УДК 621.892:544.72.05

Образование граничных смазочных пленок при трении в подсолнечном масле с добавлением 1,3-дикетонов

М.В. Бойко, А.В. Сидашов, Т.Г. Бойко

Ростовский государственный университет путей сообщений.
пл. Ростовского стрелкового полка народного ополчения, д. 2, г. Ростов-на-Дону 344038, Россия.

Поступила в редакцию 19.04.2021.

После доработки 16.08.2021.

Принята к публикации 20.08.2021.

Долговечность работы узлов трения зависит от свойств граничных слоев, формируемых смазочными материалами. Наибольшую адгезию к поверхности металлов проявляют граничные плёнки, сформированные из-за протекания трибохимических реакций. Образующиеся при этом высокомолекулярные продукты, называемые «полимерами трения», защищают контактирующие поверхности от износа. В работе рассмотрено влияние присадок, молекулы которых обладают кето-енольной таутомерией, на процессы образования граничных слоёв при трении в подсолнечном масле. Полагали, что модифицирование масла присадками, активными в реакциях конденсации, ускорит процесс образования «полимеров трения». Добавление в подсолнечное масло до 0,5 вес. % ацетоуксусного и малонового эфиров ускоряет формирование граничных слоев, что выражается в улучшении антифрикционных свойств масла. При более высоких концентрациях присадок антифрикционные свойства ухудшаются. Полученные данные связаны с химическим взаимодействием молекул присадок с металлом. В результате этого происходит удаление поверхностного оксидного слоя. Методом ИК-спектроскопии были обнаружены химические связи между С–О–Fe исключительно в частицах износа. При увеличении концентрации присадок в подсолнечном масле снижается масса частиц износа после трибологических испытаний. Показано, что образование граничных смазочных плёнок протекает при взаимодействии молекул подсолнечного масла с неокисленным железом. Активность присадок 1,3-дикетонов определяется структурными особенностями их молекул — наличием подвижного (кислотного) атома водорода и группы атомов, способных образовывать комплексные соединения с катионами железа. Установленные закономерности позволяют подбирать состав смазочной среды таким образом, чтобы ускорить процесс образования прочно связанных с металлом граничных смазывающих слоев.

Ключевые слова: граничные смазочные плёнки, подсолнечное масло, комплексообразование, оксидная плёнка, 1,3-дикетоны, кето-енольная таутомерия, альдольная конденсация.

DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436

Адрес для переписки:

М.В. Бойко
Ростовский государственный университет путей сообщений.
пл. Ростовского стрелкового полка народного ополчения, д. 2,
г. Ростов-на-Дону 344038, Россия
e-mail: mikle-1@list.ru

Для цитирования:

М.В. Бойко, А.В. Сидашов, Т.Г. Бойко.
Образование граничных смазочных пленок при трении в подсолнечном масле с добавлением 1,3-дикетонов.
Трение и износ.
2021. — Т. 42, № 4. — С. 427–436.
DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436

Address for correspondence:

M.V. Boiko
Rostov State Transport University,
Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., 2,
Rostov-on-Don 344038, Russia
e-mail: mikle-1@list.ru

For citation:

M.V. Boiko, A.V. Sidashov, and T.G. Boiko.
[Formation of Boundary Lubricating Films at Friction in Sunflower Oil with 1,3-Diketones].
Trenie i Iznos.
2021, vol. 42, no. 4, pp. 427–436 (in Russian).
DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436

Formation of Boundary Lubricating Films at Friction in Sunflower Oil with 1,3-Diketones

M.V. Boiko, A.V. Sidashov, and T.G. Boiko

Rostov State Transport University,
Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., 2, Rostov-on-Don 344038, Russia.

Received 16.04.2021.

Revised 16.08.2021.

Accepted 20.08.2021.

