

УДК 621.892

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ: ОПЫТ И КОМПЕТЕНЦИИ ИХС РАН (ОБЗОР)

© 2024 г. А. С. Лядов\*, А. А. Кочубеев, Е. Г. Бордубанова,  
Э. Ю. Оганесова, О. П. Паренаго\*\*

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

*E-mail: \*lyadov@ips.ac.ru,*

*\*\*parenago@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 17 июля 2024 г.  
После доработки 19 сентября 2024 г.  
Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Развитие и усложнение технических средств требует использования смазочных композиций с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Создание современных смазочных материалов невозможно без введения в их состав функциональных присадок различного назначения. В ИХС РАН работы по получению и исследованию присадок были начаты с момента основания Института и отличались комплексным подходом, высокой научной и практической новизной. За 90-летнюю историю Института и данного направления были получены фундаментальные научные результаты, часть которых впоследствии получила свое внедрение в промышленном масштабе. Сегодня сотрудники Института продолжают развитие направления, созданного академиком С.С. Наметкиным и его учеником профессором П.И. Саниным. Статья посвящена обзору наиболее значимых результатов, полученных в Институте в области химии функциональных присадок для смазочных материалов. Библиография – 59 ссылок.

**Ключевые слова:** функциональные присадки, смазочные материалы, органический синтез, координационные соединения, ингибиторы окисления, модификаторы трения

**DOI:** 10.31857/S0028242124040022, **EDN:** MVSRAQ

Химия функциональных присадок – важнейшее направление развития современного смазочного материаловедения. Без использования присадок невозможно создавать товарные смазочные материалы с необходимым набором физико-химических и эксплуатационных свойств, требования к которым постоянно ужесточаются.

Начало развитию химии присадок в ИХС РАН (с 1934 по 1947 г. – Институт горючих ископаемых АН СССР) было положено академиком С.С. Наметкиным. В 1947 г. из Института горючих ископаемых был выделен Институт нефти АН СССР, в составе которого в 1950 г. была органи-

зована лаборатория смазочных масел и присадок под руководством профессора П.И. Санина. В 1958 г. на базе Института нефти был создан Институт нефтехимического синтеза АН СССР, в составе которого была сформирована лаборатория химии нефти им. С.С. Наметкина. В период с 1958 по 1962 г. лабораторию возглавлял академик А.В. Топчиев, с 1962 по 1989 г. – профессор П.И. Санин, с 1989 по 2009 г. – профессор О.П. Паренаго. Одним из основных направлений деятельности этой лаборатории был синтез и исследование новых типов присадок. Работы в этом направлении отличались новизной, оригинальностью и востребованностью реальными секторами экономики.

В 2000-х гг. академик Н.А. Платэ инициировал работы в области наноразмерных присадок, которые впоследствии были продолжены под руководством академика С.Н. Хаджиева.

В 2024 г. в рамках реализации национально-го проекта „Наука и университеты“ по приоритетному направлению „Малотоннажная химия“ в ИНХС РАН была создана молодежная лаборатория „Функциональные присадки и реагенты для нефтегазовой отрасли“, которую возглавил кандидат химических наук А.С. Лядов. Деятельность новой лаборатории направлена на проведение систематических практико-ориентированных научных исследований, позволяющих разрабатывать оригинальные подходы для получения высокоэффективных функциональных присадок и реагентов, использование которых является критическим при производстве товарных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, а также при реализации технологических процессов добычи и переработки углеводородного сырья.

За 90-летнюю историю по изучению присадок различного функционального действия и смазочных материалов, содержащих такие добавки, сотрудниками Института было опубликовано более ста статей по данному направлению.

В настоящем обзоре обобщены наиболее значимые результаты по синтезу, изучению и применению присадок различного спектра

действия при их введении в состав смазочных композиций.

### Фосфор- и хлорфосфорорганические присадки

В 60–70-е гг. прошлого века под руководством профессора П.И. Санина детально изучены трибологические свойства смазочных материалов, содержащих разнообразные фосфор- и хлорфосфорорганические соединения, и предложен химизм их действия (рис. 1) [1–4]. Некоторые хлорфосфорорганические соединения были синтезированы впервые.

В табл. 1 приведены сведения о противозадирных свойствах некоторых фосфор- и хлорфосфорорганических присадок, которые были изучены в ИНХС РАН. Триалкилфосфиты проявляют незначительные противозадирные свойства при значительном износе трущихся поверхностей, что не позволяет использовать такие соединения в качестве модификаторов трения. Сочетание в молекуле присадки фосфорильной (P=O) и эфирной (P–O–C) групп придает соединениям лучшие противозадирные и противоизносные свойства. Введение трихлорметильной группы в молекулу диэфира фосфиновой кислоты позволяет существенно повысить критическую нагрузку на 50–120 кгс в зависимости от строения вводимого органического радикала, содержащего CCl<sub>3</sub>-группу; наблюдается также снижение износа поверхностей в присутствии смазочных материалов, содержащих такие эфиры. Установлено влияние взаимного располо-

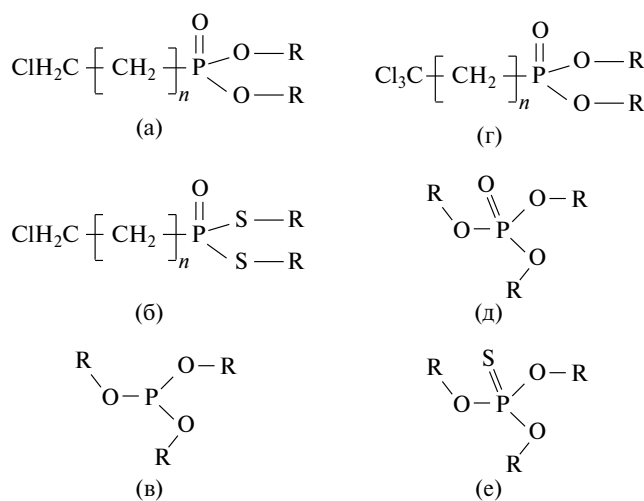


Рис. 1. Фосфор- и хлорфосфорорганические присадки, полученные в ИНХС РАН: а) эфиры хлоралкилфосфиновых кислот; б) тиоэфиры хлоралкилфосфиновых кислот; в) триалкилфосфиты; г) эфиры трихлоралкилфосфиновых кислот; д) триалкилфосфаты; е) триалкилмонотифосфаты.

