

УДК 66.088+621.892.8

В. В. Терентьев¹, О. Б. Аكوпова², И. К. Наумова¹, В. А. Титов³

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОМЕЗОГЕННЫХ ДИСКОТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

¹Ивановская государственная сельскохозяйственная академия,
ул. Советская, д. 45, 153012 Иваново, Россия. E-mail: vladim-terent@yandex.ru
E-mail: irinauma@mail.ru

²Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: ob_akopova@mail.ru

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия

Представлены результаты экспериментальных исследований по определению физико-химических характеристик металло-мезогенов – карбоксилатов меди после их плазмохимической обработки в плазме тлеющего разряда воздуха. После такой обработки отмечено более интенсивное изменение характеристик ИК-спектров в области 1400–1600 см⁻¹, характерной для кислородсодержащих групп. По данным поляризационной оптической микроскопии наблюдается снижение интервала существования колончатой мезофазы для миристана – на 17 °С, для стеарата – на 11 °С и всего на 5 °С для бегената меди, что объясняется существенным экранированием поверхности карбоксилата при увеличении длины углеводородной цепи. В целом плазмохимическая обработка карбоксилатов меди не привела к потере ими жидкокристаллических свойств. Наиболее устойчивым к подобным воздействиям оказался бегенат меди, практически не изменивший своих термических и мезоморфных свойств. Плазмохимическая обработка карбоксилатов меди оказала положительный эффект на трибологические (антифрикционные и противоизносные) свойства смазок с добавками таких металломезогенов. Отмечено снижение коэффициента трения в 1,5–1,9 раза, а износа образцов в 1,14–2,0 раза. Лучшие трибологические показатели наблюдаются для смазок с добавкой бегената меди, предварительно обработанного плазмой. Представленные исследования позволяют в дальнейшем рекомендовать плазмохимическую обработку в плазме тлеющего разряда воздуха для улучшения трибологических характеристик металло-мезогенных присадок – карбоксилатов меди.

Ключевые слова: карбоксилаты меди, низкотемпературная плазма, плазмохимическое модифицирование, смазка, жидкие кристаллы, мезофаза, спектральный анализ.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.1.61

V. V. Terentyev¹, O. B. Akopova², I. K. Naumova¹, V. A. Titov³

INFLUENCE OF PLASMA CHEMICAL TREATMENT OF METALLO-MESOGENIC DISCOTIC COMPOUNDS ON THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

¹Ivanovo State Agricultural Academy, 45 Soviet St., Ivanovo, 153012, Russia

E-mail: vladim-terent@yandex.ru, E-mail: irinauma@mail.ru

²Ivanovo State University, 39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: ob_akopova@mail.ru

³G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,

1 Academic St., Ivanovo, 153045, Russia

The results of experimental studies of physico-chemical characteristics of metallo-mesogens – copper carboxylates after plasma chemical treatment in the glow discharge plasma of air are presented. After such treatment, the more intense change in the characteristics of the IR spectra was noted in the region of 1400–1600 cm⁻¹, which is characteristic of oxygen-containing groups. According to polarizing optical microscopy, the decrease in the interval of the columnar mesophase existence is observed for myristate by 17 °C, for stearate – by 11 °C, and for copper behenate – only by 5 °C. This decrease can be explained by a significant screening of carboxylate surface at increasing of the hydrocarbon chain length. On the whole, the plasma-chemical treatment of copper carboxylates did not result to loss of liquid-crystalline properties. The most resistant to such effects was copper behenate, which preserved its thermal and mesomorphic properties practically without changing. The plasma-chemical treatment of copper carboxylates showed a positive effect on tribological (antifriction and anti-wear) properties of lubricants on addition of such metallomesogens to them. It was noted that the friction coefficient was decreased by 1.5–1.9 times and wear of samples was reduced by 1.14–2.0 times. The best tribological performance was observed for lubricants with the addition of plasma pretreated copper behenate. The presented studies make it possible to recommend plasma-chemical treatment in the glow discharge plasma of air to improve tribological characteristics of metal-mesogenic copper carboxylate additives.

Key words: copper carboxylates, cold plasma, plasma chemical modification, lubrication, liquid crystals, mesophase, spectral analysis.

Введение

Поиск и совершенствование инновационных интеллектуальных наноматериалов, позволяющих по-новому решать возникающие практические задачи в различных областях науки и техники, являются актуальными. В современных условиях все более широкое применение в качестве наноматериалов находят различные органические и неорганические жидкие кристаллы.

Одним из путей практического применения в области машиностроения является использование жидких кристаллов в качестве трибоактивных присадок к жидким и пластичным смазочным материалам [1, 2]. Эффективность применения дискотических металломезогенов – карбоксилатов меди в качестве компонентов, улучшающих трибологические характеристики пластичных смазочных материалов, подтверждается ранее проведенными исследованиями [3–10]. Дальнейшее продолжение и углубление

исследований в области изучения характеристик данного класса материалов представляется достаточно перспективным.

Исследования показывают, что различные внешние энергетические воздействия влияют на основные характеристики карбоксилатов меди. Результаты, представленные в работе [11], свидетельствуют о трансформации ряда диэлектрических характеристик данных материалов в смазках при температурных изменениях.

Во многом характеристики смазочных материалов определяются их реологией. Основная задача в области реологии различных материалов состоит в том, чтобы понять, как макроскопические свойства сложных материалов возникают из микроскопических взаимодействий [12].

Одним из способов энергетического воздействия на материалы, способствующего целенаправленному изменению их характеристик, является обработка материалов плазмой.

