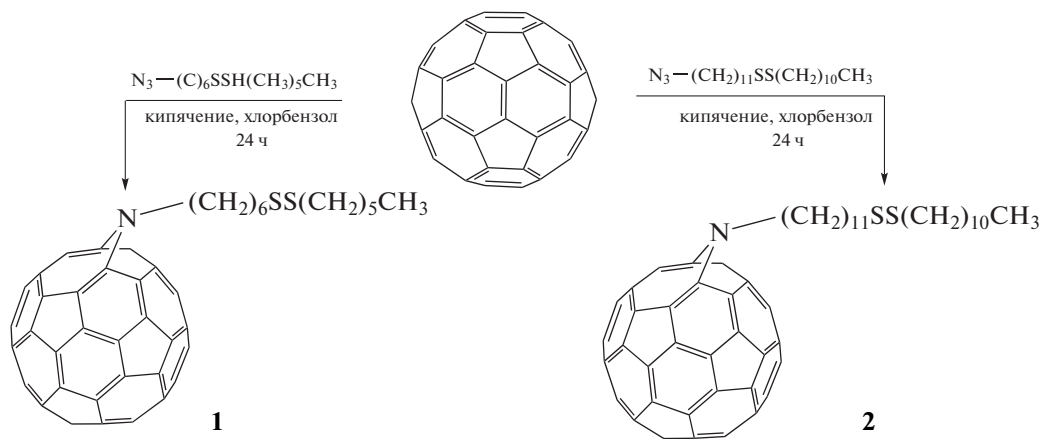


Схема 1. Синтез азагомофуллеренов **1** и **2**.

Изучение фрикционных свойств самоорганизующихся пленок показало [30], что коэффициенты трения таких материалов на основе азагомофуллеренов **1** и **2** выше аналогичных пленок, полученных в результате допирования дисульфидами и значительно выше коэффициентов трения, наблюдаемых в аналогичных условиях для графитовой смазки. Между собой соединения **1** и **2** по антифрикционным свойствам существенно не отличаются.

В отличие от указанной выше работы, авторы [31, 32] с использованием азидного метода провели ковалентное связывание C_{60} с кремниевой подложкой (рис. 4).

Изучение трибологических свойств пленок, полученных таким методом, с помощью атомно-силового микроскопа позволило авторам [32] установить некоторую зависимость коэффициентов трения самоорганизующихся пленок (СОП), в зависимости от их структуры: $\mu(N_3\text{-СОП}) < \mu(C_{60}\text{-СОП}) \leq \mu(C_{60}) < \mu(SiO_2)$.

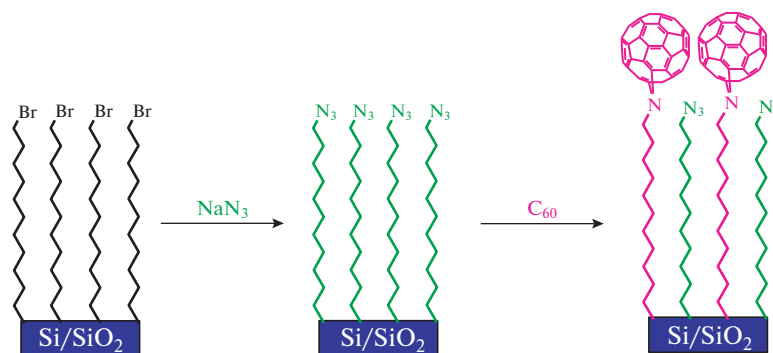


Рис. 4. Модификация кремниевой подложки с помощью азидного метода [31].

Эффективность ковалентно связанных пленок в отличие от СОП, образованных в результате электростатических взаимодействий, показана в работе [33], где авторами получены

ультратонкие самоорганизующиеся пленки на основе гексакарбокситрисметанофуллера и диазорезина в условиях фотохимической реакции (схема 2).

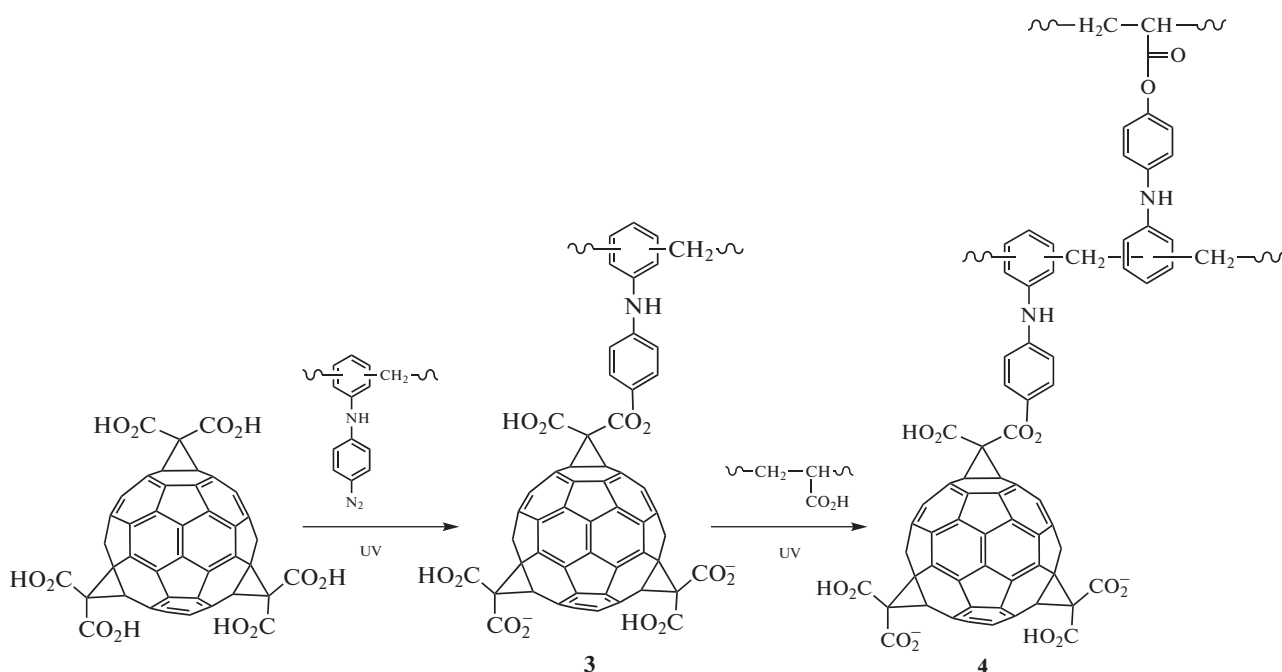


Схема 2. Схема химического связывания гексакарбокситрисметанофуллера и диазорезина.

Для увеличения смазывающих свойств в полученную пленку была введена полиакриловая кислота, которая, как было показано ранее [34], легко подвергается самосборке с диазорезином в результате ковалентного связывания. Полученные таким образом ультратонкие пленки на поверхности кварца, слюды и CaF₂, обладают хорошими показателями несущей способности, а также низкой характеристикой трения (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при одинаковых нагрузках тройная пленка (C₆₃(CO₂H)₆/DR/PAA) демонстрирует более низкие коэффициенты трения в отличие пленки C₆₃(CO₂H)₆/DR. Внедрение тройных пленок

в твердые смазки может привести к созданию новых смазочных композиций, которые будут представлять интерес микроэлектромеханических систем [34].

Несмотря на увеличение износостойкости трущихся контртел и улучшение антифрикционных свойств узлов трения после нанесения фуллереновой пленки показано, что использование фуллеренов в чистом виде с экономической точки зрения не выгодно из-за высокой цены на исходное сырье [18, 19]. Поэтому в последнее время фуллерены стали использовать в качестве присадки (добавки) к широко применяемым твердосма-

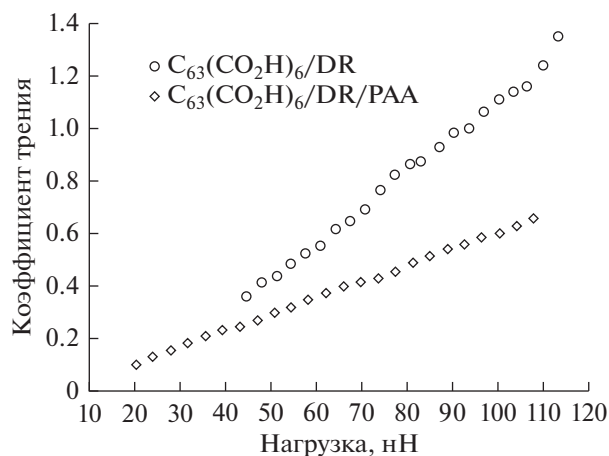


Рис. 5. Показатель трения самоорганизующихся пленок 3 и 4 на поверхности кварца, слюды и CaF₂ от приложенной нагрузки [33].

зочным покрытиям. Тем более, как показано авторами [35], пленки из чистого C₆₀ не обладают какими-либо полезными трибологическими свойствами, в то время как его добавка в базовое масло может привести к значительному улучшению антифрикционных свойств последнего.

Так, в работе [36] исследовано влияние фуллеренсодержащей добавки, а именно фуллерена C₆₀ и сшивающего агента (диамин), на антифрикционные и противоизносные свойства твердосмазочного покрытия из сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (промышленный лак марки Ф-32 ЛОН), который широко используется в качестве основы для получения смазоч-

ных покрытий при трении скольжения стали по стали. В результате установлено, что наличие C₆₀ в исходном материале заметно влияет на антифрикционные свойства лишь при малых нагрузках (рис. 6), в тоже время они улучшают показатели противоизносных свойств при всех исследованных нагрузках.

Более детальное исследование влияния структуры и природы фуллеренсодержащей полимерной смазки, количества ее слоев и молекулярных звеньев полимера на трибологические свойства пленок приведены в работе [37]. В качестве испытуемых образцов использованы полимеры 5–11 (табл. 1), синтез и установление структуры которых были проведены ранее [38–44]. Обнаружено, что антифрикционные свойства пленок зависят от количества слоев (рис. 7а) и звеньев полимерной цепи (рис. 7б), в то время как структура и природа полимера не оказывает существенного влияния (рис. 7в).