жения  $\text{CCl}_3$ -групп по отношению к фосфору на нагрузку сваривания; наиболее эффективными присадками являются эфиры, в которых  $\text{CCl}_3$ -группа непосредственно связана с атомом фосфора [5]. Изучена эффективность синтезированных соединений в зависимости от природы масел, в которые вводились присадки. Фосфорорганические соединения, содержащие в составе атомы хлора, обладают исключительными противозадирными свойствами даже при их введении в состав силиконовых масел, однако противоизносные свойства таких композиций остаются недостаточными для использования в узлах трения.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что фосфорорганические эфиры, содержащие трихлорметильную группу, вступают во взаимодействие с железом при относительно низких температурах, еще до их термического разложения [6]. Процесс протекает по ионному механизму и катализируется ионами железа; при этом трихлорметильная группа способствует регенерации ионов железа, тем самым увеличивая скорость химической модификации металлических поверхностей, а также может участвовать в процессе пластификации металлов [7]. Первичные

продукты химического модифицирования трущихся поверхностей – хлорфосфорорганические соли железа, способные образовывать дополнительные координационные связи с атомами кристаллической решетки железа, оказывая тем самым защитное действие в условиях высоких нагрузок. Установлено, что фосфорорганические эфиры с более высокой температурой разложения проявляют более выраженные противозадирные свойства, что косвенно подтверждает вышеописанный механизм модификации поверхностей.

Таким образом, было показано, что хлорфосфорорганические соединения, обладающие хорошими противозадирными свойствами, могут быть рекомендованы в качестве присадок при создании композиций смазочных материалов, применяющихся в высоконагруженных, но при этом низкоскоростных узлах трения, либо же в составе пакетов присадок совместно с противоизносными компонентами. Полученные в ИНХС РАН результаты были положены в основу создания промышленного способа получения противоизносной присадки для трансмиссионных масел „Хлорэф-40“ (дибутиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты).

**Таблица 1.** Противозадирные свойства некоторых присадок, содержащих фосфор, хлор и серу.

Присадка	Критическая нагрузка ( $P_k$ ), кгс
Без присадки	69
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	75
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{P}$	95
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PS}$	80
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	100
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)$	110
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	115
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	180
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	162
$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$	118

\* В качестве масла использовали очищенное нефтяное масло с кинематической вязкостью 20.8 сСт при 50°C; критическую нагрузку определяли на четырехшариковой машине трения; концентрация присадки во всех случаях составляла 6 ммоль/100 г масла

В лаборатории „Металлоорганического катализа“ ИНХС РАН был предложен простой способ получения разветвленных алкилфосфиновых кислот путем радикального присоединения фосфиновой кислоты к димерам  $\alpha$ -олефинов (рис. 2) [8]. Все полученные фосфиновые кислоты проявили противоизносные свойства, что выражалось практически в двукратном уменьшении диаметра пятна износа (при проведении испытаний на четырехшариковой машине трения). Установлено, что оптимальная концентрация присадки находится в диапазоне 0.1–0.2 мас.% при введении в состав полиальфаолефиновых масел.

#### Тиокарбаматы и тиофосфаты переходных металлов

В 60–70-е гг. в мире активно стали изучать различные комплексные соединения металлов с целью их использования в качестве антиокислительных присадок. Наибольшую эффективность проявили дитиокарбаматы и дитиофосфаты различных переходных металлов (цинк, медь, кадмий, олово и др.) (рис. 3). В это же время в ИНХС РАН были начаты детальные исследования широкой номенклатуры соединений данных классов.

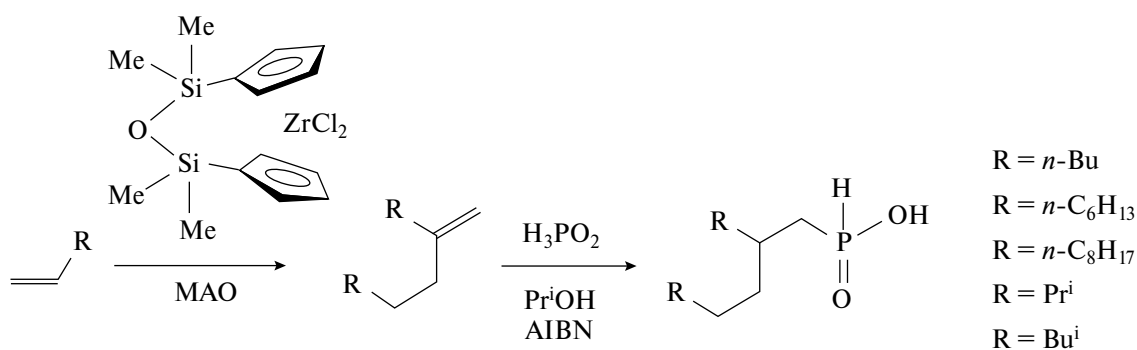


Рис. 2. Схема получения разветвленных алкилфосфиновых кислот [8].

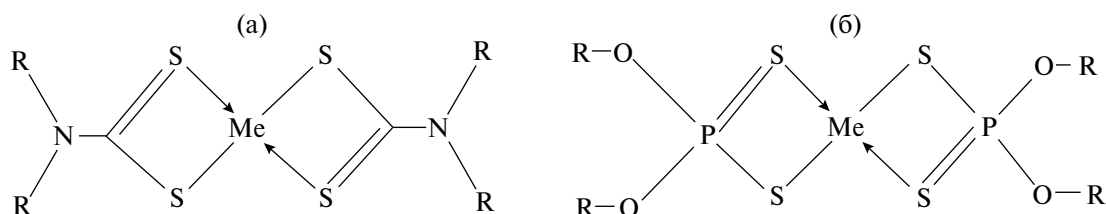


Рис. 3. Диалкилдитиокарбаматы (а) и диалкилдитиофосфаты (б) металлов.