Для модифицирования полимерных материалов и придания им необходимых технологических характеристик применяют низкотемпературную плазму. Применение низкотемпературной плазмы тлеющего разряда для улучшения триботехнических характеристик полимеров в последнее время вызывает большой интерес у исследователей. Преимуществом плазмохимического способа модификации по сравнению с другими является возможность обработки очень тонких слоев поверхности полимера без изменения его объемных свойств, что позволяет сохранить прочностные свойства материала [13]. Как показали проведенные исследования, применение плазмы тлеющего разряда способствует улучшению характеристик как полимерных триботехнических материалов, так и графитсодержащих смазочных материалов [14–17]. Так, в полимерных материалах в условиях тлеющего разряда (при пониженном давлении) энергия активных частиц (электроны, ионы и т.д.), а также кванты ультрафиолетового излучения расходуются на нагрев поверхностей, контактирующих с плазмой, и на различные химические взаимодействия. Воздействие активных частиц и квантов ультрафиолетового излучения на контактирующую с плазмой поверхность может привести к образованию

активных поверхностных состояний, способных к дальнейшим химическим преобразованиям [18].

Для нас представляло интерес провести подобные исследования, используя плазмохимическую обработку жидкокристаллических материалов – карбоксилатов меди, выяснить, какие изменения произойдут с триботехническими характеристиками таких присадок.

Здесь представлены результаты исследований длинноцепочечных карбоксилатов меди одного гомологического ряда до и после их плазмохимической обработки в плазме тлеющего разряда воздуха.

Эксперимент

Проведены исследования трех карбоксилатов меди одного гомологического ряда: миристата, стеарата и бегената меди. Синтез соединений осуществлялся по методикам, изложенным в [9].

На рисунке 1 приведены молекулярные модели испытываемых карбоксилатов меди, которые были построены и оптимизированы с помощью программы *HyperChem* методом молекулярной механики. На моделях видно, что молекулы содержат компактный полярный центр и протяженную гидрофобную периферию.

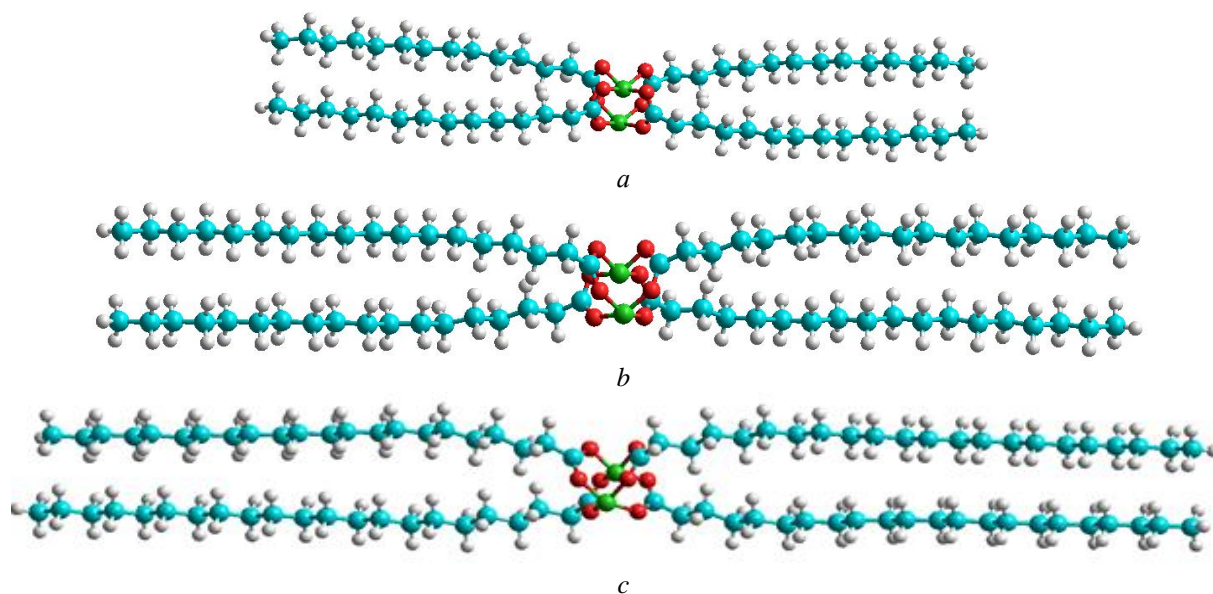


Рис. 1. Строение молекул карбоксилатов меди: *a* – миристат меди, $E_{opt.} = 228,45$ ккал / моль; *b* – стеарат меди, $E_{opt.} = 242,86$ ккал / моль; *c* – бегенат меди, $E_{opt.} = 257,31$ ккал / моль

Fig. 1. Molecular structure of copper carboxylates: *a* – copper myristate, $E_{opt.} = 228,45$ kcal / mol; *b* – copper stearate, $E_{opt.} = 242,86$ kcal / mol; *c* – copper behenate, $E_{opt.} = 257,31$ kcal / mol

Для плазмохимической обработки объектов-карбоксилатов меди применялась установка УПМ-400 (рис. 2). Порошки обрабатывали в плазме тлеющего разряда в воздухе при пониженном давлении. Плазмохимическая обработка осуществлялась путем откачки воздуха в цилиндрической вакуумной камере установки, представленной на рис. 2. Воздух откачивали форвакуумным насосом до давления 10 Па. После откачки с помощью пневмоклапана 4 устанавливали поток воздуха через камеру при необходимом давлении и зажигали разряд. Для возбуждения разряда использовали четыре пары цилиндрических электродов 3, размещенных по

периметру вакуумной камеры 1, параллельно ее оси, как показано на рис. 2. Электроды были соединены с высоковольтным источником питания (частота 50 Гц, максимальное выходное напряжение 5 кВ). Порошки для обработки предварительно распределяли тонким слоем (0,5 мм) в чашках Петри 6, которые размещали на держателе 5, расположенном в вакуумной камере 1 вблизи ее оси. Обработку в плазме осуществляли при давлении воздуха 50 Па и токе разряда 500 мА. Время обработки составляло 5 мин. После этого установку выключали, производили разгерметизацию камеры и доставали обработанный материал.