С целью расширения области применения фуллерен-полимерных композиций в качестве смазок и присадок изучены трибологические свойства композиций на основе эпоксидной смолы, содержащей углеродные нанотрубки или смесь фуллеренов C₆₀ и C₇₀ [45]. В результате проведенных исследований установлено, что композиция смола–нанотрубки обладает более высоким показателем износостойкости, твердости и модуля Юнга, а также низким коэффициентом трения по сравнению с чистой эпоксидной смолой. В отличие от композиции смола–нанотрубки фуллерен–эпоксидная смола характеризовалась более низкими значениями твердости, модуля Юнга и коэффициентом трения по сравнению с исходным полимером (табл. 2). Более полные

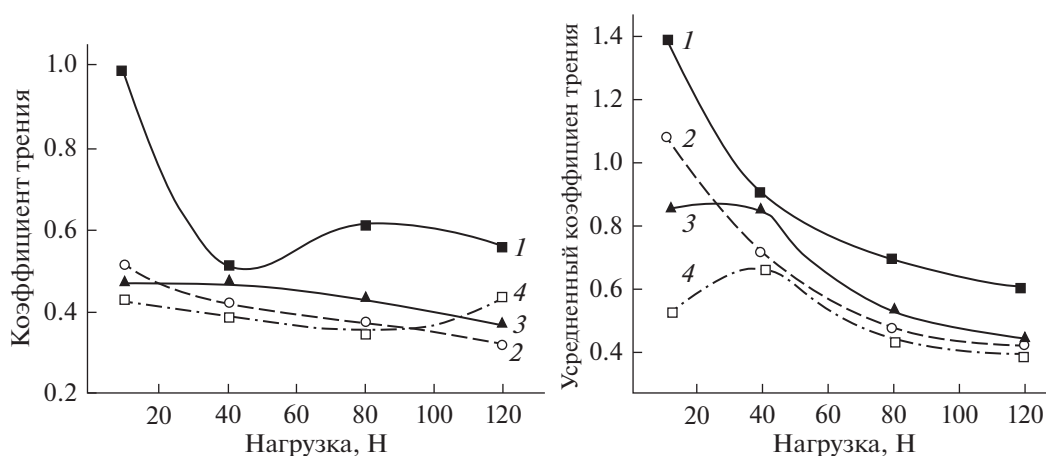


Рис. 6. Зависимость начального коэффициента трения μ_i (слева) и усредненного коэффициента трения μ_{av} (справа) от нагрузки на узел трения: 1 – стали по стали, 2 – покрытие из чистого сополимера, 3 – покрытие сополимер + диамин, 4 – покрытие сополимер + диамин + C₆₀ [36].

Таблица 1. Типы полимеров 5–11 и пленок, использованных в работе [37]

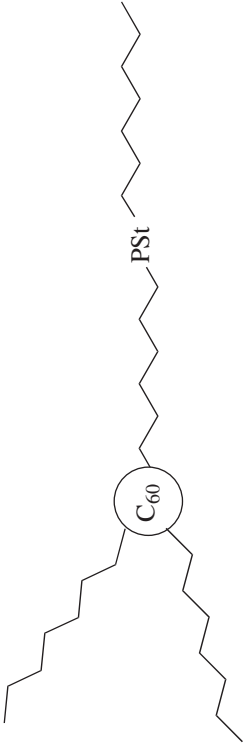

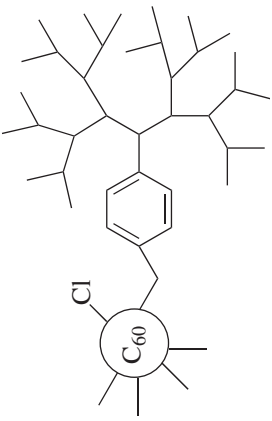
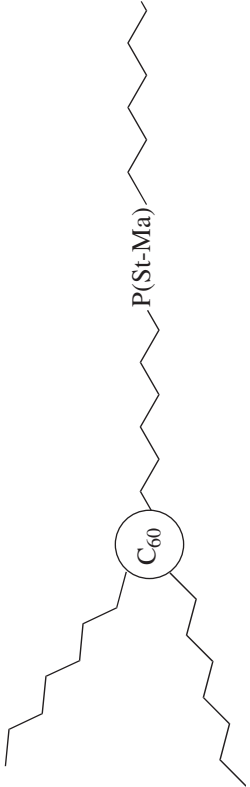
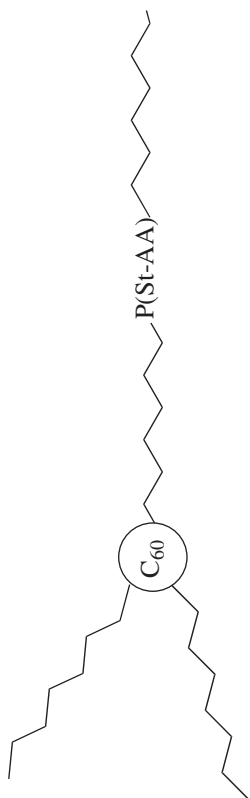
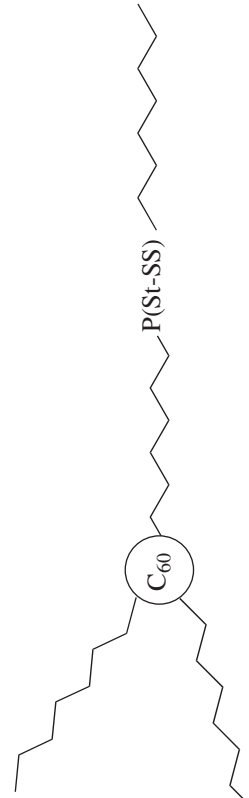
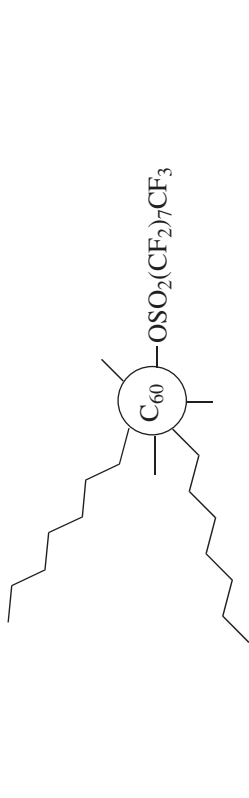
Номер соединения	Фуллеренсодержащий полимер	Структура полимера	Тип пленки	Ссылка*
5	Звездообразный C ₆₀ -полистирол		Пленка Лэнгмюра–Блоджетт	38
6	Монозамещенный фуллерен-полистирол		Пленка Лэнгмюра–Блоджетт	39
7	Разветвленный полизамещенный фуллереновый полимер		Пленка Лэнгмюра–Блоджетт	40
8	Звездообразный C ₆₀ -поли(стирол-малеиновый ангидрид)		Самоорганизующаяся пленка (водорастворимая)	41

Таблица 1. Окончание

Номер соединения	Фуллеренсодержащий полимер	Структура полимера	Тип пленки	Ссылка*
9	Звездобразный C ₆₀ -поли(стирол-акриловая кислота)		Самоорганизующаяся пленка (водорастворимая)	42
10	Звездобразный C ₆₀ -поли(стирол-стирол-сульфонат)		Самоорганизующаяся пленка (водорастворимая)	43
11	Звездобразный C ₆₀ -перфтор-1-сульфо-октан		Пленка, образованная при вращении	44

*Приведена ссылка на литературные данные по синтезу указанного полимера.

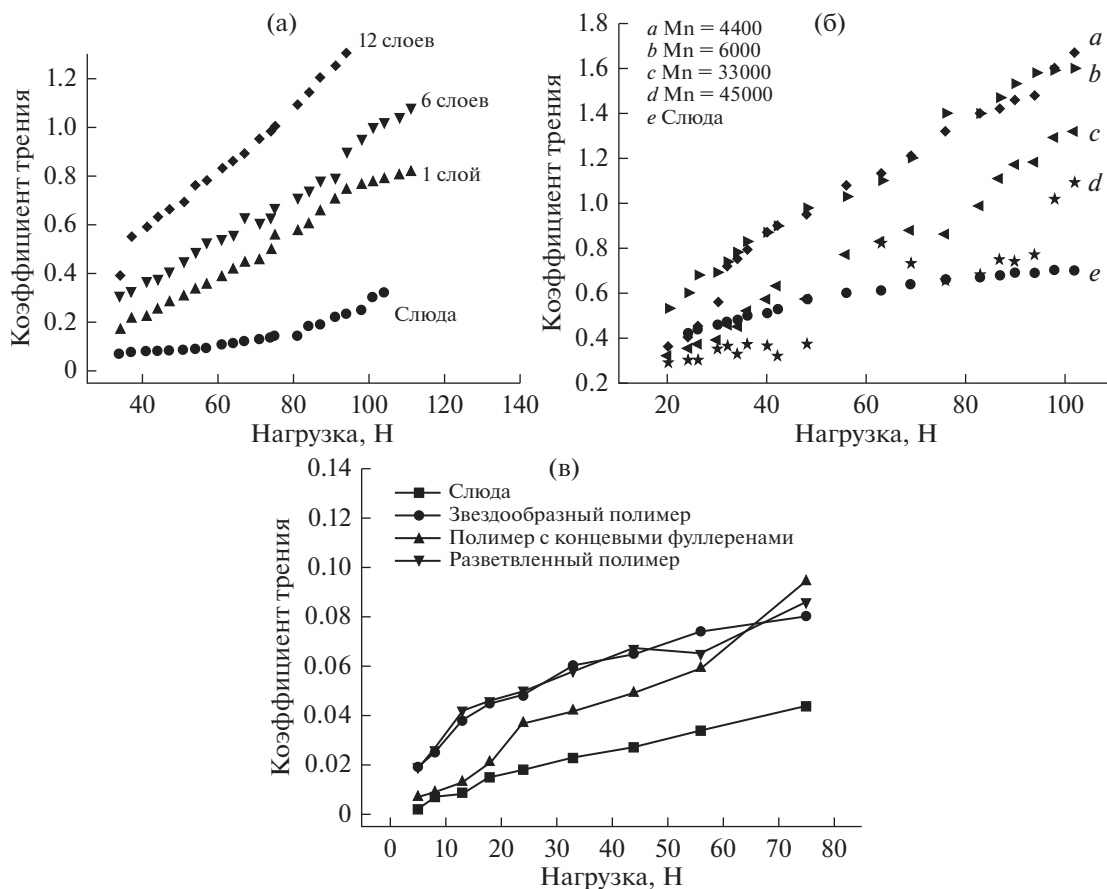


Рис. 7. Влияние количества слоев (а) и звеньев (б), а также структуры и природы фуллеренсодержащего полимера (в) на антифрикционные свойства пленки [37].

сведения о трибологических свойствах смазок, полученных на основе углеродных нанотрубок и графена, изложены в работе [46].

Авторами [47] показано, что для синтеза фуллеренсодержащих полимеров можно применять не только исходные фуллерены, но и их производные.

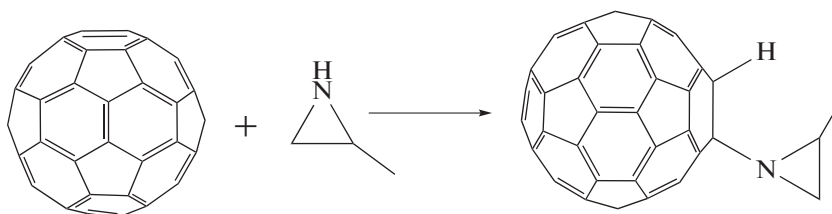
Так, гидроаминированием C_{60} с помощью 2-метилазиридина осуществлен синтез ациклического аддукта C_{60} **12** (схема 3), который вовлечен в реакцию сополимеризации с мономерами фенольного (Novolac, Bisphenol A) и эпокисидного (Epon 828) типов:

Таблица 2. Трибологические характеристики композиций, содержащих нанотрубки и фуллерены [45]

Материал	Содержание добавки	Коэффициент трения, μ (изменение, %)	Модуль Юнга, ГПа (изменение, %)	Твердость, МПа (изменение, %)
Эпоксидная смола	0	0.553 (0)	3.6 (0)	157 (0)
Эпоксидная смола + смесь фуллеренов	10 мас. %	0.408 (26.2)	1.8 (-50)	58 (-63)
Эпоксидная смола + нанотрубки	0.3 мас. %	0.342 (38.1)	4.1 (12.2)	196 (25.3)

Таблица 3. Результаты испытания Флорана [48].