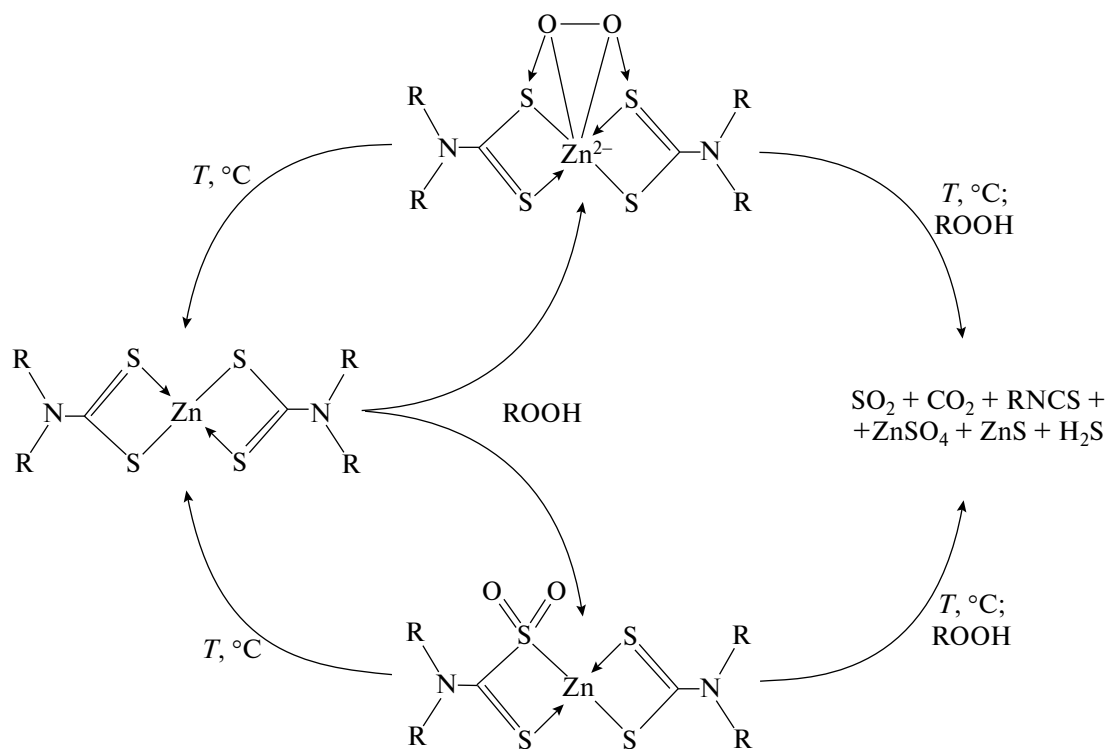
В работах [9–11] получены и изучены диалкилдитиокарбаматы металлов различного строения; при этом часть соединений были синтезированы впервые. Показано, что диалкилдитиокарбаматы металлов являются эффективными ингибиторами процесса окисления углеводородов в широком интервале температур (60–200°C) [12–16]. Сравнительное исследование антиокислительной активности дитиокарбаматов показало, что ингибирование окислительных процессов существенно зависит от природы металла, а также от длины и строения углеводородного радикала в лиганде (табл. 1). По длительности индукционного периода полученные дитиокарбаматы металлов можно расположить следующим образом:  $\text{Sb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$ . Природа дитиокарбамата металла оказывает влияние не только на длительность индукционного периода, но и на скорость накопления и распада гидропероксидов (табл. 2). В присутствии дитиокарбаматов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  в процессе окисления происходит заметное увеличение вязкости и затем осмоление реакционной массы, что обусловлено каталитической активностью данных соединений в процессах окислительной деструкции и дегидрирования с последующей полимеризацией и поликонденсацией продуктов окисления. Использование сурьмы нежелательно ввиду ее крайней токсичности. Таким образом, на основе полученных данных было рекомендовано для создания сма-

зочных композиций с улучшенными антиокислительными свойствами использовать диалкилдитиокарбаматы цинка.

В связи с тем, что в качестве перспективных антиокислительных присадок были выбраны диалкилдитиокарбаматы цинка, обладающие не только хорошими антиокислительными свойствами, но и наименьшей токсичностью, было проведено детальное исследование процесса окисления углеводородных сред, содержащих такие присадки, для установления механизма ингибирующего действия и природы образующихся промежуточных соединений [17]. Для этого были применены различные физико-химические методы анализа (ИК- и ПМР-спектromетрия, термический и элементный анализ). Было достоверно установлено, что в условиях высокотемпературного окисления углеводородов в присутствии диалкилдитиокарбамата цинка из него образуются два кислородсодержащих комплекса. На основании полученных данных была предложена схема антиокислительного действия дитиокарбаматов цинка в условиях высокотемпературного окисления, учитывающая как превращение исходного ингибитора и промежуточных соединений с гидропероксидами, так и их термическое превращение (рис. 4).

**Таблица 2.** Сравнение ингибирующего действия различных диалкилдитиокарбаматов металлов при окислении вазелинового масла при 170°C

Ингибитор	Индукционный период, мин	Максимальная скорость образования гидропероксидов, моль/л с	Максимальная концентрация гидропероксидов, моль/л
Без ингибитора	5	$3.7 \times 10^4$	0.23
Дибутилдитиокарбамат Zn	75	$3.8 \times 10^4$	0.21
Диизооктилдитиокарбамат Zn	120	$3.0 \times 10^4$	0.21
Диамилдитиокарбамат Ni	3	$2.0 \times 10^4$	0.10
Диамилдитиокарбамат Cd	43	$3.3 \times 10^4$	0.24
Диамилдитиокарбамат Cu	70	$7.9 \times 10^4$	0.11
Диамилдитиокарбамат Sb	180	$3.2 \times 10^4$	0.15

**Рис. 4.** Схема превращения диалкилдитиокарбамата цинка в ходе высокотемпературного окисления углеводородов.

Продолжением работ в области фосфорсодержащих присадок стали исследования по изучению антиокислительных свойств диалкилдитиофосфатов металлов [18–20]. Наилучшие ингибирующие свойства показали цинковые соли; именно поэтому в дальнейшем был изучен широкий спектр цинковых солей фосфор- и серосодержащих кислот (дитиофосфорных,

монотиофосфорных, фосфорных, дитиофосфиниевых, монотиофосфиниевых, фосфиниевых). Наиболее эффективными ингибиторами окисления оказались соли, содержащие группу  $=P(S)S-$ , а именно дитиофосфаты, дитиофосфонаты и дитиофосфинаты. Строение алкильных заместителей при этом практически не оказывает влияния на антиокислительную активность. Детально был

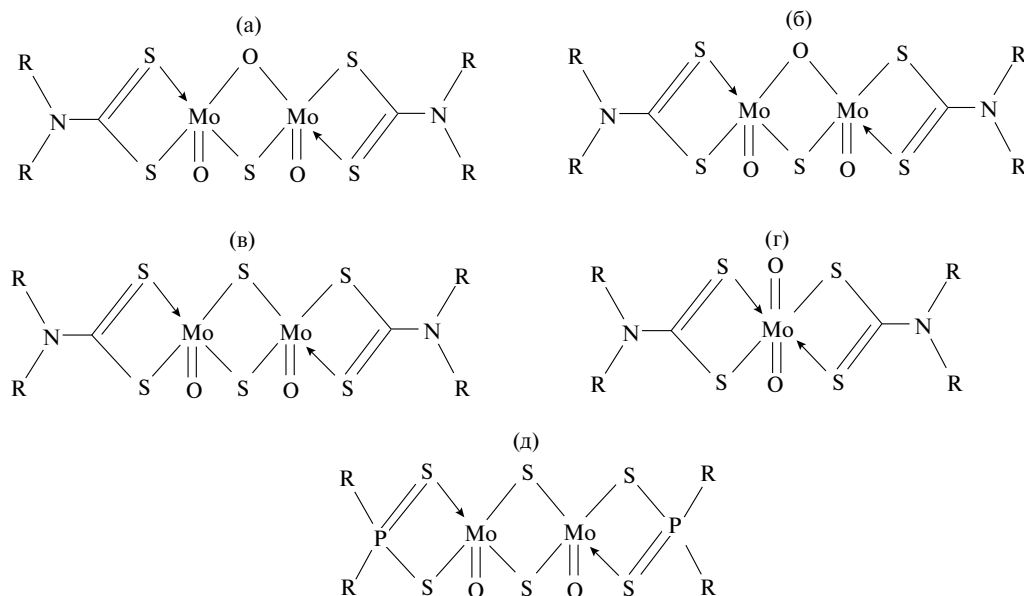
изучен также процесс взаимодействия диалкилдитиофосфатов цинка с органическими гидропероксидами. Показано, что при этом образуются цинковые соли диалкилдитиофосфорных кислот и диалкилмонотиофосфаты цинка [21–23]. Кроме того, изучены кинетические особенности термических превращений диалкилдитиофосфатов цинка [24]. Образующиеся при термическом разложении эфиры тиофосфорных кислот и диалкилсульфиды также обладают антиокислительными свойствами, чем и обусловлено ингибирование процесса окисления при высоких температурах эксплуатации смазочных материалов.