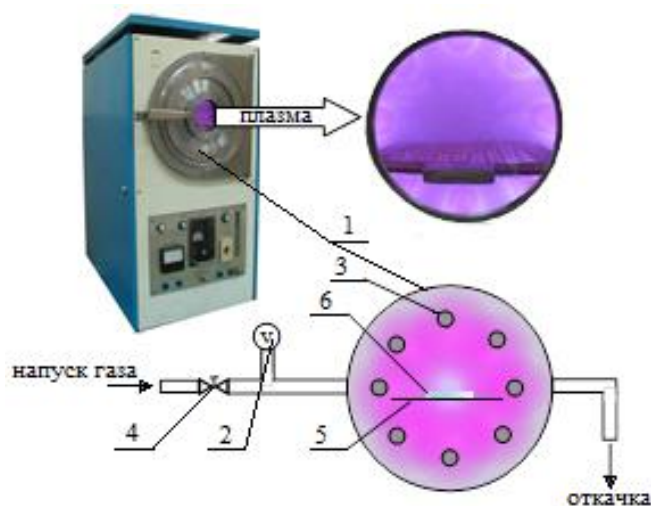


Рис. 2. Принципиальная схема установки для плазмохимической обработки:

1 – цилиндрическая вакуумная камера, 2 – вакуумметр, 3 – электроды цилиндрические, 4 – пневмоклапан, 5 – держатель, 6 – чашка Петри с обрабатываемым материалом

Fig. 2. Schematic diagram of the installation for plasma-chemical treatment:

1 – cylindrical vacuum chamber, 2 – vacuum gauge, 3 – cylindrical electrodes, 4 – pneumatic valve, 5 – holder, 6 – Petri dish with processed material

Измерение ИК-спектров проводилось на инфракрасном Фурье-спектрометре *Vertex 80v*, Германия, спектральный диапазон от 350 до 8000 см^{-1} .

Фотографии поверхности и элементный состав порошков до и после обработки были получены на сканирующем электронном микроскопе (*TESCAN VEGA 3 SBH*, Чешская Республика), оснащенный приставкой для регистрации рентгеновских энергодисперсионных спектров (*Oxford Instruments*, Великобритания).

Температуры фазовых переходов и текстуры образцов сняты с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного термостолком оригинальной конструкции и фотоаппаратом «*CANON PowerShot A490*». Точность поддержания температуры ± 1 градус.

Для оценки технологического эффекта влияния плазмообработки на исследуемые соединения были проведены сравнительные триботехнические испытания. Исследуемые соеди-

нения добавлялись в медицинский вазелин в концентрации 5 мас. %. Медицинский вазелин был выбран в качестве основы вследствие более высокой степени очистки по сравнению с техническим. Смазочные композиции были приготовлены посредством механического смешивания при температуре 60 °С. Триботехнические испытания проводились с помощью машины трения СМТ-1 по схеме «вращающийся ролик–неподвижный шар». Для реализации режима граничного трения нагрузка на образцы составляла 20 Н. Скорость скольжения состав-

ляла 1 м/с. В результате триботехнических исследований были определены коэффициенты трения испытуемых образцов, а также пятно износа на шаре соответственно для каждого образца.

Результаты и обсуждение

Результаты данных ИК-спектров порошков до и после плазмохимической обработки представлены на рис. 3.

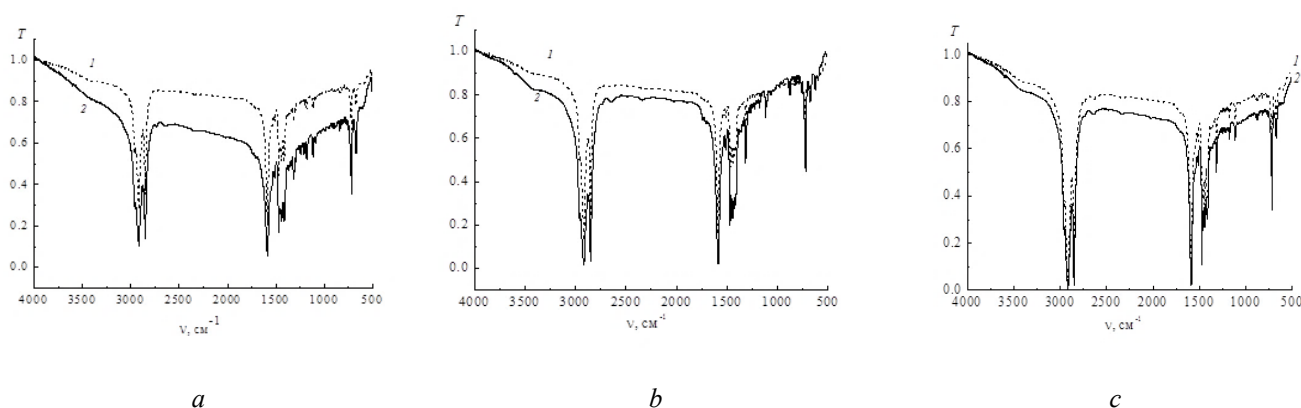


Рис. 3. ИК-спектры карбоксилатов меди: 1 – исходный образец (пунктир), 2 – образец после плазмообработки (сплошная кривая), а – миристат меди, б – стеарат меди, с – бегенат меди