Abstract

The durability of the friction units depends on the properties of the boundary layers formed by the lubricants. Boundary films formed due to tribochemical reactions have the greatest adhesion to the surface of metals. The resulting high molecular weight products, called “friction polymers”, protect the contacting surfaces from wear. The paper studies the effect of additives, molecules of which have keto-enol tautomerism, on the processes of formation of boundary layers during friction in sunflower oil. It was expected that modifying the oil with additives active in condensation reactions would accelerate the formation of “friction polymers”. Adding to sunflower oil up to 0.5 wt. % acetoacetic and malonic esters accelerate the formation of boundary layers, which is reflected in the improvement of the antifriction properties of the oil. At higher concentrations of additives, antifriction properties deteriorate. The data obtained are related to the chemical interaction of the additive molecules with the metal. As a result, the surface oxide layer is removed. By IR spectroscopy, chemical bonds between C–O–Fe were found exclusively in wear particles. With an increase in the concentration of additives in sunflower oil, the mass of wear particles after tribological tests decreases. It is shown that the formation of boundary lubricating films occurs during the interaction of sunflower oil molecules with unoxidized iron. The activity of 1,3-diketone additives is determined by the structural features of their molecules — the presence of a mobile (acidic) hydrogen atom and a group of atoms capable of forming complex compounds with iron cations. The established regularities make it possible to select the composition of the lubricating medium in such a way as to accelerate the formation of boundary lubricating layers hard connected with the metal.

Keywords: boundary lubricating films, sunflower oil, complexation, oxide film, 1,3-diketones, keto-enol tautomerism, aldol condensation.

DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436

Адрес для переписки:

М.В. Бойко
Ростовский государственный университет путей сообщений,
пл. Ростовского стрелкового полка народного ополчения, д. 2,
г. Ростов-на-Дону 344038, Россия
e-mail: mikle-1@list.ru

Для цитирования:

М.В. Бойко, А.В. Сидашов, Т.Г. Бойко.
Образование граничных смазочных пленок при трении в
подсолнечном масле с добавлением 1,3-дикетонов.
Трение и износ.
2021. — Т. 42, № 4. — С. 427–436.
DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436

Address for correspondence:

M.V. Boiko
Rostov State Transport University,
Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., 2,
Rostov-on-Don 344038, Russia
e-mail: mikle-1@list.ru

For citation:

M.V. Boiko, A.V. Sidashov, and T.G. Boiko.
[Formation of Boundary Lubricating Films at Friction in Sunflower
Oil with 1,3-Diketones].
Trenie i Iznos.
2021, vol. 42, no. 4, pp. 427–436 (in Russian).
DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436