В целом диалкилдитиофосфаты цинка несколько уступают диалкилдитиокарбаматам цинка по ингибирующему действию в процессах окисления, но при этом проявляют лучшие трибологические свойства при введении в состав смазочных материалов.

**Присадки на основе молибденсодержащих комплексных соединений**

В середине 80-х гг. прошлого века в ИХХС РАН начато систематическое изучение соединений молибдена в качестве многофункциональных присадок к смазочным материалам [25].

Предложены подходы к синтезу и исследованы моно- и двухъядерные комплексы Mo(V) и Mo(VI) с диалкилдитиокарбамидными и диалкилдитиофосфатными лигандами (рис. 5) [26, 27]. Показано, что данные соединения обладают одновременно противоизносными и антиокислительными свойствами. Полученные комплексы молибдена являются эффективными модификаторами трения и в ряде случаев превосходят широко применяемую присадку ДФ-11 (диалкилдитиофосфат цинка); изучено влияние содержания кислорода в ядре комплекса и длины углеводородного радикала в структуре лиганда на функциональные свойства присадок. Увеличение числа атомов углерода в лиганде в два раза (с 4 до 8) приводит к снижению диаметра пятна износа смазочной композиции с такой присадкой более чем в пять раз, а критическая нагрузка при этом возрастает практически в два раза. Продемонстрировано сохранение трибологических свойств смазочной композиции при значительном тепловом воздействии в процессе проведения испытаний, что позволяет сделать вывод о стабильности молибденсодержащих присадок в процессе длительной эксплуатации. Особое внимание было уделено изучению кинетических особенностей окисления смазочных материалов в присутствии комплексных соеди-



**Рис. 5.** Функциональные присадки на основе комплексных соединений молибдена: а) ди-μ-оксосульфо-диоксо-диалкилдитиокарбамат димолибдена(V); б) ди-μ-оксосульфо-дисульфидо-диалкилдитиокарбамат димолибдена(V); в) ди-μ-сульфо-дисульфидо-диалкилдитиокарбамат димолибдена(V); г) диоксо-диалкилдитиокарбамат молибдена(VI); д) ди-μ-сульфодиоксо-диалкилдитиофосфат димолибдена(V).

нений молибдена. Показано, что замена атомов кислорода на серу в таких соединениях приводит к увеличению индукционного периода окисления, что соответствует более эффективному антиокислительному действию присадки. Для подтверждения ингибирующего действия присадок был детально исследован процесс разложения гидропероксидов при их присутствии в модельном масле и определены константы скорости разложения гидропероксида кумола в таких системах [28].

Методом вольтамперометрии на вращающемся платиновом дисковом электроде исследовано превращение различных окислителей в присутствии комплексов молибдена [29]. На примере моноядерного комплекса Mo(VI) показано его превращение в биядерную активную форму, которая, в свою очередь, катализирует распад гидропероксидов. Таким образом, биядерные комплексы являются более эффективными антиокислителями, и их использование в качестве многофункциональной присадки более предпочтительно.

Методом электронной микроскопии металлических поверхностей после трибоконтакта в присутствии масла, содержащего изучаемые присадки, были обнаружены поверхностные слои, состоящие из хемосорбированных дисульфида молибдена и серы, которые и способствуют снижению коэффициента трения. Было продемонстрировано, что такие слои прочно связаны с поверхностью металла и способны защищать его от износа даже при удалении смазочного материала (эффект „последствия“) [30].

Изучены трибологические свойства пластичных смазок при введении в их состав комплексов молибдена [31]. Серосодержащие соединения молибдена способны улучшать трибологические свойства смазок на основе полиароматических, полиолефиновых и дистиллятных нефтяных масел. При их введении в состав уреатных пластичных смазок на основе масел нефтяного происхождения (I группы), удается повысить противоизносные свойства смазочного материала более чем в два раза. При введении данных присадок в состав смазок, получаемых на основе синтетических базовых масел, противоизносные свойства менее выражены (снижение диаметра пятна износа составляет 20–30%).

### Наноразмерные присадки

В последние 30 лет в мире активно развивается направление в химии присадок, связанное с поиском новых высокоэффективных наноразмерных модификаторов трения [32]. Следуя мировым трендам, в ИНХС РАН был реализован ряд научных проектов, направленных на создание наноразмерных присадок на основе сульфидов различных металлов.

Наиболее изученной присадкой в процессах трения и износа является наноразмерный сульфид молибдена [33]. Было предложено два эффективных способа получения нано-MoS<sub>3</sub>: взаимодействие сероводорода с обратными микроэмульсиями молибденовой кислоты, стабилизированных катионными ПАВ [34–40] и термический сольволиз маслорастворимых четвертичных аммонийных солей тетратиомолибдата [41, 42]. Данные способы в зависимости от условий и природы исходных компонентов позволяют получать наноразмерные частицы от 4 до 100 нм. Трибологические исследования наноразмерного MoS<sub>3</sub> продемонстрировали высокую антифрикционную активность при введении в минеральные масла даже в сверхнизких концентрациях (200–500 ppm) [43, 44]. Введение нано-MoS<sub>3</sub> в минеральное масло Т-46 позволило увеличить осевую нагрузку без изменения коэффициента трения при проведении исследований на приборе SRV в 2.2 раза по сравнению с чистым маслом. Помимо трибологической активности для наноразмерного MoS<sub>3</sub> впервые установлено ингибирующее действие при окислительной деструкции углеводородных сред.