Fig. 3. IR spectra of copper carboxylates: 1 – virgin sample (dotted line), 2 – sample after plasma treatment (solid line), a – copper myristate, b – copper stearate, c – copper behenate

Сравнительный анализ ИК-спектров показывает, что обработка исследованных веществ в плазме тлеющего разряда воздуха приводит к некоторым изменениям их свойств. Так, интенсивность пропускания у всех образцов после обработки плазмой снижается. При этом можно отметить уменьшение разницы в интенсивности полос преимущественно в высокочастотной области, характерной для метильных групп CH_3 (2959–2980 cm^{-1}) в спектрах обработанных (рис. 3, 2) и необработанных (рис. 3, 1) материалов. Особенно ярко это проявляется у бегената меди. Результаты ИК-спектроскопии показывают также, что более интенсивные изменения после плазмохимической обработки наблюдаются в области валентных колебаний в интервале 1400–1600 cm^{-1} , характерных для карбоксилатных групп. Очевидно, что влияние

потока плазмы на порошки карбоксилатов приводит к ослаблению электронных связей С–О (энергия связи 344 кДж/моль) и Cu–O (энергия связи порядка 130–135 кДж/моль для карбоксилатов меди с бензойной кислотой по данным [19]) в координационном узле молекулы. При этом по причине более высокой энергии связей С–Н (ковалентная связь, энергия связи 413 кДж/моль) и $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ (энергия связи 360 кДж/моль) существенных изменений в периферийной части молекулы после обработки не происходит. Также наблюдаем и слабое воздействие потока ионизированных частиц плазмы на связь С=O (энергия связи 708 кДж/моль). Меньшую интенсивность влияния плазмы на бегенат меди по сравнению со стеаратом и миристатом мы связываем с его более высокой молекулярной массой.

Таким образом, бидентатная координация карбоксилатных комплексов, которая характеризуется присутствием в ИК-спектре полос валентных колебаний $\nu_{as}(\text{COO})$ и $\nu_s(\text{COO})$ около 1600 см^{-1} и выше и вблизи 1320 см^{-1} , соответственно [10] после плазмохимической обработки сохраняется для всех исследованных материалов, т. е. сохраняется структура координационного узла и не нарушается общая молекулярная структура карбоксилата меди в объеме образца.

Для объяснения эффекта плазмохимической обработки на исследованные материалы был применен также метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Результаты исследований представлены на рис. 4.

Как следует из представленных данных, в результате плазмохимической обработки образцов бегената меди элементный состав его практически не изменился (рис. 4, *c, f*). Однако для миристата и

стеарата меди наблюдается снижение количества кислорода в составе образцов. Для миристата количество кислорода сократилось на 1,12 % (рис. 4, *a, d*), а для стеарата – на 2,87 % (рис. 4, *b, e*). При этом наблюдается некоторое увеличение процентного содержания меди. Для миристата оно составило 1,35 %, для стеарата меди – 2,46 % (рис. 4, *d–f*). При этом для всех соединений практически не наблюдается изменений процентного содержания углерода, что может свидетельствовать о том, что поток плазмы не затрагивает углеродноводородный скелет молекулы.

Таким образом, изменение процентного содержания кислорода и меди в обработанных образцах, очевидно, связано с воздействием плазмы на центральный фрагмент молекулы и ослаблением связей C–O, Cu–O, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии (рис. 3).

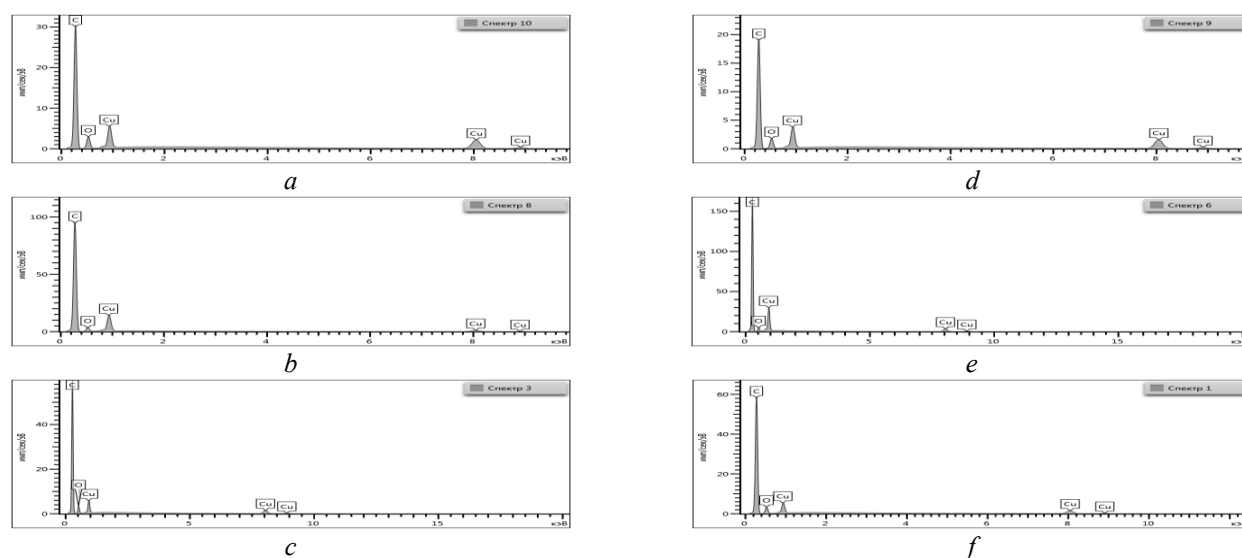


Рис. 4. Результаты рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии образцов миристата (*a, d*), стеарата (*b, e*) и бегената (*c, f*) меди до (слева) и после (справа) плазменной обработки:

a – C = 70,86 вес. %; O = 14,53 вес. %; Cu = 14,6 вес. %; *b* – C = 84,39 вес. %; O = 10,98 вес. %; Cu = 4,64 вес. %; *c* – C = 78,66 вес. %; O = 13,86 вес. %; Cu = 7,48 вес. %; *d* – C = 70,65 вес. %; O = 13,41 вес. %; Cu = 15,95 вес. %; *e* – C = 84,78 вес. %; O = 8,11 вес. %; Cu = 7,1 вес. %; *f* – C = 78,65 вес. %; O = 13,76 вес. %; Cu = 7,58 вес. %

Fig. 4. Results of X-ray energy dispersive spectroscopy of copper myristate (*a, d*), stearate (*b, e*) and behenate (*c, f*) samples before (left) and after (right) plasma treatment:

a – C = 70,86 wt. %; O = 14,53 wt. %; Cu = 14,6 wt. %; *b* – C = 84,39 wt. %; O = 10,98 wt. %; Cu = 4,64 wt. %; *c* – C = 78,66 wt. %; O = 13,86 wt. %; Cu = 7,48 wt. %; *d* – C = 70,65 wt. %; O = 13,41 wt. %; Cu = 15,95 wt. %; *e* – C = 84,78 wt. %; O = 8,11 wt. %; Cu = 7,1 wt. %; *f* – C = 78,65 wt. %; O = 13,76 wt. %; Cu = 7,58 wt. %

Термополяризационные исследования обработанных и необработанных плазмой образцов карбоксилатов меди (например, миристана меди – рис. 5, *a*, *b*) тоже свидетельствуют в пользу сохранности общей структуры молекулы, так как текстуры, полученные от таких образцов, идентичны, надмолекулярное колончатое упорядочение мезофазы сохраняется. Несмотря на то что интер-

вал существования мезофазы миристана меди уменьшился на 17 °С, текстура образца сохранила такую же (цветочную) доменную структуру, характерную для дискотических мезогенов с колончатым упорядочением (рис. 5, *a*, *b*). То же самое наблюдается и для образцов стеарата и бегената меди.

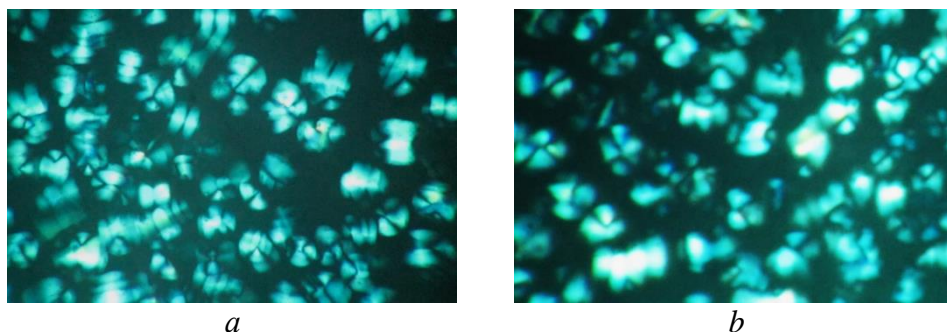


Рис. 5. Текстуры образцов миристана меди, полученные методом поляризационной оптической микроскопии, в цикле охлаждения, $T = 155\text{ °C}$ (*a*), $T = 147\text{ °C}$ (*b*), николи скрещены, увеличение $\times 200$: *a* – до обработки плазмой, *b* – после обработки

Fig. 5. Textures of copper myristate samples obtained by polarizing optical microscopy in a cooling cycle, $T = 155\text{ °C}$ (*a*), $T = 147\text{ °C}$ (*b*), nicoli crossed, $\times 200$ magnification: *a* – before plasma treatment, *b* – after treatment

Заметны лишь небольшие изменения в температурах фазовых переходов (табл.) при их нагреве и охлаждении. У всех образцов после обработки плазмой сужается температурный интервал ее существования (табл., колонка 4). Термостабильность ее также снижается, более высокую термостабильность проявляет бегенат меди.

Таким образом, энергетическое воздействие

потока плазмы в виде высокоионизированных частиц на образцы карбоксилатов приводит к наибольшему уменьшению интервала существования мезофазы у миристана меди. По мере увеличения длины молекулы и, соответственно, молекулярной массы от миристана к бегенату меди, разница в температурных интервалах существования мезофазы снижается (табл., колонка 5).

Таблица. Температуры (°C) фазовых переходов миристана меди (ММ), стеарата меди (СМ) и бегената меди (БМ) до (1) и после (2) обработки плазмой

Table. Phase transition temperatures (°C) of copper myristate (MM), copper stearate (SM) and copper behenate (BM) before (1) and after (2) plasma treatment

Соединение	Нагрев	Охлаждение	ΔT	$\Delta T_1 - \Delta T_2$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
ММ-1	Cr 115 Col 240 Iso	Iso 235 Col 100 Cr	125	17
ММ-2	Cr 120 Col 228 Iso	Iso 223 Col 100 Cr	108	
СМ-1	Cr 115 Col 230 Iso	Iso 218 Col 95 Cr	115	11
СМ-2	Cr 121 Col 225 Iso	Iso 218 Col 95 Cr	104	
БМ-1	Cr 120 Col 220 Iso	Iso 217 Col 90 Cr	100	5
БМ-2	Cr 123 Col 218 Iso	Iso 216 Col 95 Cr	95	

Примечание: ΔT – температурный интервал существования Col-фазы. Cr – кристаллическая фаза, Col – колончатая мезофаза, Iso – изотропная фаза; $\Delta T_1 - \Delta T_2$ – разница между интервалами существования мезофазы до обработки плазмой и после обработки

Дополнительно, для понимания поверхностных изменений в образцах мезогенных карбоксилатов меди после обработки плазмой и их дальнейшего использования в качестве противоизнос-

ных и антифрикционных добавок к смазочным материалам было проведено их исследование с помощью электронной сканирующей микроскопии (рис. 6).