Наименование показателей	Ед. изм.	Литол (норма)	Флоран, содержащий 0.2% C ₆₀	Флорана, содержащий 3% фул. сажи
Пенетрация с перемешиванием после 60 двойных ударов	мм/10	220–250	240	240
Температура каплепадения	°С	≥185	245	245
Массовая доля свободной щелочи в перерасчете на NaOH	%	≤0.1	0.08	0.08
Коллоидная стабильность выделенного масла	%	≤12	4	5
Предел прочности при 80°С	Па	≥200	230	225
Трибологические характеристики при комнатной температуре:	Н			
– нагрузка сваривания		≥1410	2820	2800
– критическая нагрузка		≥630	800	830
– индекс задира		≥28	412.8	360

**12****Схема 3.** Синтез азиридинсодержащего гидрофуллерена **12**.

Покрытие кварцевого диска тонкой пленкой синтезированных сополимеров привело к получению в условиях испытаний хороших триботехнических характеристик.

В 1995 г. был разработан новый класс минеральных смазок типа Флоран с применением фуллерена C₆₀ и фуллеренсодержащей сажи [48]. В качестве дисперсной среды указанной смазки применяется легкое нефтяное масло (И-12, И-20, Т-1500 и др.), а загустителем служит растительное масло, обработанное промотором. Изучение трибологических свойств полученной смазки в сравнении с широко применяемым аналогом – литолом показали, что, несмотря на очень легкую дисперсную среду, Флоран отличается высокой коллоидной стабильностью и характеризуется аномально высоким индексом задира (табл. 3). Как отмечают авторы, присутствие фуллерена C₆₀ в разработанной смазке защищает их от термической и окислительной деструкции и инициирует образование защитной фуллеренполимерной пленки толщиной 70–80 нм на контактирующих поверхностях, что приводит к увеличению срока службы узлов трения и увеличивает их несущую способность в 2–3 раза.

В свою очередь, добавка фуллерена C₆₀ в широко применяемую в промышленности смазку “Литол-24” позволяет существенно снизить фреттинг-коррозию стальных и латунных образцов [49].

Интересные результаты получены в работах [50–53], описывающих создание смазок на основе графитовой пленки с интеркалированными фуллеренами C₆₀ и C₇₀ (рис. 8, слева). Показано, что указанная пленка характеризуется высокими смазывающими свойствами, что отражается в низком коэффициенте трения $\mu < 0.001$, который меньше чем для MoS₂ ($\mu < 0.002$) [54] и графита ($\mu \approx 0.001$) [55]. При этом обнаружено, что максимальная сила статического трения графитовой пленки с интеркалированным C₆₀ значительно меньше аналогичного показателя для C₇₀, что, в свою очередь, демонстрирует возможность контроля смазывающих свойств полученного материала. Одновременно показано, что эффективность этой смазки зависит от количества фуллереновых слоев [52]. Так, наилучшие результаты достигаются при нанесении мономолекулярного слоя C₆₀ на графитовую поверхность. Сделано предположение [52], что фуллерен C₆₀ в получен-

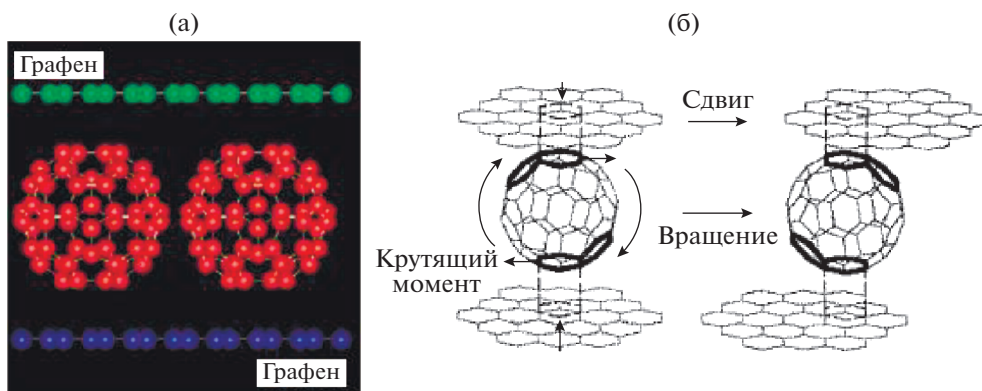


Рис. 8. Схематичное изображение слоев графита с интеркалированным фуллереном C_{60} [50] (а) и описание механизма действия смазки [52] (б).

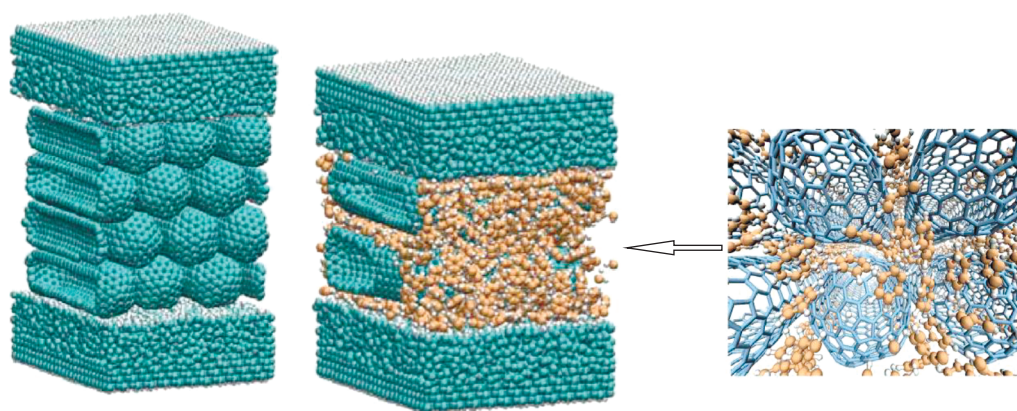


Рис. 9. Изображение модельных систем: с четырьмя слоями нанотрубок (слева), с двумя слоями нанотрубок с молекулами бензола между гидрогенизированными алмазоподобными углеродными слоями (посередине), двумя слоями нанотрубок, окруженных молекулами бензола (справа) [56].

ной смазке выступает в качестве молекулярных наноподшипников (рис. 8, справа). Таким образом, потенциальная энергия, запасенная в графитовом слое (графит- C_{60} -графит) почти полностью превращается в энергию вращения и трансформируется в движение. В результате в этой системе не генерируется тепло от трения.

Подобные исследования проведены и в работе [56], описывающей механические реакции углеродных нанотрубок при воздействии сжимающих и сдвигающих сил. В качестве модельных объектов исследования выбраны гибриды на основе гидрогенизированных алмазоподобных углеродных слоев, интеркалированных полыми углеродными трубками и заполненными бензолом (рис. 9), который был выбран в качестве модельной смазки.

Результаты моделирования таких гибридных материалов показывают [56], что наполненные нанотрубки в отличие от полых могут выдерживать более высокие значения нагрузок на сжатие.

Тем не менее, при низких давлениях, заполненные и полые нанотрубки имеют схожие коэффициенты трения. В то же время, заполненные нанотрубки демонстрируют более высокие коэффициенты трения при высоких давлениях в отличие от полых, поскольку они являются более жесткими, и в большей степени сохраняют при сжатии свою цилиндрическую форму. Толщина слоя нанотрубок не оказывает существенного влияния на значения коэффициентов трения при низких сжимающих давлениях.

Весьма перспективными для практического применения представляются исследования [57–59], направленные на изучение влияния фуллереновой сажи до и после экстракции из нее фуллеренов на трибологические свойства политетрафторэтилена (тефлона), поскольку его использование ограничено из-за хладотекучести и малой износостойкости. В качестве исходных материалов для трибологических испытаний были выбраны фторопласты марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80) и Ф-4К20,

Таблица 4. Предельные нагрузки и коэффициенты трения смазочных композиций на основе жидкого парафина и фуллеренов при 50°C [64]

Тип смазки	Предельная нагрузка, Н	Коэффициент трения
Жидкий парафин (ЖП) (контроль)	400	0.18–0.22
ЖП + 0.5% C ₆₀ /C ₇₀	600–1000	0.11–0.13
ЖП + 1.0% C ₆₀ /C ₇₀	600–1200	0.10–0.12
ЖП + 1.5% C ₆₀ /C ₇₀	600–1200	0.10–0.12
ЖП + 2.0% C ₆₀ /C ₇₀	600–1200	0.10–0.12
ЖП + 1.0% алмаз	500–600	0.12
ЖП насыщенный C ₆₀ /C ₇₀	300–400	0.18–0.23

содержащие 80% (Ф-4) и 20% каменноугольного кокса.

Так, было показано, что упомянутые выше сажи дают одинаковый эффект [59], однако с учетом всех технико-экономических факторов рекомендуется использовать для промышленного применения фуллереновую сажу до экстракции из нее C₆₀ и C₇₀ в количестве 1 мас. %. Введение 1 мас. % фуллереновой сажи в тефлон при трении скольжения и смазывании водой приводит к существенному снижению линейных интенсивностей изнашивания при одинаковых давлениях: для Ф-4 – в 2–3 раза, а для Ф-4К20 – в 1.3–1.7 раз [57], величины коэффициента трения в 1.5–2 раза [58], в то время как, при сухом трении скольжения введение фуллереновой сажи в Ф-4 заметно снижает объемный износ последнего и расширяет интервал рабочих давлений [58]. Установлено, что фторопласт Ф-4, модифицированный фуллеренсодержащей сажой, по значению линейной интенсивности изнашивания в условиях смазывания водой превосходит Ф-4К20, при одновременном снижении коэффициента трения [59].

На основании собственных экспериментальных и литературных данных авторы [58] предложили вероятный механизм действия фуллеренов во фторопластах. Так, при механохимическом разрушении полимеров в устье образующихся трещин происходит механодеструкция полимерных цепей, в ходе которой образуются свободные радикалы, легко присоединяющиеся к молекулам фуллеренов с формированием фуллерен-полимерной сетки [60, 61]. Следовательно, авторы предполагают, что микротрещины, возникающие в процессе испытаний, во время своего роста не огибают фуллереновые частицы, как обычные включения, а замыкаются (залечиваются) на них в силу их высокой электроноакцепторной способности.

ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ПРИСАДКИ К МАСЛАМ

Наряду с твердыми смазками на основе фуллеренов в литературе достаточно широкое распро-

странение получили работы, связанные с изучением возможности применения последних в качестве присадок к маслам различного назначения. Обнаружено, что фуллерены и фуллеренсодержащая сажа не растворяются в маслах, поэтому с целью получения новых смазочных композиций и изучения их трибологических свойств придерживаются, как правило, следующих условий:

1. В масло вводится толуольный раствор испытуемых фуллеренов или сажи, диспергированной в толуоле, после чего растворитель выпаривается и в этом случае фуллерены находятся в масле в мелко дисперсном состоянии.

2. В масло вводятся фуллерены или сажа в порошкообразном виде. При таком способе введения последние в смазочной композиции распределены неравномерно и часто осаждаются на поверхности трибоконтакта.

3. При применении маслорастворимых производных фуллеренов достигается их равномерное распределение во всем объеме смазочной композиции.

Первое экспериментальное подтверждение гипотезы о возможности применения фуллеренов в качестве присадок к жидким смазкам приведено в работах [62, 63], в которых авторы с помощью метода высокочастотных линейных колебаний (SRV-метод) изучили трибологические свойства жидкого парафина, содержащего смесь C₆₀ и C₇₀. Показано, что в данном случае наилучшим способом введения C₆₀/C₇₀ в масло является выпаривание толуольного раствора фуллеренов из смазки, что позволило в 3 раза увеличить показатель экстремального давления работы масла и снизить коэффициент трения с 0.20 до 0.11 (табл. 4) [64].