Помимо наноразмерных форм сульфидов молибдена большой интерес представляют и сульфиды других металлов, например вольфрама и рения [45–47].

В качестве прекурсоров для получения наноразмерного сульфида вольфрама были использованы различные аммонийные соли тетратиовольфраматов, в которых радикалами в составе аммонийной группы были C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>- и смешанный радикал C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>. Синтезированные тетратиовольфраматы при введении в смазочные материалы не проявляют значительной трибологической активности, что коррелирует с достаточно высокой термической стабильностью таких соединений (разложение протекает при температурах выше 150°C) и не позволяет

в условиях трения сформировать на поверхностях трибологически активные слои. Термический сольволиз тетраиовольфраматов позволяет получить трибологически активные формы наноразмерного сульфида вольфрама со средним размером частиц около 10 нм.

В работе [47] описан способ получения нано- $\text{Re}_2\text{S}_7$  (размер частиц в зависимости от условий получения варьировали в диапазоне 10–110 нм) термосольволизом прекурсора  $(\text{R}_4\text{N})\text{ReS}_4$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) и изучены противоизносные и антифрикционные свойства смазочных материалов при введении в их состав наночастиц сульфида рения. Стабильности наночастиц в неполярных органических средах достигали благодаря введению модификатора поверхности частиц, например алкенилсукцинимид. Противоизносное действие нано- $\text{Re}_2\text{S}_7$  проявляется уже при концентрациях около 0.2 мас.%; так, например, при введении в вазелиновое масло нано- $\text{Re}_2\text{S}_7$  при такой концентрации диаметр пятна износа уменьшается в 2.1 раза по сравнению с чистым маслом. Показано, что нано- $\text{WS}_3$  и нано- $\text{Re}_2\text{S}_7$  не проявляют антифрикционную активность, но при этом способствуют снижению износа металлических поверхностей.

Кроме того, сотрудниками Института были также получены наночастицы  $\text{TiO}_2$ , модифицированные ди(2-этилгексил)тиурамдисульфидом (ТДС) и тетра(2-этилгексил)тиофосфондисульфидом (ТФДС), и изучена их трибологическая активность при введении в вазелиновое масло [48, 49]. Показано, что для титансодержащих наночастиц, модифицированных ТДС и ТФДС, минимальное значение диаметра пятна износа достигалось при концентрации 0.1 и 0.2 мас.% соответственно, снижение которого в сравнении с чистым маслом составило 45 и 49%. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что противоизносные свойства вазелинового масла, содержащего нано- $\text{TiO}_2$  обеспечиваются за счет модификации поверхностей трения атомами титана в условиях трибоконтакта. Однако в целом было показано, что трибологические свойства наноразмерного оксида титана значительно уступают наноразмерным сульфидам металлов.

### Беззольные присадки

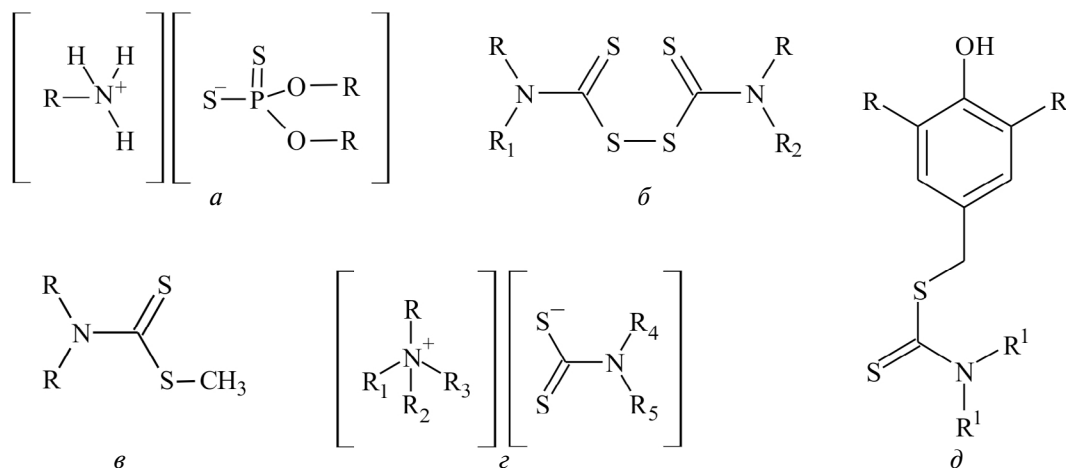
В 21 в. особое внимание стали уделять экологическим аспектам использования смазочных материалов. Повсеместное применение тради-

ционных присадок, содержащих в своем составе атомы металлов, серы и фосфора и доказавших свою эффективность, стало оказывать негативное влияние на работу катализаторов дожигания выхлопных газов за счет образования и накопления на поверхности нейтрализаторов сульфатной золы и продуктов разложения дитиофосфатов цинка [50]. По этим причинам возникла и стала активно развиваться химия беззольных присадок, что также нашло отражение в работах ИХХС РАН в период с 2010-х гг. по настоящее время.

В качестве антиокислительной присадки, проявляющей противоизносные свойства, было предложено использовать аммонийные соли диалкилдитиофосфорных кислот с различными алкильными группами (АДТФ, рис. 6а). Их получали практически количественно в две стадии: сначала проводили взаимодействие соответствующего спирта с пентасульфидом фосфора, а затем получаемую кислоту обрабатывали амином [51–53]. Антиокислительные свойства присадок оценивали по скорости накопления гидропероксидов в маслах, содержащих такие присадки. Было показано, что наилучшими свойствами обладают АДТФ, содержащие в своем составе 2-этилгексильный радикал, антиокислительная активность которых сопоставима с промышленной присадкой ДФ-11. Все синтезированные образцы АДТФ проявили противоизносную активность и антифрикционное действие, что выразилось в снижении коэффициента трения для композиций более чем в два раза по сравнению с чистым маслом. Для повышения эффективности присадок на основе АДТФ предложено использовать их совместно с тетраалкилтиурамдисульфидами, так как это позволяет дополнительно на 15–20% уменьшить коэффициент трения и повысить индукционный период окисления смазочных материалов, содержащих такие композиции (рис. 6б) [54].

Разработан оригинальный способ синтеза органических эфиров диалкилдитиокарбаминовых кислот, включающих алкильные группы  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$  нормального и изо-строения (рис. 6в), состоящий во взаимодействии исходных реагентов (сероуглерода, вторичного амина, гидроксида натрия и галогенпроизводного алкана) без выделения промежуточных продуктов под действием ультразвука, а также изучены особенности трибологического поведения синтетических масел, содержащих такие присадки [55]. Показано, что





**Рис. 6.** Беззольные присадки, полученные и исследованные в ИНХС РАН: а) аммонийные соли диалкилдитиофосфорных кислот; б) тетраалкилтиоуромдисульфиды; в) эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот; г) четвертичные аммонийные соли диалкилдитиокарбаминовых кислот; д) диалкилдитиопроизводные 2,6-диметилфенола.

эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот могут быть эффективными модификаторами трения, а оптимальная длина углеводородного радикала в структуре присадки составляет 3–4 атома углерода. Введение полученных присадок в масла различной природы в концентрации 0.5–1.0 мас.% приводит к снижению коэффициента трения на 20–30%, а также заметному снижению диаметра пятна износа (в ряде случаев до 60%). Удалось установить взаимосвязь между строением присадки и ее противозадирными свойствами, а именно было показано, что при введении присадок с углеводородными радикалами, имеющими изо-строение, всегда наблюдается увеличение несущей способности смазочного материала.

Предложен новый тип противоизносных присадок на основе четвертичных аммонийных солей диалкилдитиокарбаминовых кислот (рис. 6г), разработан простой и эффективный способ для их получения, который заключается в некаталитическом взаимодействии стехиометрических количеств соответствующего диамина, сероуглерода и тетраалкиламмонийхлорида в присутствии гидроксида натрия в одну стадию без промежуточного выделения полупродуктов [56]. Полученные таким образом четвертичные соли проявили исключительную противоизносную активность при введении в силиконовые масла [57]. Показано, что увеличение количества атомов углерода в алкильных группах в анионной части присадок приводит к усилению противоизносного действия силиконового смазочного материала, установлено влияние концентрации

присадок на трибологические свойства. Так, при оптимальном строении и содержании добавки в силиконовом масле (в работе использованы силиконовые масла ПМС-300 или 132-24) наблюдается снижение диаметра пятна износа более чем в два раза, что представляет перспективы для их практического использования.

В последнее время активно развивается направление по созданию многофункциональных присадок, имеющих в своем составе несколько функциональных групп, проявляющих различные свойства при введении в состав смазочного материала. Разработка и внедрение в практику таких присадок позволяет уменьшить общее содержание компонентов в смазочных композициях и снизить их себестоимость. В ИНХС РАН получены и изучены новые присадки на основе диалкилдитиопроизводных 2,6-диметилфенола (рис. 6д) [58]. Синтезированные присадки проявляют комплексное антиокислительное и противоизносное действие [59]. Показано, что введение таких присадок в масла позволяет значительно улучшить стабильность к окислению, что выражалось в увеличении индукционного периода окисления в жестких условиях (температура 180°C, скорости подачи кислорода 12.6 л/ч), который составлял более 100 мин при содержании присадки 0.005 мас.%, в то время как индукционный период того же масла, но без присадки, не превышал 20 мин. Изучение противоизносной активности синтезированных присадок в сравнении с промышленно значимой присадкой на основе диалкилдитиофосфата цинка показа-

ло сопоставимый уровень их противоизносного действия в режиме граничного трения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 90 лет проведения в ИНХС РАН исследований, направленных на поиск и изучение новых высокоэффективных функциональных присадок для смазочных материалов, было получено большое количество фундаментальных, оказавших влияние на развитие смазочного материаловедения и получивших внедрение в промышленное производство. Работы по исследованию в области хлорфосфорорганических присадок позволили создать промышленное производство присадки „Хлорэф-40“, которая была рекомендована для производства трансмиссионных масел, применяемых в автомобилях с гипоидными передачами.

Исследования в области беззольных присадок привели к созданию присадки на основе смеси аминной соли и амида диалкилдитиофосфорной кислоты, которая используется при производстве масел для высокофорсированных бензиновых двигателей и турбонаддувных дизелей.

Проводимые исследования характеризуются комплексным подходом и использованием арсенала современных физико-химических методов, что позволяет решать наиболее актуальные задачи современного смазочного материаловедения. Исследования в области химии присадок, начатые в ИНХС РАН академиком С.С. Наметкиным и его учеником профессором П.И. Саниным, продолжают активно развиваться. Сегодня в ИНХС РАН значительно расширена номенклатура изучаемых функциональных присадок, например предложены композиции антистатических присадок, комплексных топливных присадок, а также ведутся исследования по созданию эффективных вязкостных присадок для масел.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и О.П. Паренаго входят в состав редакционной коллегии журнала „Нефтехимия“,

у других авторов конфликт интересов, требующий раскрытия, отсутствует.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Лядов Антон Сергеевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

*Кочубеев Александр Александрович*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5760-8453>

*Бордубанова Елена Геннадиевна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7703-4036>

*Оганесова Эмма Юрьевна*, к.т.н., <https://orcid.org/0000-0001-6684-6576>

*Паренаго Олег Павлович*, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4869-4035>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanin P.I., Shepeleva E.S., Ulyanova A.V., Kleimenov B.V.* The effect of synthetic additives in lubricating oil on wear under friction // *Wear*. 1960. V. 3. № 3. P. 200–218. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(60\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90138-1)
2. *Санин П.И., Шепелева Е.С., Шер В.В.* Синтетические присадки типа эфиров дитиофосфорной кислоты // *Нефтехимия*. 1963. Т. 3. № 5. С. 781–791.
3. *Лозовой Ю.А., Шепелева Е.С., Санин П.И.* Синтез и свойства некоторых эфиров алкилфосфорных кислот // *Нефтехимия*. 1967. Т. 7. № 5. С. 794–799.
4. *Лозовой Ю.А., Шепелева Е.С., Шипилов Г.В., Санин П.И.* Исследование эфиров алкилфосфоновых кислот как присадок, понижающих износ при трении // *Нефтехимия*. 1972. Т. 12. № 6. С. 901–906.
5. *Санин П.И., Шепелева Е.С., Клейменов Б.В.* Некоторые данные об активности присадок, содержащих группу  $-CCl_3$  // *Химия и технология топлив и масел*. 1960. № 8. С. 24–28.
6. *Санин П.И., Ульянова А.В.* Химические превращения фосфорорганических соединений при повышенных температурах и механизм действия этих соединений на износ при трении // *Нефтехимия*. 1963. Т. 3. № 5. С. 775–780.
7. *Клейменов Б.В., Санин П.И., Олейник Д.М., Шишкина М.В.* Взаимодействие хлорфосфорорганических соединений с металлической поверхностью трения. Присадки к маслам. М.: Химия, 1966. С. 228–236.
8. *Nifant'ev I.E., Lyadov A.S., Tavtorkin A.N., Vinogradov A.A., Kochubeev A.A., Ivchenko P.V.* Branched alkylphosphinic acids demonstrate explicit anti-wear ef-