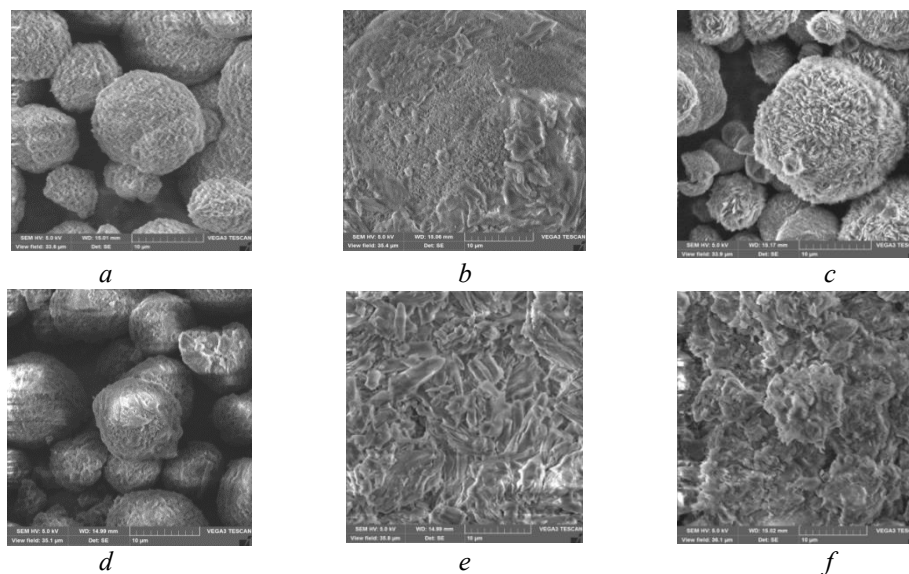


Рис. 6. Результаты электронной сканирующей микроскопии образцов миристиата (*a, d*), стеарата (*b, e*) и бегената (*c, f*) меди до обработки плазмой (*a–c*) и после обработки (*d–f*)

Fig. 6. Scanning electron microscopy of copper myristate (*a, d*), stearate (*b, e*) and behenate (*c, f*) before (*a–c*) and after (*d–f*) plasma treatment

Качественный анализ результатов электронной сканирующей микроскопии (рис. 6) и весь комплекс проведенных исследований дают основание полагать, что плазмохимическая обработка карбоксилатов меди затрагивает и изменяет в основном их приповерхностные свойства (выжигаются сорбированные на поверхности малые молекулы, освобождаются связи, окисленные ранее на поверхности и т. д.). Также после обработки плазмой за счет разупрочнения связей кислородсодержащих групп поверхность становится более развитой и, соответственно, более реакционноспособной.

Было важно исследовать, как такие превращения могут повлиять на трибологические показатели смазочных материалов. Поэтому нами были получены такие данные по влиянию на противоизносные и антифрикционные характеристики карбоксилатов меди в качестве добавок к смазочным материалам (вазелину) до и после обработки плазмой тлеющего разряда (рис. 7).

Анализируя представленные на рис. 7 зависимости, можно отметить, что введение

обработанных плазмой карбоксилатов в вазелин приводит к улучшению их трибологических характеристик за счет (как мы полагаем) лучшего распределения добавки в основе смазочной композиции и в дальнейшем лучшей организации ориентированных определенным образом слоев на поверхности трения.

Для всех исследованных соединений наблюдается уменьшение и коэффициента трения и износа элементов трибосопрежения. По сравнению с композициями, в которые введены необработанные плазмой карбоксилаты меди, коэффициент трения снижается от 13 % (для миристиата меди) до 30 % (для бегената меди). Площадь пятна износа неподвижного образца (шара) снижается от 14 до 20 %. По сравнению с чистым вазелином снижение коэффициента трения еще больше (в 1,5–1,9 раза), снижение износа шара произошло в 1,3–1,5 раза.

Таким образом, видна положительная роль плазмохимической обработки металлмезогенов-карбоксилатов меди при их использовании в качестве присадок к смазочным материалам.