Одновременно изучено влияние добавки фуллеренов в базовые промышленные масла на значения характеристик трения и износа последних в сравнении с добавками графита и MoS₂ [64]. В результате проведенных исследований установлено, что введение C₆₀ в базовое масло в количестве 5 мас. % приводит к уменьшению показате-

лей износа в 3 раза и снижению коэффициента трения на 20% стального шарика, скользящего по стальному диску М50, что сопоставимо с результатами исследований масел, содержащих в качестве присадки графит и MoS₂ [64].

Если сравнивать между собой способы введения фуллереновых присадок в жидкие смазки, то следует заметить, что добавка в порошкообразном виде приводит к осаждению их на поверхности трибоконтакта и, как следствие, более высокой поверхностной концентрации фуллеренов, что, в свою очередь, предопределяет более сильное влияние фуллереновой присадки на трибологические характеристики узла трения при данном способе их введения. Так, в работе [65] отмечено, что наибольшее улучшение антифрикционных, противоизносных и противозадирных показателей процесса трения было получено именно при механическом введении 5 мас. % фуллерена в индустриальное масло И-40 А. В условиях фреттинг-коррозии применение масел с фуллереном С₆₀ снизило износ контртел в парах трения сталь–сталь и сталь–латунь на 30–50%, а при нанесении фуллеренового покрытия на латунный образец и последующем испытании без смазки износ снижается более чем в 3 раза по сравнению с трением сухих образцов без покрытия [65].

Следует заметить, что добавка фуллеренового порошка или фуллереносодержащей сажи (после экстракции из нее фуллеренов) в смазочные масла в количестве 1–5 мас. % приводит к многократному возрастанию времени жизни узла трения медь–сталь, снижению коэффициента трения до уровня 0.02–0.04 по сравнению со значениями для базового масла ($\mu = 0.08–0.12$), стабилизации работы узла трения, а также увеличению допустимой нагрузки, выше которой происходит задир [66]. Согласно [67], можно предположить механизм действия фуллереновой добавки либо указанной сажи при трении медьсодержащих материалов. Вероятно, происходит формирование очень тонкого внешнего слоя смазки с высоким содержанием углерода (играющего защитную роль, т.е. пресекающего массоперенос при трении разнородных материалов) и более глубинного слоя толщиной 5–20 мкм с мелкодисперсной структурой медного материала, обеспечивающего под действием сдвиговых напряжений относительно легкое взаимное смещение и поворот частиц.

С целью выяснения механизма влияния С₆₀ на процессы граничного трения-скольжения стали по меди авторы [68–70] изучили поверхности трения тремя методами: растровая электронная микроскопия, широкоуголовая рентгенография и микротвердометрия. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что при трении в присутствии С₆₀ на поверхности медного контр-

тела образуется тонкая (~1000 Å) пленка, защищающая поверхность трения от износа, а также уменьшающая и стабилизирующая коэффициент трения. Применяемая концентрация С₆₀ (5 мас. %) достаточна для формирования монолитной пленки. Однако, как отмечают авторы [68], при многочасовой выдержке образца фольги в толуоле, который для С₆₀ является одним из лучших растворителей, указанная пленка не удаляется с поверхности. Следовательно, она вряд ли состоит только из молекул чистого немодифицированного С₆₀. Учитывая, что в условиях высокого давления даже без дополнительного действия сдвиговых напряжений молекулы С₆₀ могут образовывать полимерные цепочки [71], а именно структуры типа алмаза [72] или аморфного углерода [73], авторы [68, 69] полагают, что сдвиговые деформации в зоне трибоконтакта могут способствовать прохождению этих процессов при еще более низких температурах и давлениях, чем в описанных случаях. С другой стороны, наличие С₆₀ в масле может привести к образованию трибополимерной пленки. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты исследования трибологических свойств присадок фуллеренов с привитыми цепочками полистирола [74]. Еще одним подтверждением возникновения тонкой пленки является тот факт, что фуллереновая сажа (до экстракции из нее фуллеренов), использованная в качестве присадки к маслу И-40А, дает практически такие же результаты трибологических испытаний, что и чистый С₆₀. Учитывая, что в фуллереновой саже количество фуллеренов достигает 0.5–0.75%, положительное действие столь малых количеств С₆₀ навело на мысль авторов [68, 69], что С₆₀ может играть роль катализатора полимеризации углеводородов, входящих в состав нефтяных масел. Тогда образующиеся в этих условиях пленки со структурой алмаза либо аморфного углерода или с включением частиц этих твердых фаз в трибополимерную поверхностную пленку могут свидетельствовать о наличии тонкого, но более твердого, чем трущиеся детали, слоя на поверхностях трения меди [68]. В дальнейшем этими же авторами было установлено, что упомянутая пленка представляет собой фуллерено-полимерную сетку, которая образуется из С₆₀ и осколков углеводородных цепей компонентов масла, возникающих в результате механодеструкции [75, 76]. В этих условиях пленка очень быстро формируется и покрывает всю поверхность контртела, тем самым способствуя не только улучшению антифрикционных и противоизносных свойств масел, но и сокращая время приработки подшипников скольжения [70]. Также отмечается [70], что введение в применяемые смазки фуллерена в чистом виде или в виде фуллереновой са-

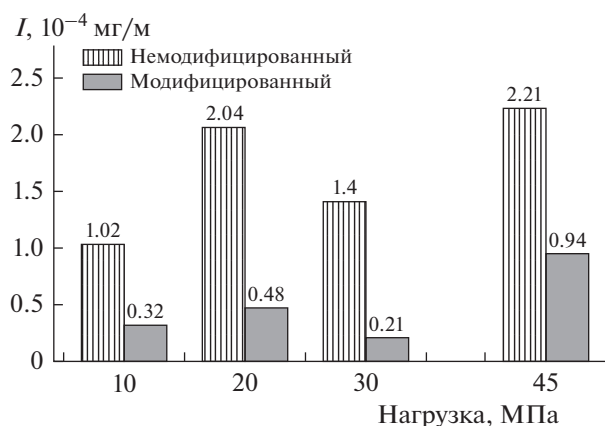


Рис. 10. Скорость износа модифицированных и не модифицированных керамических покрытий при различных контактных давлениях [80].

жи способствует увеличению срока службы полимерных компонентов подшипников.

Недавно [77], для определения степени изношенности трущихся деталей предложен новый универсальный параметр Q , характеризующий процесс изнашивания при граничном трении твердых тел. Этот параметр представляет собой вероятность того, что любое пятно касания трущихся деталей и механизмов превратится в частицу износа при относительном сдвиге контртел на средний диаметр пятна касания ($Q = \alpha/n$, где α — это количество пятен касания, превращающихся в частицы износа, а n — общее число пятен касания, площадь которых составляет фактическую площадь фрикционного контакта). Для одного из наиболее широко применяемых антифрикционных материалов — баббита величина Q оказалась равной $\sim 2 \times 10^{-10}$. В то же время Q для таких материалов, как бронза, композит фторопласт-4 + графит + MoS_2 , сталь Ст-45, чугун, карбид титана на 1–3 порядка выше, чем для баббита. Следовательно, значение $Q = 2 \times 10^{-10}$ может быть условно использовано в качестве эталона для различных антифрикционных материалов. С применением параметра Q для характеристики оптимизации трущихся поверхностей сталь–сталь и медь–сталь в присутствии добавки C_{60} установлено, что последняя пара обладает лучшими противоизносными свойствами, характеризующимися низкими показателями линейной интенсивности изнашивания (I_n) равной 5×10^{-10} и $Q = 15 \times 10^{-15}$ [78]. Последний показатель по своей величине сопоставим с эталонным значением для баббита. Полученные в работе [78] результаты свидетельствуют, что наличие фуллеренов в промышленном масле И-40 А безусловно способствуют оптими-

зации поверхностей трения стали и меди, а также уменьшению их изнашивания.

Наряду со сталь-медными и сталь-стальными парами, эффективность фуллереновой добавки на противоизносные свойства были проверены для различных типов керамических дисков [79]. Установлено, что добавка C_{60} в этанол в количестве 1 мас. % уменьшает скорость износа таких керамических дисков, как Al_2O_3 , SiC и TiC с сопряженным Si_3N_4 штифтом, а также снижает средний коэффициент трения для SiC , Si_3N_4 и TiC дисков. Одновременно показано, что скорость износа штифта и диска зависит от топографии изношенных поверхностей, таких как средняя глубина микроканавок, среднего радиуса вершины микрошероховатостей.

В работе [80] показано, что фуллерены могут быть применены также в качестве модификатора керамической поверхности, что позволяет значительно улучшить триботехнические характеристики последних. Установлено, что в зависимости от контактного давления трущихся деталей коэффициент трения уменьшается в 1.6–3 раза, в то время как износостойкость модифицированного керамического покрытия увеличивается в 3–7 раз (рис. 10). При этом включение фуллерена C_{60} в поверхностный слой керамической поверхности позволяет значительно расширить рабочие давления покрытия.

В развитие исследований, направленных на изучение противоизносных и противозадирных свойств промышленных масел, содержащих добавки углеродных молекул, авторы [81] показали, что использование фуллеренов позволяет улучшить противоизносные и антифрикционные свойства минерального моторного M8Г_2 (К) и трансмиссионного ТСП-15К масел, а также позволяет увеличить несущую способность ТСП-15К, что в очередной раз свидетельствует о высокой эффективности и увеличении смазывающей способности жидкостей путем модификации их фуллеренами.

В отличие от вышеприведенных работ, авторы [82] впервые изучили фрикционные и противоизносные свойства компрессорного масла, используемого в воздушных кондиционерах. Установлено, что при умеренных нагрузках (< 1200 N) и фиксированной скорости вращения скользящего упорного подшипника (~ 1800 rpm) коэффициент трения масла с добавкой фуллерена составляет ~ 0.02 , в то время как для чистого масла данный показатель равен 0.03. Увеличение нормальной нагрузки (> 1200 N) приводит к нивелированию этой разницы в коэффициентах трения (рис. 11). Одновременно обнаружено, что фуллеренсодержащие масла характеризуются низкими значениями коэффициента трения во всем диапазоне скоростей (300–3000 rpm) в отличие от обычных масел.

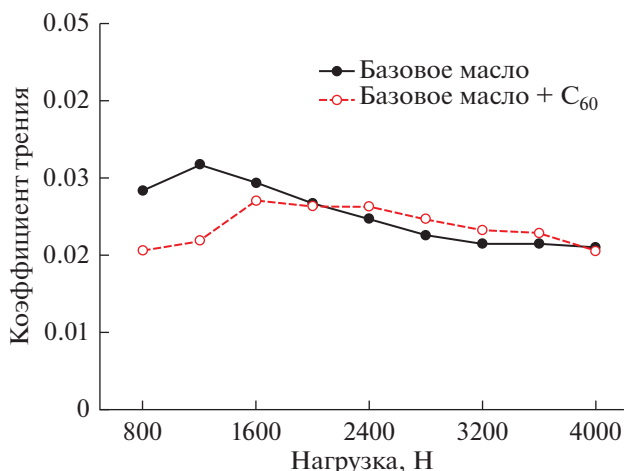


Рис. 11. Зависимость коэффициента трения от приложенной нагрузки в присутствии базового компрессорного масла и с фуллереновой добавкой [82].