- fect // *Mendeleev Communications*. 2019. V. 29. № 5. P. 558–560.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.027>
9. *Шхиянц И.В., Шер В.В., Нечитайло Н.А., Санин П.И.* Диалкилдителиокарбаматы металлов как антиокислители углеводородов // *Нефтехимия*. 1969. Т. 9. № 4. С. 616–619.
  10. *Афанасова Г.И., Шхиянц И.В., Нечитайло Н.А., Шер В.В., Санин П.И.* Термическая устойчивость диалкилдителиокарбаматов металлов // *Нефтехимия*. 1971. Т. 11. № 6. С. 911–918.
  11. *Маркова Е.И., Шхиянц И.В., Шер В.В., Санин П.И.* Исследование антиокислителей типа диалкилдителиокарбаматов металлов методом ИК-спектроскопии // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 2. С. 294–299.
  12. *Шхиянц И.В., Дзюбина М.А., Воевода И.В., Шер В.В., Санин П.И.* Взаимодействие диалкилдителиокарбаматов металлов с гидроперекисью кумила и роль этой реакции в процессе окисления углеводородов // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 5. С. 749–754.
  13. *Шхиянц И.В., Дзюбина М.А., Шер В.В., Санин П.И.* Влияние диалкилдителиокарбаматов металлов на инициированное окисление этилбензола // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 4. С. 570–573.
  14. *Корневская Р.Г., Кузьмина Г.Н., Маркова Е.И., Санин П.И.* Ингибирующее действие диалкилдителиокарбаматов металлов в процессах окисления углеводородов // *Известия Болгарской АН*. 1986. Т. 26. № 5. С. 685.
  15. *Корневская Р.Г., Кузьмина Г.Н., Маркова Е.И., Санин П.И.* Кинетические закономерности взаимодействия диалкилдителиокарбаматов цинка с пероксидными радикалами и гидропероксидом кумила // *Нефтехимия*. 1982. Т. 22. № 4. С. 477–482.
  16. *Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Санин П.И., Паренаго О.П.* Кинетика высокотемпературного окисления углеводородов, ингибированного диалкилдителиокарбаматами металлов // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. № 5. С. 1246–1250.
  17. *Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Ильин К.В., Паренаго О.П.* О механизме ингибирования диалкилдителиокарбаматами цинка высокотемпературного окисления углеводородов // *Нефтехимия*. 1990. Т. 30. № 2. С. 244–251.
  18. *Кузьмина Г.Н., Шер В.В., Санин П.И.* Цинковые соли диалкилдителиофосфорных кислот как антиокислители углеводородов // *Нефтехимия*. 1965. Т. 5. № 3. С. 406–409.
  19. *Кузьмина Г.Н., Шер В.В., Санин П.И.* Цинковые соли некоторых фосфорорганических кислот и их влияние на окисление углеводородов // *Нефтехимия*. 1970. Т. 10. № 5. С. 723–729.
  20. *Шер В.В., Мелентьева Н.В., Маркова Е.И., Ханакова Л.Г., Санин П.И.* К вопросу о механизме действия антиокислителей типа производных диалкилдителиофосфорных кислот // *Нефтехимия*. 1971. Т. 11. № 3. С. 455–464.
  21. *Шер В.В., Маркова Е.И., Ханакова Л.Г., Кузьмина Г.Н., Санин П.И.* Взаимодействие диалкилдителиофосфатов цинка с гидроперекисями // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 6. С. 876–884.
  22. *Шхиянц И.В., Воевода Н.В., Комиссарова И.И., Чернявская Л.Ф., Шер В.В., Санин П.И.* О реакции взаимодействия антиокислителя ди-*n*-бутилдителиофосфата цинка с гидроперекисью кумила // *Нефтехимия*. 1974. Т. 14. № 2. С. 312–316.
  23. *Шер В.В., Богомолова Л.К., Маркова Е.И., Кузьмина Г.Н., Санин П.И.* Инициированное окисление этилбензола в присутствии антиокислителей типа диалкилдителиофосфатов цинка // *Нефтехимия*. 1981. Т. 21. № 3. С. 424–430.
  24. *Кузьмина Г.Н., Нечитайло Н.А., Шер В.В., Санин П.И.* Исследование термических превращений цинковых солей некоторых фосфорорганических кислот // *Нефтехимия*. 1971. Т. 11. № 3. С. 465–469.
  25. *Санин П.И., Кузьмина Г.Н., Займовская Т.А.* Комплексные соединения молибдена как присадки к смазочным маслам // *Химия и технология топлив и масел*. 1984. № 4. С. 38.
  26. *Санин П.И., Кузьмина Г.Н., Лозовой Ю.А., Займовская Т.А.* Комплексы молибдена – синтетические присадки к смазочным маслам // *Нефтехимия*. 1986. Т. 26. № 6. С. 823–827.
  27. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Паренаго О.П.* Новый комплекс молибдена с диизооктилдителиокарбаминавыми лигандами // *Известия АН СССР. Сер. Хим*. 1991. № 9. С. 2151–2153.
  28. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Санин П.И., Паренаго О.П.* Исследование антиокислительной эффективности дителиокарбаматов молибдена кинетическим методом // *Нефтехимия*. 1991. Т. 31. № 4. С. 521–527.
  29. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П., Ниязымбетов М.Е.* Электрохимические свойства дителиокарбаматов молибдена – антиокислителей углеводородов // *Нефтехимия*. 1992. Т. 32. № 1. С. 25–28.
  30. *Parenago O.P., Lozovoi Yu.A., Zaimovskaya T.A., Kuz'mina G.N.* Chemical modification of the friction surfaces and its evaluation based on the carryover effect measurements // *Tribology International*. 2000. V. 33. P. 689–695.  
[https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00101-8)
  31. *Zaimovskaya T.A., Bordubanov E.G., Lyadov A.S., Parenago O.P.* Tribological properties of plastic lubricants infused with molybdenum-containing additives // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. V. 52. № 4. P. 369–376.  
<https://doi.org/10.1007/s10553-016-0717-y>

