

УДК 532.783 + 621.89.099.6

О. Б. Аكوпова, В. Б. Лапшин*, В. В. Терентьев*, В. С. Богданов*

КАРБОКСИЛАТЫ МЕДИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ, МЕЗОМОРФИЗМ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

COPPER(II) CARBOXYLATES. SIMULATION, SYNTHESIS, MESOMORPHISM AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов

153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: akopov@dsn.ru

*Ивановская государственная сельскохозяйственная академия
им. академика Д. К. Беляева

Представлены результаты экспериментальных исследований по моделированию, прогнозу мезоморфизма, синтезу и исследованию жидкокристаллических и трибологических свойств карбоксилатов меди с кислотами жирного ряда.

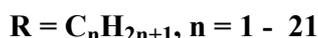
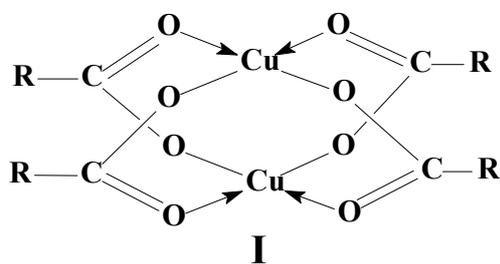
Ключевые слова: мезоген, карбоксилаты меди, моделирование, прогноз мезоморфизма, синтез, мезогенная присадка, коэффициент трения, износ.

Experimental results of simulation, prognosis of mesomorphism, synthesis and investigation of liquid crystalline and tribological properties of copper carboxylates with fatty acids are presented.

Key words: mesogen, copper carboxylates, simulation, prediction of mesomorphism, synthesis, mesogenic additive, friction coefficient, wear.

Карбоксилаты переходных металлов находят разнообразное применение в науке и современных технологиях [1 – 3]. Значительное число публикаций и патентов [4 – 10] по карбоксилатам меди указывает на актуальность их исследований. Для нас карбоксилаты меди интересны как мезогенные соединения и как присадки к смазочным композициям или самостоятельные смазочные среды.

Поиск закономерностей связи молекулярного строения в гомологическом ряду



карбоксилатов меди с их трибологическими характеристиками предполагает на первоначальном этапе молекулярное моделирование данных металломезогенов, прогнозирование у них мезоморфных свойств, разработку эффективных методов синтеза и исследование мезоморфизма карбоксилатов в различных условиях. Для исследований была выбрана гомологическая серия карбоксилатов меди с кислотами жирного ряда (I).

Синтез соединений I осуществляли различными методами [11 – 14]. Преимущественно использовали метод сплавления гидроксида меди с карбоновой кислотой (ЛМ

609-404510-89) (схема 1), методом обменной реакции в растворе, а также в измельчителях центробежно – ударного действия [13, 14] путем механической активации смеси исходных реагентов. Максимальные выходы достигнуты в последнем случае.

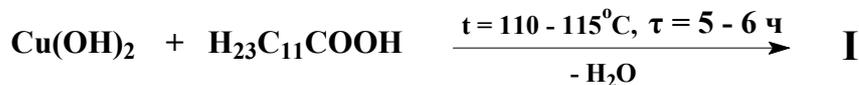


Схема 1

На примере синтеза лаурата меди в измельчителях центробежно – ударного действия изучено [15] влияние природы медьсодержащего реагента (медного порошка, оксида меди, гидроокиси меди и ацетата меди) на выход карбоксилата и его качество. Было установлено [15], что максимальный выход лаурата меди наблюдается в случае использования ацетата меди. Кроме того, выход готового продукта при использовании центробежно – ударного измельчителя значительно выше по сравнению с методом сплавления, уменьшается и время его синтеза. Такие положительные результаты синтеза лаурата меди объясняются нами с точки зрения механоактивационных процессов, протекающих в центробежно-ударном измельчителе. Первая ступень механоактивации предшествует разрушению. Под действием сил, не превышающих предела прочности исходных компонентов, формируются зоны остаточных напряжений, обусловленные статическим сдвигом атомов из своих «нормальных» позиций: кристаллическая решетка искажается, изменяются межмолекулярные расстояния и их взаимная ориентация в структуре. На второй ступени, характеризуемой изотермическим процессом, образуется новая поверхность, сопровождаемая рядом физических и химических явлений. На третьей ступени происходит тонкое измельчение, которое влечет за собой изменение поверхностной энергии вещества. В результате этого скорость протекания реакций увеличивается, и время получения конечного продукта значительно снижается.