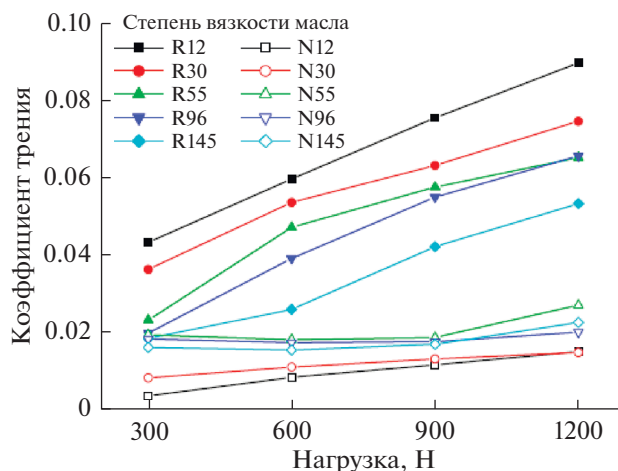


Рис. 12. Влияние вязкости базового (R) и фуллереносодержащего (N) компрессорного масла на коэффициент трения при разных нагрузках [83].

Это может быть объяснено тем, что добавка фуллерена в компрессорное масло приводит к увеличению вязкости последнего, а также предотвращает прямой контакт между трущимися металлическими поверхностями за счет формирования пленки.

В работе [83] исследованы трибологические характеристики и вязкость компрессорного масла, содержащего фуллерен и его производные. С помощью четырехшариковой машины трения показано, что с увеличением вязкости базового компрессорного масла, содержащего C₆₀, уменьшается пятно износа шариков, а также увеличивается нагрузка сваривания. Наиболее яркий эффект фуллереновой добавки в компрессорное масло наблюдается при высоких нагрузках для масел с низкой вязкостью (рис. 12).

Снижение коэффициента трения фуллереносодержащей смазки с уменьшением вязкости компрессорного масла было обнаружено также авторами [84], что позволило сделать вывод о перспективности применения фуллереносодержащих масел с целью повышения эффективности и надежности компрессоров холодильных установок, при условии предотвращения осаждения фуллеренов в масле. Использование диспергаторов может привести к стабильным дисперсиям фуллерена в компрессорном масле. Так, в работе [85] изучены дисперсии C₆₀ в различных минеральных компрессорных маслах (KT56, 3GS, 4 GS), полученных с помощью неионных поверхностно-активных веществ (Твин 60, Span 40). Установлено, что дисперсность C₆₀ в смазочных материалах KT56 и 4GS лучше, чем 3GS, при этом лучшая стабильность дисперсии наблюдается в смазке KT56. Одновременно показано [86], что стабилизированная дисперсия C₆₀ в минеральном масле

значительно стабильнее аналогичной дисперсии углеродных нанотрубок.

Авторами [87] при изучении трибологических свойств диспергированных фуллеренов в минеральном масле и хладоне R600a показано, что коэффициенты трения при более низких нагрузках значительно уменьшаются с увеличением концентрации C₆₀. Так, добавка фуллерена C₆₀ в количестве 1, 2 или 3 г/л в минеральное масло уменьшает коэффициент трения на 12.9, 16.1 или 19.6%, соответственно. В результате этого наблюдается понижение температуры на поверхности корпуса компрессора. При этом использование фуллерена C₆₀ приводит к увеличению КПД холодильных компрессоров на 5.6%.

Влияние концентрации фуллеренов в минеральном масле на трибологические свойства последнего детально описано в работе [88]. Исследование проведено при разных нагрузках и концентрациях фуллерена C₆₀ в масле. В результате проведенных испытаний на трение хладагента установлено, что наличие фуллерена C₆₀ значительно улучшает его производительность за счет уменьшения контактов между металлическими поверхностями. При этом увеличение объемной доли фуллерена в хладагенте с 0.01 до 0.5 мас. % приводит к значительному уменьшению коэффициента трения (с 0.137 до 0.02) (рис. 13), а также к снижению величины износа трущихся поверхностей.

В развитие упомянутых выше исследований авторами [89] изучено влияние размера и формы углеродных частиц, диспергированных в нано-масле, на фрикционные свойства между вращающимися дисками. Показано, что введение наночастиц в смазки значительно улучшают характеристики последней в сравнении с микрочастицами. Наночастицы между трущи-

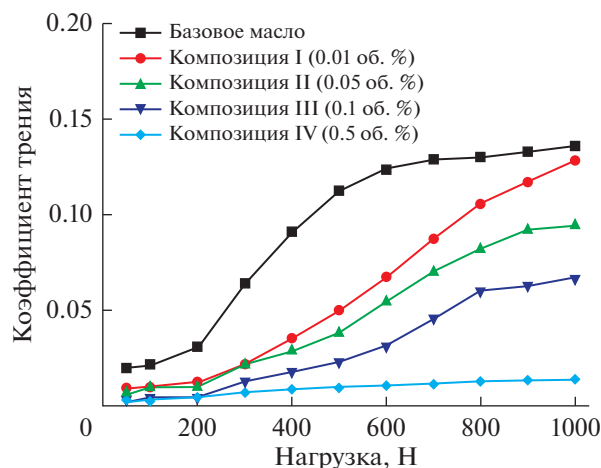


Рис. 13. Результаты испытаний фуллеренсодержащего хладагента [88].

мися поверхностями уменьшают контакт между фрикционными пластинами, играя роль подшипников. С точки зрения формы углеродных частиц, то масла с добавками волокнистых частиц (например, углеродные нанотрубки) показали более высокие коэффициенты трения, чем масла, содержащие сферические наночастицы. Вероятно, это происходит потому, что волокнистые наночастицы имеют более высокие соотношения поверхностей, что приводит к увеличению контактов между трущимися поверхностями, в отличие от сферических наночастиц. С другой стороны, в работе [90] отмечается, что использование базового масла с нанотрубками в качестве граничной смазки приводит к высоким показателям смазывания, что объясняется разрушением структуры углеродных нанотрубок.

Следует заметить, что, несмотря на увеличение износостойкости трущихся контртел и улучшение антифрикционных свойств масел, после добавления в них фуллерена C_{60} или фуллеренсодержащей сажи в диспергированном виде, возможное применение таких смазочных композиций маловероятно из-за постепенного осаждения фуллеренов в масле, вследствие чего масло может потерять свои новые свойства.

Учитывая недостатки смазочных композиций с диспергированными фуллеренами, авторы [91] решили заменить фуллерены их производными. Они синтезировали водорастворимый сополимер **13** с $M_w = 3566$ из смеси C_{60} и C_{70} с итаконовой кислотой, который после растворения в воде принимает сферическую форму диаметром 48 нм:

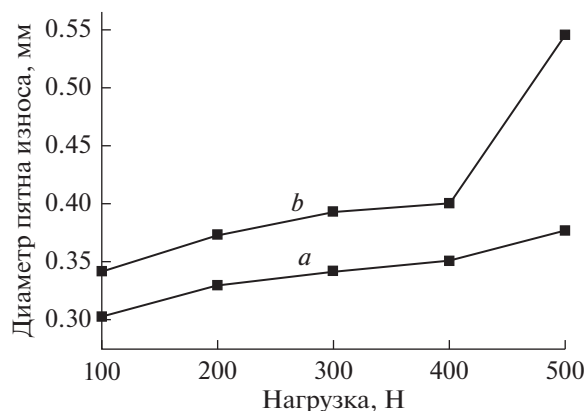
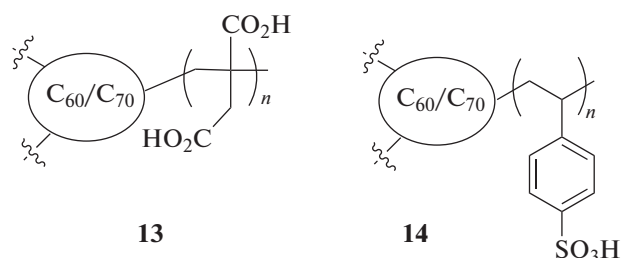


Рис. 14. Зависимость диаметра пятна износа от приложенной нагрузки в присутствии базовой смазки + 0.1 мас. % сополимера **13** (кривая *a*) и базовой смазки + 0.1 мас. % полиитаконовой кислоты (кривая *b*) [92].



Добавка этого сополимера в количестве 0.1 мас. % к базовой смазке (водный раствор триэтанолamina) приводит к улучшению противоизносных свойств (рис. 14). Увеличение содержания сополимера **13** в базовой смазке сопровождается резким ростом диаметра пятна износа, что может быть связано с коррозионным износом, поскольку сополимер фуллерен-итаконовая кислота имеет свободные карбоксильные группы, которые, вступая в реакцию с поверхностью металла, вызывают коррозию. Изучение поверхности стального шарика в месте трибоконтакта с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что введение в базовую смазку вышеуказанного водорастворимого сополимера **13** приводит к значительному сглаживанию пятна износа (рис. 15).

Аналогичные результаты были получены авторами [93–95], изучившими трибологические свойства водорастворимых сульфированных фуллерен-стирольного ($M_w = 1500$) **14**, фуллерен-акриламидного ($M_w = 3360$) и фуллерен-малеинангидридного ($M_w = 3560$) сополимеров, синтезированных радикальной полимеризацией. Показано, что смешение таких сополимеров с базовой смазкой, в качестве которой выступает водный раствор триэтанолamina, позволяет снизить значения диаметра пятна износа стального шарика, коэффициента трения (рис. 16) и шероховатости в месте трибоконтакта. Как считают авторы [95], механизм действия смазки на основе фуллереновых

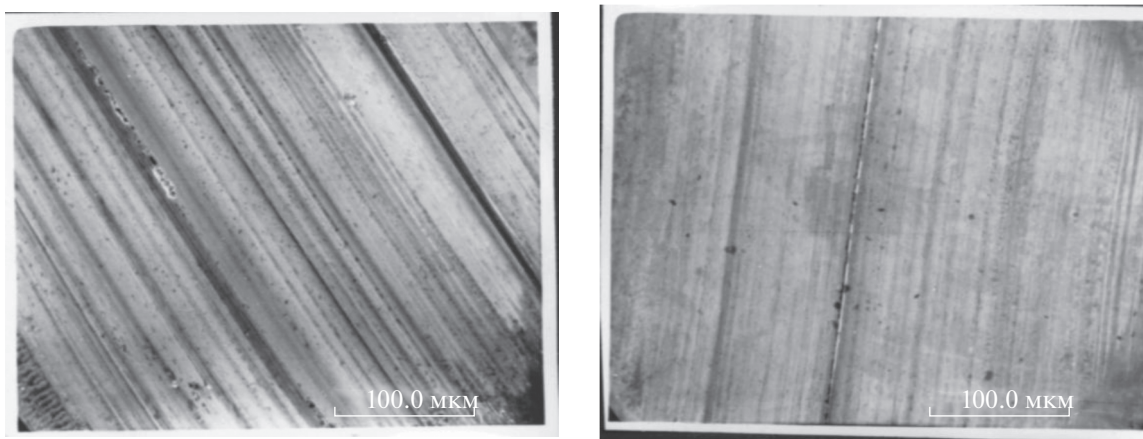


Рис. 15. Фотография поверхности стального шарика в месте пятна износа в результате трибоконтакта в присутствии базовой смазки (слева) и базовой смазки + 0.1 мас. % сополимера **13** (справа) [91].