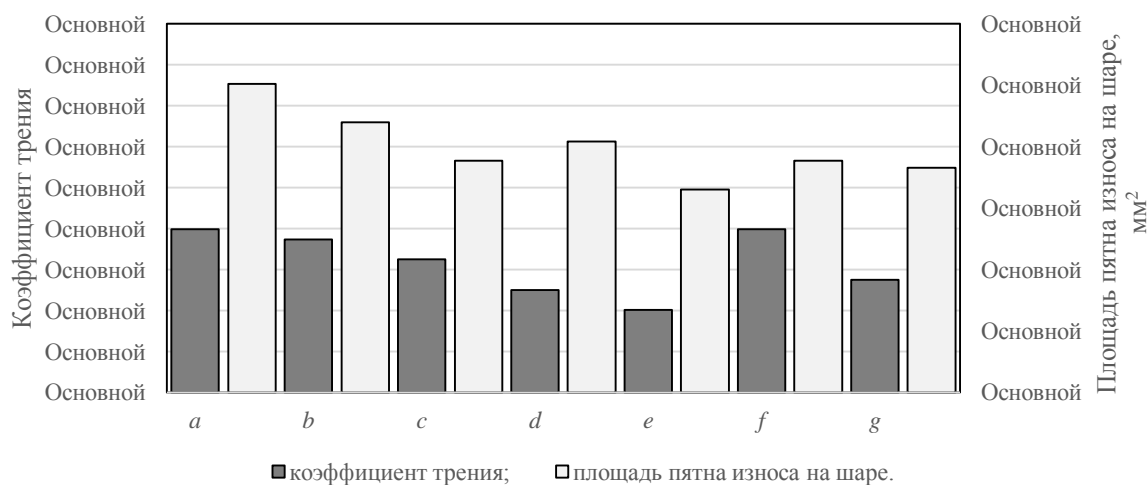


Рис. 7. Результаты триботехнических испытаний: вазелина без добавок (a), вазелина с добавками: мирикатом (b, c), стеаратом (d, e) и бегенатом (f, g) меди до обработки плазмой (b, d, f) и после обработки (c, e, g)

Fig. 7. Results of tribotechnical tests: vaseline without additives (a), vaseline with additives of copper myristate (b, c), stearate (d, e) and behenate (f, g) before plasma treatment (b, d, f) and after treatment (c, e, g)

Закключение

По результатам комплекса физико-химических исследований металломезогенных дискотических соединений – карбоксилатов меди до и после их плазмохимической обработки в плазме тлеющего разряда воздуха можно сделать следующие выводы.

Предварительная плазмохимическая обработка карбоксилатов меди приводит к изменению целого ряда физико-химических характеристик испытуемых материалов, но не настолько существенно, чтобы в целом изменить их молекулярную структуру.

Так, по данным ИК-спектроскопии более интенсивные изменения после плазмохимической обработки наблюдаются в области полос пропускания, характерной для кислородсодержащих групп.

Анализ методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показал увеличение процентного содержания кислорода в мирикате и стеарате меди после плазмобработки, но осталось неизменным его содержание в бегенате меди. Для всех соединений практически не изменилось процентное содержания углерода, что указывает на отсутствие деструкции углеродно-водородного скелета молекулы при воздействии потока плазмы.

Термополяризационные исследования обработанных и необработанных плазмой образцов карбоксилатов меди также свидетельствуют в пользу сохранности общей структуры молекулы, поскольку сохранились жидкокристаллические свойства соединений.

Результаты электронной сканирующей микроскопии и всего комплекса проведенных исследований показывают, что плазмохимическая обработка карбоксилатов меди затрагивает и изменяет в основном их приповерхностные свойства, приводя к разупрочнению связей кислородсодержащих групп, поверхность становится более развитой и, соответственно, более реакционноспособной.

В целом плазмохимическая обработка исследованных соединений при использовании их в качестве активных компонентов смазочных композиций позволяет улучшать как антифрикционные, так и противоизносные характеристики последних в условиях граничного трения от 1,5 до 2-х раз.

Представленные исследования позволяют рекомендовать в дальнейшем плазмохимическую обработку в плазме тлеющего разряда для улучшения трибологических характеристик смазочных композиций при введении в них карбоксилатов меди.

Перспективным является исследование влияния на характеристики металломезогенов обработки их в различных плазмообразующих газах при изменении технологических параметров обработки (давление, температура, сила тока и т. д.).

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZM-2020-0006.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ионно-плазменных процессов ИГХТУ канд. техн. наук Б.Л. Горбергу за предоставленную возможность использования установки для плазменной обработки порошков.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список литературы / References

1. Usol'tseva N. V., Akopova O. B. Tribology and Mesomorphism. *Physics, Chemistry and Mechanics of Tribosystems*. Interuniversity Collection of Scientific Papers / Ed. by V.N. Latyshev. Ivanovo : IvSU, 2011, 14–23. (in Russ.).
2. Usol'tseva N. V., Smirnova A. I. Liquid Crystals as Lubricants. *Lubricants*, 2019, 7 (12), 111.
DOI: 10.3390/lubricants7120111.
3. Терентьев В. В., Лапшин В. Б., Якемсева М. В., Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б. Модификация пластичных смазочных материалов введением углеродного материала «Таунит-М» // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 2. С. 73–79. [Terentyev V.V., Lapshin V.B., Yakemseva M.V., Usol'tseva N.V., Akopova O.B. Modification of plastic lubricants by the introduction of carbon material "Taunit-M". *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, 2, 73–79 (in Russ.)].
4. Аكوпова О. Б. Влияние молекулярного и надмолекулярного строения дискотических мезогенов на их трибологические характеристики // *Успехи в изучении жидкокристаллических материалов* / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2007. С. 73–79. [Akopova O.B. Effect of molecular and supramolecular structure of discotic mesogens in their tribological characteristics. *Advances in the study of liquid crystal materials* / ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo: Ivanovo State University, 2007, 73–79 (in Russ.)].
5. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Телегин И. А. Влияние мезогенной присадки бегената меди на реологические и триботехнические характеристики пластичных смазок // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2017. Т. 17, № 1. С. 93–100. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Telegin I.A. Influence of introduction of the mesogenic additive copper behenate on rheological and tribological characteristics plastic lubricants. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, 17 (1), 93–100 (in Russ.).
DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.93].
6. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Телегин И. А. Влияние карбоксилатов меди на основе валериановой и изовалериановой кислот на трибологические характеристики пластичных смазок // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2016. Т. 16, № 2. С. 100–105. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Telegin I.A. Influence of copper carboxylates based on valerian and isovaleric acids on tribological characteristics of greases. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, 16 (2), 100–105 (in Russ.).
DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.100].
7. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Лапшин В. Б., Субботин К. В. Влияние строения дискотических мезогенных присадок-карбоксилатов меди на свойства синтетических кальциевых смазок // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. 2011. № 4. С. 31–33. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Lapshin V.B., Subbotin K.V. Structure influence of disk-like mesogene additives-copper carboxylates on properties synthetic calcium greases. *Repair, restoration, modernization*, 2011, 4, 31–33 (in Russ.)].
8. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Баусов А. М., Герасимов А. И., Телегин И. А. Разработка и исследование антифрикционных и противоизносных дискотических мезогенных присадок для пластичных смазок машин и оборудования // *Изв. Самарской ГСХА*. 2014. № 3. С. 53–56. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Bausov A.M., Gerasimov A.I., Telegin I.A. Developing and research of antifrictional and non-wear disk-like mesogene additives for plastic greasings of machines and equipment). *Bull. Samara State Agricultural Academy. Russ. J.*, 2014, 3, 53–56 (in Russ.)].
9. Аكوпова О. Б., Лапшин В. Б., Терентьев В. В., Богданов В. С. Карбоксилаты меди. Моделирование, синтез, мезоморфизм и трибологические свойства // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 2. С. 20–28. [Akopova O.B., Lapshin V.B., Terentyev V.V., Bogdanov V.S. Copper carboxylates. Simulation, synthesis, mesomorphism and tribological properties. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, 2, 20–28 (in Russ.)].
10. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Телегин И. А., Ельникова Л. В., Парунова Ю. М. Спектральные свойства карбоксилатов меди и опыт их применения в узлах трения сельскохозяйственной техники // *Аграрный вестник Верхневолжья*. 2019. № 1 (26). С. 79–84. [Terentyev V.V., Akopova O.B., Telegin I.A., Elnikova L.V., Parunova Yu. M. Spectral