Всего было синтезировано пять гомологов с $n = 4, 10, 13, 17, 21$. Температуры фазовых переходов, тип мезофазы и текстуры соединений **I**, $n = 4, 10, 13, 17, 21$ приведены в табл. 1. Данные по температурам фазовых переходов хорошо согласуются с приведенными в работах [11, 16, 17].

Таблица 1

Данные о мезоморфизме карбоксилатов меди строения **I**

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{пр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ$	Мезофаза	Текстура
I, n = 4	175	275*	100	<i>Col</i>	негеометрическая
n=10	83	256*	173	<i>Col</i>	негеометрическая
n=13	120	258	138	<i>Col_h</i>	нечеткая мозаика
n=17	120	252*	132	<i>Col_h</i>	нарушенная мозаичная
n=21	122	230	108	<i>Col_h</i>	нарушенная мозаичная

Примечание: * – T разложения карбоксилата меди.

Далее, с использованием программы HyperChem, ММ⁺ проведены построение и оптимизация молекулярных моделей этой серии соединений с $n = 1 - 21$, что позволило определить геометрические характеристики карбоксилатов меди (табл. 2) и рассчитать их молекулярные параметры (MP) по методике, предложенной нами в [17] (табл. 3). Расчет MP осуществляли с помощью программы SMP ChemCard [18]. Геометрические характеристики приведены в табл. 2 только для пяти карбоксилатов (табл. 1), поскольку для них не только построены модели, но и осуществлен синтез.

Таблица 2

Геометрические характеристики карбоксилатов меди (I)

n	L	s	h
4	12,80	3,29	11,15
10	26,78	4,16	19,93
13	33,55	5,15	24,46
17	41,70	6,87	30,54
21	51,07	6,74	32,21

Примечание: L – длина молекулы, h – ширина молекулы, s – ее толщина, в Å

Из табл. 2 видно, что положительный прогноз мезоморфизма карбоксилатов меди, характерного для ДМ, выявлен лишь у 9 членов гомологического ряда, начиная с восьмого гомолога. Для длинноцепочечных карбоксилатов меди, начиная с 17 гомолога, установлен равновероятный прогноз проявления мезоморфизма. Однако по данным экспериментальных исследований жидкокристаллические свойства обнаруживаются и у низших членов гомологического ряда, начиная с пятого гомолога (табл. 1) и [17]. Тем не менее, расчетные значения вероятности проявления колончатого типа мезоморфизма у этого гомологического ряда равны 71 % и входят в граничные значения, установленные нами для других серий дископодобных соединений, мезоморфизм которых прогнозировался по методу [17]. Сходимость результатов прогноза с представленными в этой статье экспериментальными данными по карбоксилатам меди находится в пределах 60 %.

Ранее, в работах [21, 22] было показано, что наличие присадок жидкокристаллической природы с колончатым упорядочением мезофазы способствует улучшению трибологических характеристик смазки. Однако не было проведено систематических исследований по влиянию на трибологические показатели длины углеводородного радикала присадки дискогена. Кроме того, представляло интерес выполнить цикл исследований на примере синтетического солидола, который используется в тяжело нагруженных узлах трения сельскохозяйственных машин. Для этих целей были выбраны карбоксилаты меди **I**, $n = 4, 10, 13, 17, 21$, которые добавлялись в солидол в различной концентрации. Затем определялись трибологические характеристики: коэффициент трения ($f_{тр.}$) и износные показатели (площадь пятна износа – S).

Исследования проведены на машине трения 2070 СМТ-1, по схеме «вращающийся диск – неподвижный шар». Условия эксперимента: частота вращения диска – 500 мин⁻¹, диаметр диска 40 мм, материал пары трения – диск – сталь 45 с твердостью 60 HRC, шар – сталь ШХ-15. Нагружение на образцы ступенчатое от 300 до 600Н. Пробег при каждой нагрузке составлял 1 км. Перед приложением нагрузки на диск одно-

кратно наносился смазочный материал, что определяло граничный режим смазки. Для оценки противоизносных свойств изучаемых присадок замерялось пятно износа на шаре с помощью микроскопа МПБ-2.