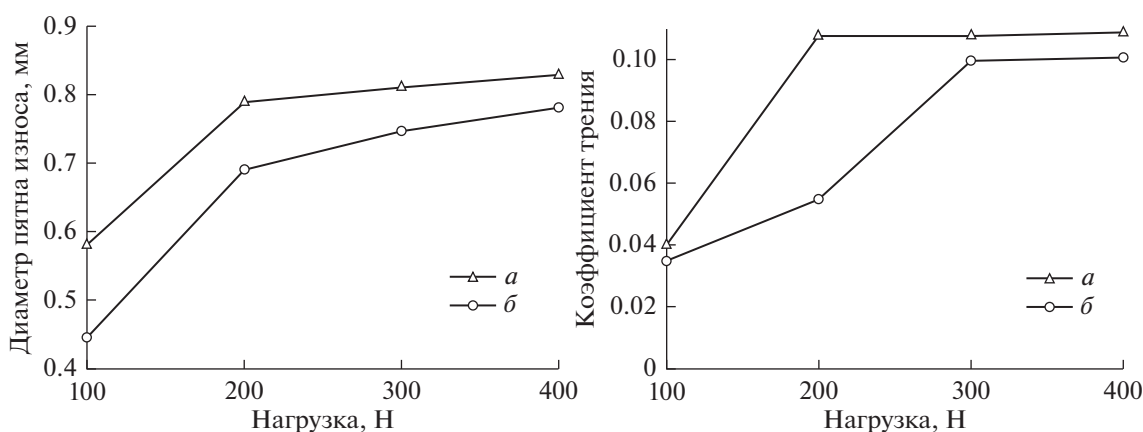


Рис. 16. Зависимость диаметра пятна износа и коэффициента трения от приложенной нагрузки в присутствии базовой смазки + 0.5 мас. % сульфированный полистирол (кривая *a*) и базовой смазки + 0.5 мас. % сополимера **14** (кривая *б*) [93].

сополимеров может быть связан с их сферической формой, что может приводить к качению шаров между двумя трущимися поверхностями, о чем свидетельствуют данные, полученные в работе [96].

На основании трибологических тестов и анализа поверхностей пятен износа авторы [93] предположили два вероятных механизма действия присадки на основе сополимера **14**. Так, учитывая данные просвечивающей электронной микроскопии об идеальной сферической форме сополимера **14** в воде размером от 3 до 40 нм, авторы сделали вывод, что последний может выступать в роли наноподшипника между двумя трущимися поверхностями, одновременно проникая в места износа. В свою очередь, наличие в сополимере **14** атомов серы, может приводить к реакции последнего с металлической поверхностью с образованием Fe_2S – неорганической смазки, ко-

торая также характеризуется высокими триботехническими характеристиками.

Другой подход к применению смазок на основе полимеров и фуллеренов основан на использовании 1 мас. % фуллеренов C_{60} и C_{70} в механической смеси с полиоксиметиленом, который широко применяется в качестве добавки к воде в пищевой промышленности и др. [97]. Несмотря на то, что полиоксиметилен сам по себе обладает хорошим сочетанием противоизносных и противозадирных свойств, введение фуллеренов в смазки не только улучшает противоизносные свойства последних, но и продлевает срок службы узлов трения и других узлов конструкции при длительном использовании. Эффект от присутствия фуллеренов в полиоксиметиле может быть объяснен залечиванием микротрещин молекулами фуллеренов, а также защитой полиокси-

метилена от разрушения за счет способности улавливать свободные радикалы.

Более подробные сведения о трибологических свойствах композиций сополимеров с фуллеренами и нанотрубками представлены в работе [98].

Наряду с использованием фуллеренсодержащих сополимеров в качестве присадок к водным растворам смазок широкое распространение получили исследования, направленные на синтез водорастворимых производных C_{60} . Так, с использованием известных реакций (гидроксилирование по методу [99] и синтезу метанофуллеренов по Бингелю–Хиршу [100, 101]), синтезированы три типа водорастворимых фуллеренов состава $C_{60}O_7(OH)_{-23}$, $C_{60}(OH)_{-6}(NHCH_2CO_2H)_{-33}$ и $C_{60}(C(CO_2H)_5)$, образующих в водных растворах идеальные сферические структуры [102, 103]. Эффективность водорастворимых производных фуллеренов в качестве присадок к смазкам изучали при разных концентрациях добавок. Установлено, что полигидрокси- и поликарбоксиводные фуллеренов улучшают свойства смазок, а

именно, уменьшают износ керамического диска (Si_3N_4) до 40%. Одновременно показано, что добавка водорастворимых производных в смазки значительно уменьшает обкатку трущихся поверхностей, позволяет увеличить диапазон скоростей, в пределах которых наблюдается низкий коэффициент трения, а также увеличивает несущую способность пленки водных растворов смазки.

Весьма оригинальный подход к получению водорастворимых производных фуллеренов в качестве присадок к водным растворам смазок описан в работе [104]. Авторами с помощью ультразвука получен ранее не описанный кукурбит [8]урил-фуллереновый комплекс **15** (схема 4), имеющий сферическую форму с диаметром частиц 15–20 нм в водном растворе. Добавка комплекса **С 15** в водный раствор триэтаноламина в количестве 0.2 мас. % позволяет улучшить износостойкость, нагрузочную способность и антифрикционные свойства смазочной композиции, что открывает широкие перспективы применения фуллеренов в качестве эффективных смазок в промышленности [104].

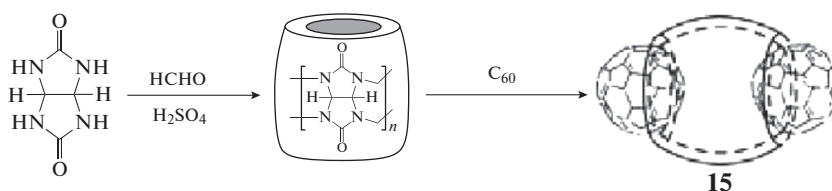


Схема 4. Получение кукурбит [8]урил-фуллеренового комплекса **15** сферической формы [104].

Аналогичный подход к получению производных фуллеренов, растворимых в смазках, применен для промышленных масел. Учитывая, что большинство присадок, применяемых в настоящее время в промышленности, являются серосодержащими, авторы [105] предположили, что введение атомов серы в молекулы производных фуллерена C_{60} приведет к образованию маслорастворимых продуктов. Выдвинутую идею удалось реализовать на примере пентазамещенного производного C_{60} **16**, синтезированного в условиях каталитического циклоприсоединения соответствующего диазотиоата к фуллерену (схема 5) [106]. Установлено, что добавка аддукта **16** в промышленное масло И-20А в количестве 0.005 мас. % в сравнении с широкоприменяемой в настоящее время в промышленности присадкой ОТП (сульфидированные тетрамеры приспилена) позволяет существенно увеличить предельные нагрузки (табл. 5) [107]. Аддукты моноприсоединения диазотиоата к фуллерену C_{60} **17**, а также другие серосодержащие производные C_{60} **18–23** [105, 108, 109] авторам не удалось растворить непосредственно в

исходном масле. Поэтому авторы составили новую смазочную композицию из известной присадки ОТП и соединений **18–23** в соотношении 1000 : 1. Добавка 5 мас. % такой композиции к промышленному маслу И-20А позволяет сократить расход базовой серосодержащей противозадирной и противоизносной присадки ОТП для высоконагруженных машин и механизмов в 8 раз при сохранении их эффективности (табл. 5), а также расширить ассортимент новых полифункциональных присадок [105, 107, 110–117]. Одновременно с изучением трибологических свойств серосодержащих производных C_{60} авторами исследован профиль металлической поверхности, подвергнутой нагрузке в условиях трения в присутствии смазочных масел с фуллереновыми присадками. Установлено, что введение производных **16–23** в промышленное масло И-20А приводит к сглаживанию поверхности стального шарика в месте пятна износа, а, следовательно, и к уменьшению шероховатости [107].

Таблица 5. Характеристики масел, содержащих производные 16–23 [107]

Масла с добавлением соединений	P_K , кгс	P_C , кгс	d_i , мм
Индустриальное масло И-20А + 0.005 мас. % соединения 16	45	>1000	0.8–0.88
Индустриальное масло И-20А + 0.005 мас. % соединения 17	63	942	0.78
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП + 0.005 мас. % соединения 18	100	596	н/д
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП + 0.005 мас. % соединения 19	71	596	0.73
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП + 0.005 мас. % соединения 20	75	>1000	0.76
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП + 0.005 мас. % соединения 21	71	>1000	0.74
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП + 0.005 мас. % соединения 22	89	631	н/д
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП + 0.005 мас. % соединения 23	112	631	н/д
Индустриальное масло И-20А + 5 мас. % ОТП (контрольный образец)	79	398	0.93
Индустриальное масло И-20А + 40 мас. % ОТП (контрольный образец)	100	596	0.75

* н/д – нет данных; P_K – критическая нагрузка; P_C – нагрузка сваривания; d_i – диаметр пятна износа.

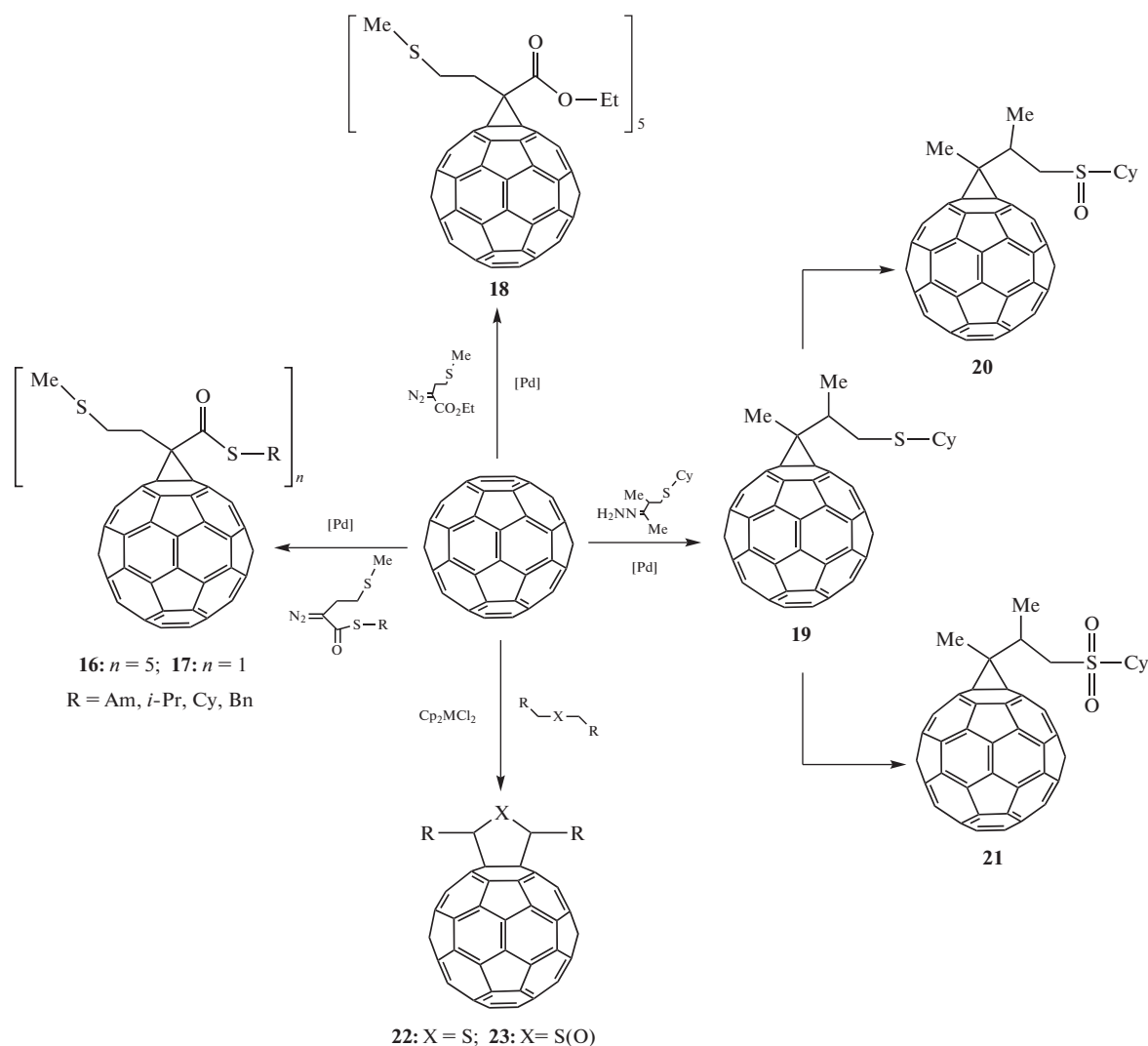


Схема 5. Синтез серосодержащих фуллеренов 16–23.