Список использованных источников

1. **Hsu S.M. and Gates R.S.** Boundary Lubricating Films: Formation and Lubrication Mechanism // *Tribol. Int.* — 2005 (**38**), 305—312. (DOI: 10.1016/j.triboint.2004.08.021)
2. **Hsu S.M. and Gates R.S.** Effect of Materials on Tribochemical Reactions between Hydrocarbons and Surfaces // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2006 (**39**), 3128—3137. (DOI: 10.1088/0022-3727/39/15/S02)
3. **Lindsay N.E., Carter R.O., Schmitz P.J., Hack L.P., Chase R.E., deVries J.E., and Willmet P.A.** Characterization of Films Formed at a Lubricated Cam/Tappet Contact // *Spectrochim. Acta.* — 1993 (**49A**), 2057. (DOI: 10.1016/S0584-8539(09)91015-7)
4. **Феклисова Т.Г., Васильев И.А., Сахабутдинов А.Г., Липович В.Г., Левин П.И., Пирогов О.Н., Олейник Э.Ф.** Изучение кинетики окисления эфиров дикарбоновых кислот и исследование образующихся «полимеров трения» // *Трение и износ.* — 1982 (**3**), № 2, 225—233
5. **Li K., Jiang J., Amann T., Yuan Y., Wang C., Yuan C., and Neville A.** Evaluation of 1,3-diketone as a Novel Friction Modifier for Lubricating Oils // *Wear.* — 2020 (**452—453**), 203299. (DOI: 10.1016/j.wear.2020.203299)
6. **Zhang S., Zhang C., Chen X., Li K., Jiang J., Yuan C., and Luo J.** XP Sand ToF-SIMS Analysis of the Tribochemical Absorbed Films on Steel Surfaces Lubricated with Diketone // *Tribol. Int.* — 2019 (**130**), 184—190. (<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.09.018>)
7. **Naidu S.K., Klaus E.E., and Duda J.L.** Evaluation of Liquid Phase Oxidation Products of Ester and Mineral Oil Lubricant // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* — 1984 (**23**), 613—9. (DOI: 10.1021/i300016a021)
8. **Хаханина Т.И., Осипенкова Н.Г.** Органическая химия: учебное пособие для среднего профессионального образования. — М.: Юрайт. — 2018
9. **Syahir A.Z., Zulkifli N.W.M., Masjuki H.H., Kalam M.A., Alabdulkarem A., Gulzar M., Khurong L.S., and Harith M.H.** A Review on Bio-Based Lubricants and Their Applications // *Journal of Cleaner Production.* — 2017 (**168**), 997—1016. (DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.106)
10. **Григорьев А.Я., Ковалева И.Н., Крейвайтис Р., Купчинскас А., Падгурскас Ю.** Влияние жирнокислотного состава и структуры алкильных радикалов триглицеридов растительных масел на их триботехнические характеристики // *Трение и износ.* — 2016 (**37**), № 6, 755—759
11. **Ковалева И.Н., Григорьев Ф.А.** Коррозионное воздействие и окисление растительных масел, используемых в смазочных материалах // *Трение и износ.* — 2018 (**39**), № 6, 684—688
12. **Kolesnikov I.V., Lebedinskii K.S., and Boiko M.V.** Investigation of the Effect of Some Organic Compounds on the Formation of an Antifriction Film in a Dioctylsebacate Medium // *MATEC Web of Conferences.* — 2018 (**226**), 03025. (DOI: 10.1051/mateconf/201822603025)
13. **Walter M., Amann T., Li K., Kailer A., Rühle J., and Moseler M.** 1,3-Diketone Fluids and Their Complexes with Iron // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2013 (**117**), no. 16, 3369—3376. (DOI: 10.1021/jp400980y)
14. **Сидашов А.В., Бойко М.В., Козаков А.Т., Лесняк В.В.** Формирование поверхностных структур при трении в синтетических маслах // *Трение и износ.* — 2020 (**41**), № 5, 567—571
15. **Myasnikova N.A., Sidashov A.V., and Myasnikov P.V.** The Formation and Functioning of Surface Nanostructures at Tribocontact // *Mater. Sci. Forum.* — 2016 (**870**), 303—308. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.303)
16. **Boiko M.V., Sidashov A.V., Boiko T.G., Burykin I.V., and Uflyand I.E.** The Mechanism of Formation of Boundary Lubricating Films During Friction in a Medium of di(2-ethylhexyl) Sebacate // *Tribol. Int.* — 2021, 107222. (<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107222>)
17. **Bertrand P.A.** Chemical Degradation of a Multiply Alkylated Cyclopentane (MAC) Oil During Wear: Implications for Spacecraft Attitude Control System Bearings // *Tribol. Lett.* — 2013 (**49**), 357—370. (DOI: 10.1007/s11249-012-0075-9)
18. **Anderson J.R. and Baker B.G.** The Hydrocracking of Saturated Hydrocarbons over Evaporated Metal Films // *Proc. R. Soc. London Ser. A.* — 1963 (**271**), 402
19. **Roberts R.W.** Adsorption and Decomposition of Hydrocarbons on Clean Metal Films // *Br. J. Appl. Phys.* — 1963 (**14**), 485—487. (DOI: 10.1088/0508-3443/14/8/308)
20. **Morecroft D.W.** Reactions of Octadecane and Decoic Acid with Clean Iron Surfaces // *Wear.* — 1971 (**18**), 333—339. (DOI: 10.1016/0043-1648(71)90076-7)

References

1. **Hsu S.M. and Gates R.S.** Boundary Lubricating Films: Formation and Lubrication Mechanism // *Tribol. Int.* — 2005 (**38**), 305—312. (DOI: 10.1016/j.triboint.2004.08.021)
2. **Hsu S.M. and Gates R.S.** Effect of Materials on Tribochemical Reactions between Hydrocarbons and Surfaces // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2006 (**39**), 3128—3137. (DOI: 10.1088/0022-3727/39/15/S02)
3. **Lindsay N.E., Carter R.O., Schmitz P.J., Hack L.P., Chase R.E., deVries J.E., and Willmet P.A.** Characterization of Films Formed at a Lubricated Cam/Tappet Contact // *Spectrochim. Acta.* — 1993 (**49A**), 2057. (DOI: 10.1016/S0584-8539(09)91015-7)
4. **Feklisova T.G., Vasil'yev I.A., Sakhabutdinov**