Таблица 3

Молекулярные параметры карбоксилатов меди (I)

n	E, ккал/моль	M_m	K_p	K	K_{ar}	P_{Col+N}
1	187,27	5,04	1,11	2,58	0,344	—
2	188,30	2,61	1,78	3,24	0,411	—
3	191,85	1,76	1,11	3,62	0,323	—
4	195,19	1,33	0,82	3,96	0,280	—
5	198,68	1,06	0,64	4,41	0,244	—
6	202,20	0,89	0,53	4,54	0,220	—
7	205,78	0,76	0,45	4,99	0,199	+
8	209,34	0,67	0,39	5,05	0,183	+
9	212,94	0,60	0,35	5,46	0,169	+
10	217,83	0,54	0,31	6,44	0,158	+
11	221,28	0,49	0,28	6,52	0,147	+
12	224,88	0,45	0,26	6,45	0,139	+
13	228,45	0,41	0,24	6,51	0,130	+
14	232,04	0,38	0,22	6,68	0,123	+
15	235,63	0,36	0,21	6,45	0,117	+
16	239,13	0,34	0,19	6,22	0,111	±
17	242,86	0,32	0,18	6,07	0,106	±
18	246,38	0,30	0,17	7,07	0,102	±
19	250,16	0,28	0,16	7,05	0,098	±
20	253,54	0,27	0,15	7,37	0,093	±
21	257,31	0,26	0,15	7,57	0,090	±

Примечание: $K_s = 1$ (параметр замещения); P_{Col+N} – прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ. M_m – молекулярно-массовый параметр, K , K_c , K_p – параметры, характеризующие анизотропию молекулы в целом и отдельных ее частей; $K_c = 1,00$ для всего ряда; K_{ar} – плотность окружения периферийными заместителями. Более подробно см. в работах [17 – 20]

Предварительно смеси присадок с солидолом изучались под поляризационным микроскопом. На рис. 1 приведена текстура исходной смазки, солидола, а на рис. 2, а – в качестве примера приведены текстуры смеси солидола с ундецилатом меди (I, n = 10).

При наблюдении образца солидола в виде тонкой пленки, помещенной на стеклянную подложку с покровным стеклом, в поле зрения поляризационного микроскопа видна негеометрическая текстура образца со слабой анизотропией, которая хорошо фиксируется при повороте поляроидов (рис. 1). При добавлении к солидолу 10 % ундецилата меди наблюдаются более четкие текстуры (рис. 2, а – в) и склонность к формированию упорядоченных образований при надавливании и сдвиге образцов, что свиде-

тельствует о более выраженном проявлении мезоморфизма у смеси. Без наложения сдвиговой деформации видна негеометрическая текстура смеси (рис. 2, а). При наложении сдвиговой деформации появляется более характерная текстура в виде упорядоченно уложенных веретенообразных слоев – поперечные домены (рис. 2, б) или в виде продольно упорядоченных слоев (рис. 2, в).



Рис. 1. Негеометрическая текстура мезофазы солидола с включением твердых анизотропных частиц. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, поляроиды скрещены, увеличение ~ 180

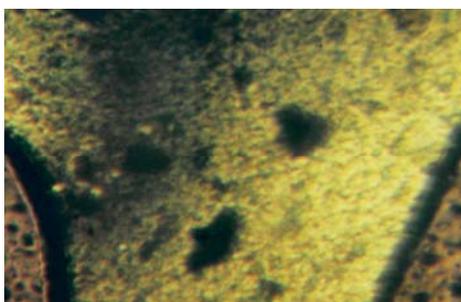


Рис. 2, а. Негеометрическая текстура мезофазы смеси солидол + 10 % ундецилата меди (**I**, **n = 10**) до нагрева образца, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поляроиды X, увел. 200. Без наложения сдвиговой деформации

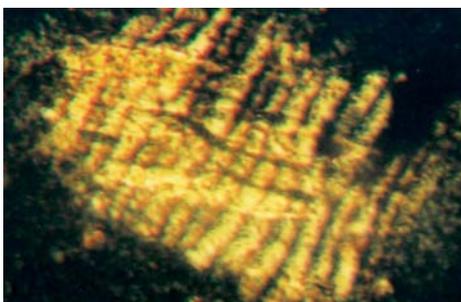


Рис. 2, б. Текстура смеси солидол + 10 % ундецилата меди (**I**, **n = 10**) с наложением сдвиговой деформации, до нагрева образца, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поляроиды X, увел. 200. Видны поперечные домены (первый образец)