Другой подход к получению маслорастворимых производных фуллерена C_{60} основан на идее

синтеза алкилированных производных, поскольку получение большинства смазочных масел ба-

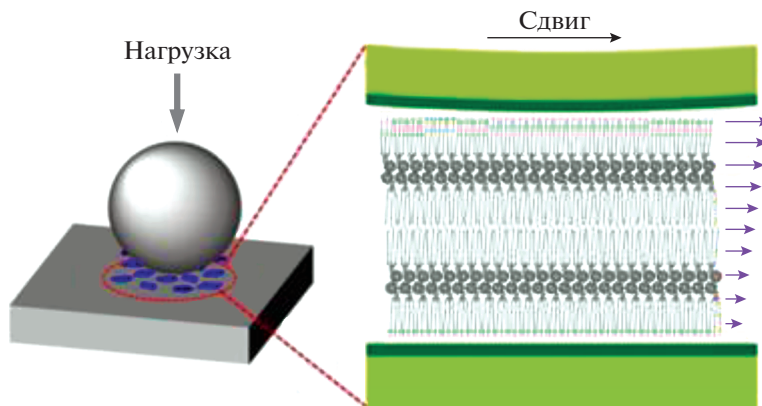


Рис. 17. Схематичное изображение механизма действия смазки на основе алкилированного фуллерена **24** [118].

зируется на применении олигомерных углеводов в качестве основы. Перспективность данного подхода продемонстрирована в работе [118], описывающей синтез алкилированного C_{60} **24** по реакции Прато (схема 6) и применении последнего в качестве присадки к парафиновому маслу (ПМ). Наилучшая растворимость пирролидин-фуллерена **24** в ПМ достигается при температуре 80°C , тогда как при охлаждении до 25°C образуется суспензия, стабильная в течение нескольких

дней. Установлено, что добавка **24** в количестве 1 мас. % в парафиновое масло приводит к уменьшению коэффициента трения стали по стали на 24%, что сопровождается уменьшением площадей изношенных поверхностей и сглаживанием задигов. Эффект от введения алкилированного фуллерена **24** в ПМ обусловлен формированием пластинчатых агрегатов, которые действуют по механизму, характерному для смазок на основе графита (рис. 17).

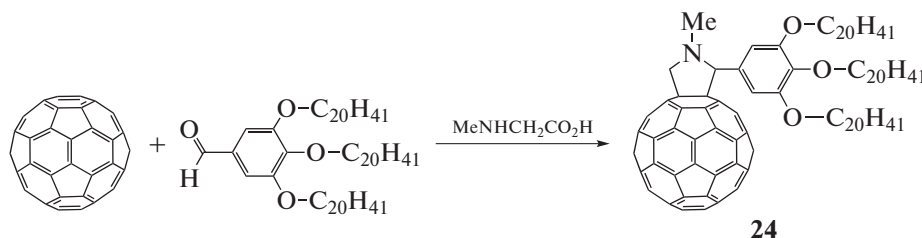


Схема 6. Синтез алкилированного C_{60} по реакции Прато.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных свидетельствует, что фуллерен C_{60} и его производные представляют исключительный интерес в качестве высокоэффективных присадок для получения современных смазок. При этом фуллерены можно использовать как в виде индивидуальных твердых смазок, так и модификаторов к пластичным либо жидким смазочным композициям.

Анализ приведенных выше публикаций показывает, что наиболее перспективными в качестве твердых смазок являются пленки чистого фуллерена C_{60} либо пленок C_{60} , бомбардированных ионами Ag^+ , Ag^+ и V^+ . Триботехнические свойства пленок C_{60} сильно зависят от примесей и условий приготовления. Так, относительно высокие характеристики износа наблюдаются для пленок,

полученных из раствора, в то время как ионно-бомбардированные пленки C_{60} обладают лучшей износостойкостью, сравнимой с такими твердосмазочными материалами как MoS или графит. Следует заметить, что, несмотря на значительное увеличение износостойкости трущихся контртел и улучшение антифрикционных свойств узлов трения после нанесения фуллереновой пленки, использование фуллеренов в чистом виде с экономической точки зрения невыгодно из-за их высокой цены. Но и замена чистого фуллерена C_{60} на более дешевую фуллереносодержащую сажу нельзя назвать панацеей, поскольку, как уже было отмечено выше, примеси в виде фуллерена C_{70} значительно ухудшают трибологические свойства таких смазок, тем более, что сажи даже с близким содержанием фул-

леренов могут существенно отличаться удельной поверхностью. Поэтому в последнее время широкое распространение получили исследования, направленные на применение фуллеренов в качестве присадок (добавок) к широко применяемым в промышленности смазкам и маслам.

Использование фуллеренов в качестве присадок к жидким смазкам осложняется низкой растворимостью в маслах, в связи с чем в большинстве описанных работ применяются композиционные составы с диспергированными фуллеренами. Недостатком таких масел является неравномерное распределение фуллеренов в объеме и осаждение на поверхности трибоконтакта. Наиболее перспективным с точки зрения практического применения является подход, основанный на использовании в качестве присадок маслорастворимых производных фуллеренов. В зависимости от типа масла в качестве присадок могут быть использованы водорастворимые или алкилированные производные фуллеренов, а также производные, содержащие серу, синтез которых широко описан в научной литературе. Введение химически модифицированных фуллеренов в широко применяемые в промышленности масла в количестве 0.005–1 мас. % позволяет существенно увеличить предельные нагрузки, характеризующие работоспособность смазочного материала, а также способность смазочного материала предотвращать возникновение задира трущихся поверхностей и противоизносные свойства.

Недостатком данного подхода являются дополнительные затраты, связанные с проведением химической модификации фуллеренов и выделением целевых продуктов. Таким образом, по мнению авторов данного обзора, основные усилия исследователей должны быть направлены на изучение противоизносных свойств присадок, полученных на основе региоизомерных смесей, синтезированных полиприсоединением различных аддендов к молекуле C₆₀, что позволит существенно удешевить и упростить технологию не только химической модификации фуллеренов, но и производства смазочных композиций на их основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта Министерства образования и науки РФ (НШ-5240.2018.3) и бюджетного финансирования (AAAA-A17-117012610065-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Туктаров Айрат Рамилевич, д.х.н., проф. РАН, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-2115-8304>

Хузин Артур Альбертович, к.х.н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6049-2890>

Джемилев Усеин Меметович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-7992-6337>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien C.S., Curl R.F., Smalley R.E. // *Nature*. 1985. V. 318. P. 162.
2. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354.
3. Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. P. 1423.
4. Zhmud B., Pasalskiy B. // *Lubricants*. 2013. V. 1. P. 95.
5. Singer I.L. // *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*. Ed. Singer I.L. and Pollock H.M. Kluwer. Dordrecht, 1992.
6. Bhushan B., Gupta B.K. // *Handbook of Tribology*. McGraw-Hill, New York, 1991.
7. Rapoport L., Bilik Y., Feldman Y., Homyonfer M., Cohen S.R., Tenne R. // *Nature*. 1997. V. 387. P. 791.
8. Tenne R. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2002. V. 208. P. 83.
9. Mansot J.L., Bercion Y., Romana L., Martin J.M. // *Brazilian J. Phys.* 2009. V. 30. P. 186.
10. Bo F. // *Lubr. Sci.* 1997. V. 9. P. 181.
11. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. // *Фуллерены*. М.: Изд. "Экзамен", 2005.
12. Boltalina O.V., Galeva N.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2000. V. 69. P. 609.
13. Sidorov L.N., Boltalina O.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2002. V. 71. P. 535.
14. Taylor R., Avent A.G., Dennis T.J., Hare J.P., Kroto H.W., Walton D.R.M., Holloway J.H., Hope E.G., Langley G.J. // *Nature*. 1992. V. 355. P. 27.
15. Blau P.J., Habberlin C.E. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 219. P. 129.
16. Thundat T., Warmack R.J., Ding D., Compton R.N. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. P. 891.
17. Mate C.M. // *Wear*. 1993. V. 168. P. 17.
18. Bhushan B., Gupta B.K., van Cleef G.W., Capp C., Coe J.V. // *Trib. Trans.* 1993. V. 36. P. 573.
19. Bhushan B., Gupta B.K., van Cleef G.W., Capp C., Coe J.V. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. P. 3253.
20. Nakagawa H., Kibi S., Tagawa M., Umeno M., Ohmae N. // *Wear*. 2000. V. 238. P. 45.
21. Gupta B.K., Bhushan B., Capp C., Coe J.V. // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. P. 2823.
22. Bhattacharya R.S., Rai A.K., Erdemir A. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 1991. V. 59. P. 788.
23. Bhattacharya R.S., Rai A.K., Zabinski J.S., McDevitt N.T. // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. P. 1615.
24. Zhao W., Tang J., Li Y., Chen L. // *Wear*. 1996. V. 198. P. 165.