32. *Oganesova E.Yu., Lyadov A.S., Parenago O.P.* Nanosized additives to lubricating materials // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 10. P. 1559–1573. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100014>
33. *Parenago O.P., Bakunin V.N., Kuz'mina G.N., Suslov A.Yu., Vedeneeva L.M.* Molybdenum sulfide nanoparticles as new-type additives to hydrocarbon lubricants // Doklady Chemistry. 2002. V. 383. P. 86–88. <https://doi.org/10.1023/A:1014791509751>
34. *Суслов А.Ю., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Веденева Л.М., Паренаго О.П.* Синтез и трибологические свойства наночастиц трисульфида молибдена – представителя нового класса модификаторов трения // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 214–218.
35. *Bakunin V.N., Suslov A.Y., Kuz'mina G.N., Vedeneeva L.M., Parenago O.P., Migdal S.A., Stott P.E.* Surface-capped molybdenum sulphide nanoparticles – a novel type of lubricant additive // Lubrication Science. 2004. V. 16. № 3. P. 207–214. <https://doi.org/10.1002/ls.3010160302>
36. *Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Parenago O.P., Topchiev A.V.* Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components – a review // J. of Nanoparticle Research. 2004. V. 6. P. 273–284. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034720.79452.e3>
37. *Суслов А.Ю., Бондаренко Г.Н., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П.* О строении поверхностно-модифицированных трибоактивных наночастиц трисульфида молибдена // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 1. С. 21–24.
38. *Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Parenago O.P.* Recent achievements in the synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components // Lubrication Science. 2005. V. 17. № 2. P. 127–145. <https://doi.org/10.1002/ls.3010170202>
39. *Bakunin V.N., Kuzmina G.N., Kasrai M., Parenago O.P., Bancroft G.M.* Tribological behavior and tribofilm composition in lubricated systems containing surface-capped molybdenum sulfide nanoparticles // Tribology Letters. 2006. V. 22. № 3. P. 289–296. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9095-7>
40. *Bakunin V.N., Kasrai M., Kuzmina G.N., Bancroft G.M., Parenago O.P.* Influence of temperature and ZDDP concentration on tribochemistry of surface-capped molybdenum sulfide nanoparticles studied by XANES spectroscopy // Tribology Letters. 2007. V. 26. № 1. P. 33–43. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9180-y>
41. *Terekhin D.V., Basharina K.Yu., Bordubanova E.G., Khodzhaeva V.L., Kuz'mina G.N., Parenago O.P.* Synthesis and physicochemical properties of tetraalkylammonium thiomolybdates as precursors of triboactive molybdenum sulfides // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 158–161. <https://doi.org/10.1134/S0965544109020108>
42. *Basharina K.Yu., Terekhin D.V., Kuz'mina G.N., Bordubanova E.G., Ezhov A.A., Parenago O.P.* Tribological properties of bis(tetraalkylammonium) tetrathiomolybdates as precursors of molybdenum sulfide nanoparticles // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 339–342. <https://doi.org/10.1134/S0965544109040148>
43. *Parenago O.P., Kuzmina G.N., Terekhin V.D., Basharina K.Y.* Antifriction and antiwear properties of molybdenum sulfides nanosized particles synthesized using nitrogen containing ionic liquids // Scientific Problems of Machines Operation and Maintenance. 2010. V. 45. P. 7–14.
44. *Parenago O.P., Kuz'mina G.N.* Formation and properties of the triboactive nanoparticles of molybdenum sulfides // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. P. 319–324. <https://doi.org/10.1134/S0965544110040109>
45. *Лядов А.С., Максимова Ю.М., Павелко Г.Ф., Кириллов В.В.* Улучшение трибологических свойств уреатных пластичных смазок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 8. С. 8–12.
46. *Oganesova E.Yu., Zaimovskaya T.A., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Litmanovich E.A., Parenago O.P.* Synthesis of tungsten sulfide nanoparticles and their tribological properties as additives for lubricating oils // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 5–6. P. 312–316. <https://doi.org/10.1134/S1995078016030137>
47. *Oganesova E.Yu., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Parenago O.P.* Synthesis and tribological behavior of metal sulfide nanoparticles produced by thermosolvolytic sulfur-containing precursors // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 9. P. 1028–1036. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090160>
48. *Oganesova E.Yu., Kuz'mina G.N., Bordubanova E.G., Khodzhaeva V.L., Ezhov A.A., Ivanov V.K., Parenago O.P.* Comparison of antiwear properties of titanium-containing compounds // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. P. 204–207. <https://doi.org/10.1134/S0965544112030085>
49. *Zaimovskaya T.A., Oganesova E.Yu., Kuzmina G.N., Ezhov A.A., Ivanov V.K., Parenago O.P.* Titanium-containing compounds as efficient triboadditives to oils // J. of Friction and Wear. 2013. V. 34. P. 487–493. <https://doi.org/10.3103/S1068366613060135>
50. *Parenago O.P., Oganesova E.Yu., Lyadov A.S., Sharaeva A.A.* Synthesis of environmentally safe antiwear additives to lubricating materials: state

- of the art and prospects // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 11. P. 1629–1637.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427220110014>
51. Золотов В.А., Паренаго О.П., Бартко Р.В., Кузьмина Г.Н., Золотов А.В. Новая полифункциональная композиция присадок на основе гетероорганических соединений к маслам с улучшенными экологическими характеристиками // *Трение и смазка в машинах и механизмах.* 2011. № 3. С. 16–20.
52. Золотов В.А., Паренаго О.П., Бартко Р.В., Кузьмина Г.Н., Золотов А.В. Полифункциональная присадка к моторным маслам // Патент РФ № 2442820. Опубликовано: 20.02.2012. Бюл. № 5.
53. Zolotov A.V., Kuz'mina G.N., Zolotov V.A., Bartko R.V., Sipatrov A.G., Parenago O.P. A composition of organic hetero compounds as an antioxidant and antiwear additive for mineral lubricating oils // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. P. 262–266.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544113040142>
54. Zolotov A.V., Sipatrov A.G., Bartko R.V., Zolotov V.A., Kuz'mina G.N., Parenago O.P., Ivanov V.K. Synergism of composition of nitrogen- and sulfur-containing compounds as a tribological active additive to lubricants // *J. of Friction and Wear.* 2013. V. 34. P. 385–390.  
<https://doi.org/10.3103/S1068366613050139>
55. Oganosova E.Y., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Parenago O.P. Tribological performance of dialkyldithiocarbamic acid methyl esters in lubricating compositions // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. P. 672–676.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544122040132>
56. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Шараева А.А. Способ получения противоизносной присадки для силиконовых смазочных // Патент РФ № 2787372. Опубликовано: 09.01.2023. Бюл. № 1.
57. Lyadov A.S., Oganosova E.Yu., Kochubeev A.A., Parenago O.P. New type of antiwear additives based on quaternary ammonium salts of dialkyldithiocarbamic acids for silicone lubricants // *J. of Friction and Wear.* 2023. V. 44. P. 10–12.  
<https://doi.org/10.3103/S1068366623010075>
58. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Паренаго О.П. Способ получения многофункциональной присадки для смазочного материала // Патент РФ № 2813196 С1. Опубликовано: 07.02.2024. Бюл. № 4.
59. Bordubanova E.G., Oganosova E.Yu., Lyadov A.S., Parenago O.P. New polyfunctional lubricating oil additive based on a sulfur-containing derivative of 2,6-dimethylphenol // *Doklady Chemistry.* 2023. V. 512. Part 2. P. 267–271.  
<https://doi.org/10.1134/S0012500823600761>