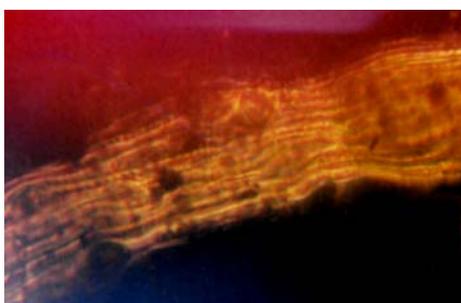


Рис. 2, в. Текстура смеси солидол + 10 % ундецилата меди (**I**, **n = 10**) с наложением сдвиговой деформации, до нагрева образца, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поляроиды X, увел. 200. Видны продольные домены (второй образец)

Ярко выраженное проявление мезоморфизма наблюдали также у смесей с мири-
 статом меди (**I, n = 13**). Характерно, что наиболее часто мезоморфизм у смесей карбок-
 силатов меди с солидолом проявляется при их натирании между покровными стеклами.
 Исследования показали также, что не все карбоксилаты в смеси с кальциевой смазкой
 при нагреве образуют мезофазу.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента трения от длины углеводо-
 родного радикала при различной величине нагрузки на образцы. Установлено [22], что
 при увеличении длины углеводородного радикала до 10 гомолога (валерат, ундецилат)
 наблюдается снижение коэффициента трения. При введении в кальциевую смазку
 длинноцепочечных карбоксилатов (мири- стат, стеарат, бегенат) вплоть до 22 гомолога
 коэффициент трения несколько увеличивается. Износ шара при увеличении длины уг-
 леводородного радикала имеет тенденцию к снижению.

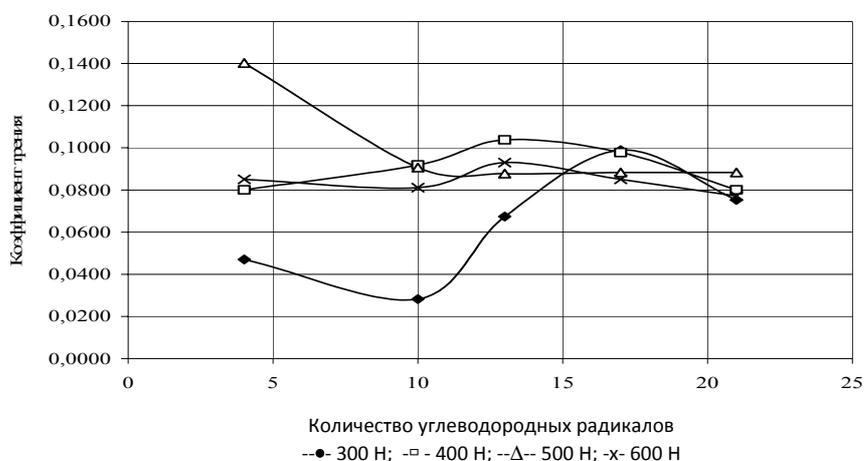


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от длины углеводородного радикала карбоксилата меди

Таким образом, при постепенном увеличении длины углеводородного радикала (с **n = 4 – 10**) в основном наблюдается снижение коэффициента трения независимо от величины нагрузки, дальнейший рост углеводородной цепи карбоксилата меди приводит к росту коэффициента трения вплоть шестнадцатого гомолога. При дальнейшем росте числа звеньев углеводородной цепи вплоть до 22 гомолога коэффициент трения выравнивается и становится практически не зависимым от величины нагрузки на образец в исследованном диапазоне. Высокие коэффициенты трения для короткоцепочечных карбоксилатов меди можно объяснить невозможностью достижения температуры перехода в мезофазу, поскольку она лежит в высокотемпературной области (табл. 1, строка 1 – (**I, n = 4**) валерат меди). Наблюдаемое снижение $f_{тр.}$ у одиннадцатого гомолога объясняется наиболее низкой температурой перехода его в мезофазу и наиболее широким температурным интервалом ее существования (табл. 1, строка 2 – (**I, n = 10**) ундецилат меди). Наши объяснения достаточно обоснованы, поскольку на серии других дискотических мезогенов было установлено влияние фазового состояния на процесс трения, которое выражается в тенденции уменьшения коэффициента трения с увеличением температурного интервала существования мезофазы [23]. Кроме того, смеси гомологов с **n = 10, 13** с синтетическим солидолом обнаруживают мезоморфизм уже при комнатной температуре, что позволяет добиться в процессе трения улучшения трибологических показателей.