- properties of copper carboxylates and their application in friction units of agricultural machinery. *Agrarian Journal of the Upper Volga Region*, 2019, 1 (26), 79–84 (in Russ.).
11. Ельникова Л. В., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г., Терентьев В. В., Акопова О. Б. Диэлектрические свойства смазочных композиций на основе солидола с присадками мезогенных карбоксилатов меди // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 1. С. 70–78. [Elnikova L.V., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Terentyev V.V., Akopova O.B. Dielectric properties of solidol-based lubricant compositions with mesogenic copper carboxylates additives. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 70–78 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.70].
 12. Charles M. Schroeder Single polymer dynamics for molecular rheology. *Journal of Rheology*, 2018, **62** (1), 371–473. DOI: 10.1122/1.5013246.
 13. Терентьев В. В. Исследование триботехнических свойств полимерных материалов с наполнителями, обработанными плазмой тлеющего разряда: дис. ... канд. техн. наук. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2001. 148 с. [Terentyev V.V. Study of tribological properties of polymer materials with fillers treated with glow discharge plasma. PhD thesis (Techn.). Ivanovo, 2001, 148 p. (in Russ.)].
 14. Терентьев В. В., Баусов А. М., Крупин А. В. Улучшение свойств смазочных материалов путем их наполнения плазмообработанными элементами // *Научное обозрение*. 2010. № 6. С. 39–42. [Terentyev V.V., Bausov A.M., Krupin A.V. Improving the properties of lubricants by filling them with plasma-treated elements). *Science review*, 2010, 6, 39–42 (in Russ.)].
 15. Терентьев В. В., Наумова И. К., Баусов А. М., Телегин И. М., Галкин И. М. Повышение противозносных и антифрикционных характеристик пластичных смазок посредством применения плазмообработанного графита // *Изв. Самарской ГСХА*. 2015. № 3. С. 77–81. [Terentyev V.V., Naumova I.K., Bausov A.M., Telegin I.M., Galkin I.M. Increase non-wear and antifrictional characteristics of plastic greasings by means of application the graphite processed in plasma). *Bull. Samara State Agricultural Academy. Russ. J.*, 2015, 3, 77–81 (in Russ.)].
 16. Терентьев В. В. Механизм трения и изнашивания плазмообработанных триботехнических композиций на основе полимеров // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. 2011. № 2. С. 31–34. [Terentyev V.V. The mechanism of friction and plasma processed friction compositions wear on the polymers basis. *Repair. Recovery. Modernization*, 2011, 2, 31–34 (in Russ.)].
 17. Терентьев В. В., Боброва Н. В., Крупин А. В., Боброва Т. С. Влияние плазмохимической обработки на прочностные свойства полимерной антифрикционной композиции // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. 2011. № 3. С. 33–35. [Terentyev V.V., Bobrova N.V., Krupin A.V., Bobrova T.S. Influence of plasma chemical treatment on strength properties of polymer antifriction composition. *Repair. Recovery. Modernization*, 2011, 3, 33–35 (in Russ.)].
 18. Горберг Б. Л. Модификация текстильных материалов в низкотемпературной плазме тлеющего разряда. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Иваново, 1985. 21 с. [Gorberg B.L. Modification of textile materials in low-temperature glow discharge plasma. Abstract PhD thesis (Techn.). Ivanovo, 1985. 21 p. (in Russ.)].
 19. Nimmermark A., Hrström L., Reedijk J. Metal-ligand bond lengths and strengths: are they correlated? A detailed CSD analysis. *Z. Kristallogr.*, 2013, **228** (7), 311–317. DOI: 10.1524/zkri.2013.1605.

Поступила 18.01.2021 г.

Received 18.01.2021

Принята 3.03.2021 г.

Accepted 3.03.2021