25. Zhao W., Tang J., Puri A., Sweany R.L., Li Y., Chen L. // J. Mater. Res. 1996. V. 11. P. 2749.
26. Xue Q.J., Zhang J. // Tribol. Int. 1995. V. 28. P. 287.
27. Zhang J., Xue Q., Du Z., Zhu Z., Wu Q. // Sci. in China (Ser. B). 1995. V. 38. P. 920.
28. Du Z., Zhu Z., Zhang J., Xue Q. // J. Synth. Lubr. 1994 V. 10 P. 323.
29. Shon Y.-S., Kelly K.F., Halas N.J., Lee T.R. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5329.
30. Lee S., Shon Y.-S., Lee T.R., Perry S.S. // Thin Solid Films. 2000. V. 358. P. 152.
31. Lander L.M., Brittain W.J., DePalma V.A., Girolmo S.R. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1437.
32. Tsukruk V.V., Everson M.P., Lander L.M., Brittain W.J. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 3905.
33. Cao T., Wei F., Yang Y., Huang L., Zhao X., Cao W. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5186.
34. Sun J. Q., Wu T., Liu F., Wang Z.Q., Zhang X., Shen J.C. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4620.
35. Luengo G., Campbell S.E., Srdanov V.I., Wudl F., Israealachvili J.N. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 1166.
36. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г. // ЖТФ. 2000. Т. 70. С. 94.
37. Huang L., Chen J., Cao T., Cong H., Cao W. // Wear. 2003. V. 255. P. 826.
38. Huang L., Yu Y., Shen X. F., Li J. W., Shi B. // Acta Polym. Sin. 2001. V. 4. P. 523.
39. Shen X.F., He X.R., Chen G.Q., Zhou P., Huang L. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. P. 1162.
40. Qiu X.Y., Huang L., Luo G.B., Zhao X.S., Yu Y., Shen X.F. // Chem. J. Chinese Univ. 2001. V. 22. P. 1031.
41. Huang L., Hou X.R., He Y.K., Zheng X.L., Wei F., Zhao X.S., Cao W.X. // Chinese J. Polym. Sci. 2002. V. 20. P. 197.
42. Huang L., Gu Q.Y., He Y.K., Luo G.B., Zhao X.S., Cao W.X. // Chem. J. Chinese Univ. 2002. V. 23. P. 1193.
43. Huang L., Huang F., He Y.K., Wei F., Zhao X.S., Cao W.X. // Acta Polym. Sin. 2002. V. 2. P. 192.
44. Huang L., Fan S., Wei F., Zhao X.S., Xiao J.X., Zhu B.Y. // Chinese J. Polym. Sci. 2002. V. 20. P. 397.
45. Wang H., Feng J., Hu X., Ng K.M. // Polym. Engin. Sci. 2008. P. 1467.
46. Pottuz L.J., Ohmae N. // Carbon-Based Nanolubricant in Nanolubricant, Tribology Series, 2008. P. 93.
47. Nigam A., Shekharam T., Bharadwaj T.N., Giovannola J., Narang S.C., Malhotra R. // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1995. P. 359.
48. Джавадов Н.Ф., Щур Д.В., Агаев А.М., Загинайченко С.Ю., Эфендиев А.Г., Джабаров З.А., Джавадов Э.Н. // Материалы 11-ой Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". Ялта, Крым. Украина. 2009. С. 744.
49. Ginzburg B.M., Krasnyi V.A., Kozyrev Yu.P., Bulatov V.P. // Friction and Wear. 1997. V. 18. P. 523.
50. Miura K., Tsuda D., Itamura N., Sasaki N. // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. 5269.
51. Okita S., Matsumuro A., Miura K. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 750. P. Y8. 30.1.
52. Okita S., Matsumuro A., Miura K. // International Symposium on Micromechatronics and Human Science. 2002. P. 207.
53. Okita S., Matsumuro A., Miura K. // Thin Solid Film. 2003. V. 443. P. 66.
54. Martin J.M., Donnet C., Mogne L. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 10583.
55. Miura K., Sasaki N., Kamiya S. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 075420.
56. Heo S.J., Sinnott S.B. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 064307.
57. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г. // ЖТФ. 2001. V. 71. P. 120.
58. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Шепелевский А.А., Лексовский А.М., Туйчиев Ш. // Журн. прикл. химии. 2006. V. 79. P. 1534.
59. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Пугачев А.К., Ойченко В.М., Туйчиев Ш., Лексовский А.М. // Журн. прикл. химии. 2007. V. 80. P. 1400.
60. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. V. 22. P. 73.
61. Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1998. V. 71. P. 835.
62. Yan F., Jin Z., Zhang X., Xue Q. // Tribology (in Chinese). 1993. V. 13. P. 59.
63. Yan F.-Y., Xue Q.-J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 781.
64. Gupta V.K., Bhushan B. // Lubr. Engin. 1994. V. 50. P. 524.
65. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Киреев О.Ф., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. V. 21. P. 62.
66. Ginzburg B.M., Kireenko O.F., Tochil'nikov D.G., Bulatov V.P. // Tech. Phys. Lett. 1995. V. 21. P. 966.
67. Киреев О.Ф. // Трение и износ. 1993. Т. 14. С. 85.
68. Ginzburg B.M., Kireenko O.F., Baidakova M.V., Solov'ev V.A. // Tech. Phys. 1999. V. 44. P. 1367.
69. Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Киреев О.Ф., Точильников Д.Г., Шепелевский А.А. // ЖТФ. 2000. Т. 70. С. 87.
70. Ginzburg B.M., Kireenko O.F., Shepelevskii A.A., Shibaev L.A., Tochil'nikov D.G., Leksovskii A.M. // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2005. V. 44. P. 93.
71. Bashkin I.O., Rashcupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Ponyatovsky E.G. // J. Phys.: Condens. Mater. 1994. V. 97. P. 7491.
72. Epanchintsev O.G., Zubchenko A.S., Tretyakov Yu.D., Dityat'ev A.A., Kobelev N.N., Korneev A.E., Nesterenko V.F., Simonov V.A. // Dokl. Akad. Nauk. 1995. V. 340. P. 201.
73. Hirai H., Kondo K., Yoshizawa N., Shiaiishi M. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 1797.
74. Ginzburg B.M., Zgonnik V.N., Tochil'nikov D.G., Kireenko O.F., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Bulatov V.P. // Tech. Phys. Lett. 1996. V. 22. P. 554.

75. *Ginzburg B.M., Shibaev L.A., Kireenko O.F., Shepelevskii A.A., Baidakova M.V., Sitnikova A.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. P. 1330.
76. *Tochil'nikov D.G., Kupchin A.N., Lyashkov A.I., Ponyaev S.A., Shepelevskii A.A., Ginzburg B.M.* // Friction and Wear. 2012. V. 33. P. 94.
77. *Козырев Ю.П., Гинзбург Б.М.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. С. 48.
78. *Точильников Д.Г., Гинзбург Б.М.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. С. 102.
79. *Hisakado T., Kanno A.* // Tribol. Int. 1999. Т. 32. С. 413.
80. *Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I., Kuznetsova T.A.* // J. Friction and Wear. 2011. V. 32. P. 231.
81. *Larionov S.A., Ionov V.V., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P.* // Appl. Mech. Mater. 2014. V. 682. P. 288.
82. *Lee J., Cho S., Hwang Y., Cho H.-J., Lee C., Choi Y., Ku B.-C., Lee H., Lee B., Kim D., Kim S.H.* // Tribol. Int. 2009. V. 42. P. 440.
83. *Ku B.-C., Han Y.-C., Lee J.-E., Lee J.-K., Park S.-H., Hwang Y.-J.* // Int. J. Precis. Eng. Man. 2010. V. 11. P. 607.
84. *Lee K., Hwang Y., Cheong S., Kwon L., Kim S., Lee J.* // Curr. Appl. Phys. 2009. V. 9. P. e128.
85. *Xing M.B., Wang R.X.* // Dispersion of Fullerene C₆₀ in Mineral Based Refrigeration Oils. 2nd International Conference on Uncertainty Reasoning and Knowledge Engineering. Nanjing, China 2012. P. 1.
86. *Xing M.B., Wang R.X.* // Adv. Mater. Res. 2013. V. 629. P. 247.
87. *Xing M., Wang R., Yu J.* // Int. J. Refrig. 2014. V. 40. P. 398.
88. *Lee J., Cho S., Hwang Y., Lee C., Kim S. H.* // Tribol. Lett. 2007. V. 28. P. 203.
89. *Hwang Y., Lee C., Choi Y., Cheong S., Kim D., Lee K., Lee J., Kim S.H.* // J. Mech. Sci. Tech. 2011. V. 25. P. 2853.
90. *Joly-Pottuz L., Martin J. M., Belin M., Dassenoy F., Montagnac G., Reynard B.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 153107.
91. *Guan W., Shen C., Wu C.* // Sci. in China (Ser. A). 2001. V. 44. P. 136.
92. *Hong L., Jianbin L., Wenyan Y., Wenchao G.* // Chin. J. Chem. Phys. (on Chinese). 2002. V. 15. P. 471.
93. *Lei H., Guan W., Luo J.* // Wear. 2002. V. 252. P. 345.
94. *Jiang G., Guan W., Zheng Q.* // Wear. 2005. V. 258. P. 1625.
95. *Jiang G., Zheng Q.* // J. Appl. Polymer Sci. 2005. V. 97. P. 2182.
96. *Zhang P., Lu J., Xue Q., Liu W.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 2143.
97. *Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Ляшков А.И., Шиян П.А., Гайсин В.М., Пермьяков И.В., Пониматкин В.П.* // Трение и износ. 2011. Т. 32. С. 331.
98. *Ginzburg B.M., Tochil'nikov D.G., Bakhareva V.E., Anisimov A.V., Kireenko O.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 695.
99. *Matsubayashi K., Kokubo K., Tategaki H., Kawahama S., Oshima T.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. V. 17. P. 440.
100. *Bingel C.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 1957.
101. *Camps X., Hirsch A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1997. P. 1595.
102. *Liu Y.H., Liu P.X., Che L., Shu C.Y., Lu X.C.* // Chin. Sci. Bull. 2012. V. 57. P. 4641.
103. *Liu Y.H., Wang X.K., Liu P.X., Zheng J.P., Shu C.Y., Pan G.S., Luo J.B.* // Sci. China Tech. Sci. 2012. V. 55. P. 2656.
104. *Jiang G., Li G.* // Wear. 2008. V. 264. P. 264.
105. *Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Kirichenko G.N., Glazunova V.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. P. 1238.
106. *Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Dzhemilev U.M.* // Tetrahedron Lett. 2012 V. 53. P. 3123.
107. *Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Dzhemilev U.M.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2014. V. 22. P. 397.
108. *Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Пудас М., Ибрагимов А.Г.* // Журн. орг. хим. 2007. Т. 43. С. 1870.
109. *Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Korolev V.V., Khuzin A.A., Khasanova L.L., Popod'ko N.R., Khalilov L.M.* // Arkivoc. 2011. V. viii, P. 54.
110. *Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Десяткин А.А., Поподько Н.Р., Королев В.В.* // Патент РФ № 2382816.2010 / Б.И. № 6 от 27.02.2010.
111. *Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Десяткин А.А., Поподько Н.Р., Ахметов А.Р.* // Патент РФ № 2400532.2010 / Б.И. № 27 от 27.09.2010.
112. *Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Десяткин А.А., Поподько Н.Р., Ахметов А.Р.* // Патент РФ № 2404233.2010 / Б.И. № 32 от 20.11.2010.
113. *Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Десяткин А.А., Поподько Н.Р., Королев В.В.* // Патент РФ № 2434936.2011 / Б.И. № 33 от 27.11.2011.
114. *Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Десяткин А.А., Ахметов А.Р., Королев В.В.* // Патент РФ № 2418042.2011 / Б.И. № 1 от 10.01.2011.
115. *Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Десяткин А.А., Ахметов А.Р., Королев В.В.* // Патент РФ № 2418043.2011 / Б.И. № 1 от 10.01.2011.
116. *Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Хузин А.А.* // Патент РФ № 2513728.2014. Б.И. № 11 от 20.04.2014.
117. *Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Хузин А.А.* // Патент РФ № 2514235.2014 / Б.И. № 12 от 27.04.2014.
118. *Liu B., Li H.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2016. V. 24. P. 712.