Представленные на рис. 3, 4 зависимости характерны для различных концентраций присадки в синтетическом солидоле.

Введение карбоксилатов меди в синтетический солидол положительно влияет и на температурную устойчивость данного материала [24], что позволяет улучшить противоизносные свойства солидола (рис. 4).

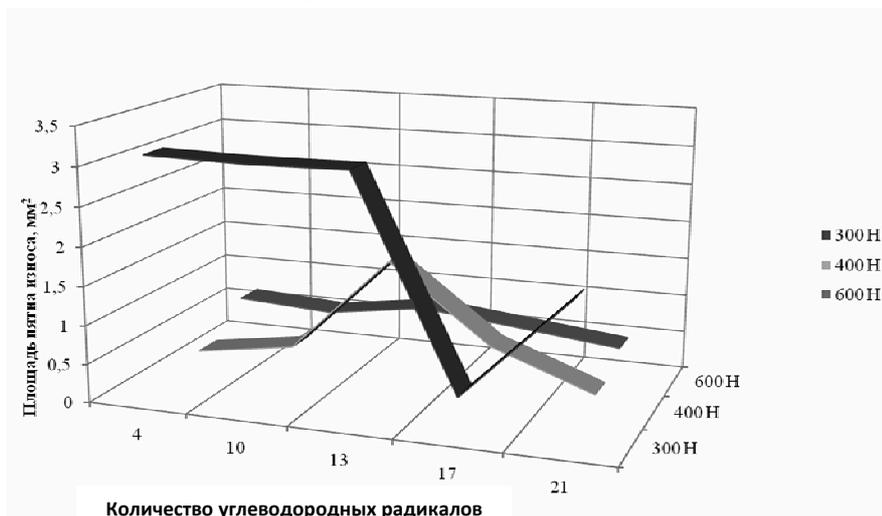


Рис. 4. Зависимость износа шара от длины углеводородного радикала карбоксилата меди

Из приведенных зависимостей видно, что при различных нагрузках износ неподвижного образца с увеличением длины углеводородной цепи имеет тенденцию к снижению. С увеличением нагрузки наблюдается снижение износа и происходит выравнивание величины износа для всего исследованного гомологического ряда карбоксилатов меди.

Смеси синтетического солидола с длинноцепочечными карбоксилатами меди, полученными механоактивационным методом, были испытаны авторами в узлах трения сельскохозяйственной техники. Использование смеси мирилата меди с солидолом в подшипниковых узлах культиватора КБМ-4,2 позволило снизить износ втулок в среднем на 17 %. При этом удельный износ втулок культиватора составил для солидола без присадки $6 \cdot 10^{-3}$ г/га, солидола с мирилатом меди, полученным механоактивацией, $5 \cdot 10^{-3}$ г/га. Применение данных присадок к серийным смазочным материалам позволяет повысить ресурс подшипниковых узлов и снизить затраты на эксплуатацию почвообрабатывающей техники.

Таким образом, представленные результаты показывают на перспективность использования мезогенных карбоксилатов меди в смазочных композициях на основе синтетического солидола для тяжело нагруженных узлов трения сельскохозяйственных машин и другого оборудования.

Выводы

Изучена серия карбоксилатов меди (II) строения I, проведено моделирование молекул гомологической серии I, рассчитаны и проанализированы их молекулярные параметры, по которым выполнен прогноз возможности проявления ими мезоморфных

свойств, характерных для дискотических мезогенов. Установлена 71 % сходимость результатов прогноза мезоморфизма у всего гомологического ряда карбоксилатов с экспериментальными данными и 60 % сходимость – для соединений, используемых нами в качестве присадок к солидолу.