- A.G., Lipovich V.G., Levin P.I., Pirogov O.N., and Oleynik E.F.** Izucheniye kinetiki okisleniya efirov dikarbonovykh kislot i issledovaniye obrazuyushchikhsya «polimerov treniya» // *Trenie i iznos*. — 1982 (3), № 2, 225—233 (in Russian)
5. **Li K., Jiang J., Amann T., Yuan Y., Wang C., Yuan C., and Neville A.** Evaluation of 1,3-diketone as a Novel Friction Modifier for Lubricating Oils // *Wear*. — 2020 (452—453), 203299. (DOI: 10.1016/j.wear.2020.203299)
6. **Zhang S., Zhang C., Chen X., Li K., Jiang J., Yuan C., and Luo J.** XP Sand ToF-SIMS Analysis of the Tribochemical Absorbed Films on Steel Surfaces Lubricated with Diketone // *Tribol. Int.* — 2019 (130), 184—190. (<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.09.018>)
7. **Naidu S.K., Klaus E.E., and Duda J.L.** Evaluation of Liquid Phase Oxidation Products of Ester and Mineral Oil Lubricant // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* — 1984 (23), 613—9. (DOI: 10.1021/i300016a021)
8. **Khakhanina T.I. and Osipenkova N.G.** Organic Chemistry: a Textbook for Secondary Vocational Education. — M.: Yurayt. — 2018 (in Russian)
9. **Syahir A.Z., Zulkifli N.W.M., Masjuki H.H., Kalam M.A., Alabdulkarem A., Gulzar M., Khuong L.S., and Harith M.H.** A Review on Bio-Based Lubricants and Their Applications // *Journal of Cleaner Production*. — 2017 (168), 997—1016. (DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.106)
10. **Grigoriev A.Y., Kavaliova I.N., Kreivaitis R., Kupchinskas A., and Padgurskas Y.** Effect of Fatty-Acid Composition and Structure of Alkyl Radicals of Plant Oil Triglycerides on Their Tribotechnical Characteristics // *Journal of Friction and Wear*. — 2016 (37), no. 6, 552—555. (DOI: 10.3103/S1068366616060052)
11. **Kavaliova I.N. and Grigoriev F.A.** Corrosive Action and Oxidation of Vegetable Oils Used in Lubricants // *Journal of Friction and Wear*. — 2018 (39), no. 6, 535—538. (DOI: 10.3103/S1068366618660042)
12. **Kolesnikov I.V., Lebedinskii K.S., and Boiko M.V.** Investigation of the Effect of Some Organic Compounds on the Formation of an Antifriction Film in a Dioctylsebacate Medium // *MATEC Web of Conferences*. — 2018 (226), 03025. (DOI: 10.1051/mateconf/201822603025)
13. **Walter M., Amann T., Li K., Kailer A., Rühle J., and Moseler M.** 1,3-Diketone Fluids and Their Complexes with Iron // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2013(117), no. 16, 3369—3376. (DOI: 10.1021/jp400980y)
14. **Sidashov A.V., Boiko M.V., Kozakov A.T., and Lesnyak V.V.** Formation of Surface Structures under Friction in Synthetic Oils // *Journal of Friction and Wear*. — 2020 (41), no. 5, 417—420. (DOI: 10.3103/S1068366620050165)
15. **Myasnikova N.A., Sidashov A.V., and Myasnikov P.V.** The Formation and Functioning of Surface Nanostructures at Tribocontact // *Mater. Sci. Forum*. — 2016 (870), 303—308. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.303)
16. **Boiko M.V., Sidashov A.V., Boiko T.G., Burykin I.V., and Uflyand I.E.** The Mechanism of Formation of Boundary Lubricating Films During Friction in a Medium of di(2-ethylhexyl) Sebacate // *Tribol. Int.* — 2021, 107222. (<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107222>)
17. **Bertrand P.A.** Chemical Degradation of a Multiply Alkylated Cyclopentane (MAC) Oil During Wear: Implications for Spacecraft Attitude Control System Bearings // *Tribol. Lett.* — 2013 (49), 357—370. (DOI: 10.1007/s11249-012-0075-9)
18. **Anderson J.R. and Baker B.G.** The Hydrocracking of Saturated Hydrocarbons over Evaporated Metal Films // *Proc. R. Soc. London Ser. A*. — 1963 (271), 402
19. **Roberts R.W.** Adsorption and Decomposition of Hydrocarbons on Clean Metal Films // *Br. J. Appl. Phys.* — 1963 (14), 485—487. (DOI: 10.1088/0508-3443/14/8/308)
20. **Morecroft D.W.** Reactions of Octadecane and Decoic Acid with Clean Iron Surfaces // *Wear*. — 1971 (18), 333—339. (DOI: 10.1016/0043-1648(71)90076-7)

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в редакцию журнала.

Адрес редакции: 246050, ул. Кирова 32а, г. Гомель, Беларусь Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Full text of articles can be purchased from the editorial office.

Address: 32a Kirov Street, Gomel, Belarus, 246050 Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: FWJ@tut.by