Показана новая возможность синтеза карбоксилатов меди в центробежно-ударном измельчителе, позволяющем увеличить выход продукта и снизить время его синтеза. Выявлены закономерности влияния длины углеводородного радикала карбоксилата меди на его трибологические характеристики. Найдена оптимальная длина радикала, при которой наблюдаются низкий коэффициент трения и минимальный износ, что объяснено влиянием фазового состояния самой присадки и ее смеси с солидолом.

Показана перспектива использования карбоксилатов меди в смеси определенного состава с синтетическим солидолом для тяжело нагруженных узлов трения сельскохозяйственных машин и другого оборудования.

Список использованной литературы

1. Джардималиева Г. И., Помогайло А. Д. // Усп. химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 270 – 315.
2. Химия в современном мире. V Всероссийская конф. студентов и аспирантов : Тез. докл. СПб. : ВВМ, 2011. 660 с.
3. Седов И. В., Махаев В. Д., Матковский П. Е., Алдошин С. М., Троицкий В. Н. Карбоксилаты непереходных и переходных металлов: получение, свойства и применение. Черноголовка : Рос. АН, Ин-т проблем химической физики РАН. 2006. 38 с.
4. Сергиенко В. С. // ЖНХ. 2009. Т. 54. С. 1435 – 1442.
5. Petriček S., Kozlevčar B. // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 386. P. 59 – 64.
6. Parenta A. R., Vedachalama S., Landeeb C. P., Turnbull M. M. // J. Coord. Chem. 2008. Vol. 61. Iss. 1. P. 93 – 108.
7. Dokken K. M., Parsons J. G., McClure J., Gardea-Torresday J. L. // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. P. 395 – 401.
8. Патент № 2268292 РФ. Многофункциональная комплексная присадка к смазочным материалам (варианты), смазочная композиция / Т. В. Тернова. 2006.
9. Патент № 2290429 РФ. Способ получения присадки к смазочным материалам и устройство для его осуществления / Г. М. Яковлев, Л. Е. Цой. 2006.
10. Патент № 2323961 РФ. Защитный смазочный материал / Ю. М. Сайдаков. 2008.
11. Аكوпова О. Б., Бобров В. И., Шабышев Л. С., Онищенко А. А. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 1. С. 292 – 300.
12. Burrows H. B., Ellis H. A. // Thermochim. Acta. 1982. Vol. 52. P. 121 – 129.
13. Патент № 2201279 РФ. Устройство для улавливания пыли и вредных газов / Лапишина А. В., Гуюмджан П. П., Лапишин В. Б. Заявлено 8.06.2000. Оpubл. 2003. Бюл. № 9.
14. Патент на полезную модель № 74581 РФ. Измельчитель фуражного зерна / Лапишин В. Б., Абалихин А. М., Колобов М. Ю. и др. Опубликовано в Б.И. № 19. 2008.
15. Лапишин В. Б., Аكوпова О. Б., Рязанцева А. В. и др. // Междунар. научно-методич. конф. «Актуальн. пробл. и перспективы развития агропромышленного комплекса» Иваново, ИГСХА, 23 марта 2011. Т. I. С. 216 – 217.
16. Аكوпова О. Б., Бобров В. И., Шабышев Л. С. // Органические полупроводниковые материалы (Химия и технология) : межвуз. сб. науч. тр. Пермь : Пермский гос. ун-т, 1988. С. 53 – 60.
17. Аكوпова О. Б. // дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. С. 107.
18. Аكوпова О. Б., Аков Д. А. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard» / Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. Заявка № 2011616958. Дата поступления 19 сентября 2011 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10 января 2012 г.
19. Аكوпова О. Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 47.

- ~~~~~
20. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А.И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
 21. Аكوпова О. Б., Бобров В. И., Калинин А. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 9. С. 1752 – 1755.
 22. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б. Трибология и мезоморфизм // Физика, химия и механика трибосистем : межвуз. сб. науч. тр. / под ред. В. Н. Латышева. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2011. Вып. 10. С. 14 – 23
 23. Аكوпова О. Б. // Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. С. 73 – 79.
 24. Терентьев В. В., Аكوпова О. Б., Лапшин В. Б., Субботин К. В. // Ремонт, восстановление, модернизация. 2011. № 4. С. 31 – 33.

Поступила в редакцию 28.02.2012 г.