

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ (обзор)

© О. П. Паренаго, Э. Ю. Оганесова, А. С. Лядов, А. А. Шараева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29  
E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 28 апреля 2020 г.

После доработки 6 июля 2020 г.

Принята к публикации 10 июля 2020 г.

*В обзоре обсуждаются проблемы получения и производства синтетических присадок к смазочным маслам и пластичным смазкам, оказывающих влияние на процессы трения и износа металлических поверхностей. Рассмотрено современное состояние синтеза и применения таких присадок на основе органических, элементоорганических и металлсодержащих соединений. Приведены новые пути синтеза относительно безопасных и малотоксичных соединений с минимальным содержанием экологически «вредных» элементов — хлора, фосфора, серы, металлов и исследовано использование их в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам. Показано, что, несмотря на значительное количество предложенных новых противоизносных присадок, трудно ожидать появления оптимального сочетания трибологических свойств в молекуле одной присадки, как это демонстрируют присадки на основе диалкилдитиофосфатов цинка.*

Ключевые слова: смазочные материалы; трение и износ; противоизносные присадки; фосфор- и серосодержащие соединения

DOI: 10.31857/S0044461820110018

### Введение

Трибологически активные присадки представляют собой органические, элементоорганические и металлокомплексные соединения, в составе которых присутствуют такие элементы, как хлор, сера, азот, фосфор и целый ряд металлов (цинк, молибден, медь, вольфрам, кобальт и др.) [1, 2]. Эти элементы способствуют сродству металлических поверхностей трения с присадками, которые в результате хемосорбции образуют поверхностные жидкофазные слои, обеспечивающие снижение трения и препятствующие износу металла. В жестких режимах трения, т. е. при значительной нагрузке и высокой температуре в ме-

стах контакта металлических поверхностей, хемосорбированные присадки вступают во взаимодействие с ювенильным металлом с формированием модифицированных поверхностных слоев, которые предотвращают задир и сваривание трущихся деталей.

Интенсивный рост мирового потребления активных присадок для всех смазочных материалов начался в середине прошлого века, а их производство достигло уровня несколько десятков тысяч тонн в 90-е годы. Вместе с тем в конце 20-го века в результате антропогенной деятельности человека и связанной с этим огромной нагрузкой на всю экосистему планеты во всех развитых странах мира были приняты законодательные акты по ограничению производства

и использования многих видов химических веществ, в том числе и ряда присадок.

В наибольшей степени окружающую среду загрязняют выхлопные газы автомобильного транспорта, на долю которых приходится до 60% всех токсичных выбросов в атмосферу. По этой причине во многих странах установлены нормы на содержание в отработанных газах оксидов углерода, оксидов азота и полициклических ароматических соединений. Введены также ограничения на содержание в топливах тяжелых металлов, прежде всего свинца, а также серы и ароматических углеводородов, в первую очередь бензола. Так, согласно стандарту Евро-5 (действует в Европе с 2008 г., в РФ — с 2014 г.) количество серы в топливах не должно превышать 10 ppm, бензола — не более 1 мас%, ароматических углеводородов — не более 35 мас%. Смазочные материалы, как и топливо, могут быть источником загрязняющих окружающую среду веществ, в том числе и за счет содержащихся в них присадок.

Первоначально ограничительные меры были направлены на применение хлорсодержащих соединений, например, хлорированных парафинов, которые, с одной стороны, являются активными противоизносными агентами и повышают смазочные свойства масел, с другой — вызывают коррозию оборудования и приводят к большим проблемам утилизации хлорсодержащих отработанных жидкостей в связи с возможным образованием высокотоксичных диоксинов. Впоследствии ввиду широкого распространения в производстве современных автомобилей систем очистки выхлопных газов [3] стало очевидным, что длительное использование смазочных масел с присадками приводит к разрушению этих систем и снижает тем самым защиту окружающей среды. В силу этих причин в химии смазочных материалов возникло и получило дальнейшее развитие новое направление Low (Zero) SAPS [низкое содержание или полное отсутствие сульфатной золы (sulphated ash), фосфора (phosphorus) и серы (sulphur)].

Цель обзора — рассмотрение актуальных проблем современного смазочного материаловедения, связанных с синтезом и использованием относительно безопасных и малотоксичных присадок к смазочным

материалам с минимальным содержанием экологически «вредных» элементов — хлора, фосфора, серы, металлов.

### Системы очистки выхлопных газов

В общем случае системы очистки выхлопных газов включают каталитический нейтрализатор выхлопных газов (SCR, selective catalytic reduction), в котором протекает активное восстановление оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) до молекулярного азота, а также окисление монооксида углерода и несгоревших углеводородов до  $\text{CO}_2$ . Эти устройства впервые появились в 1970 г. и сыграли ключевую роль в уменьшении загрязнения воздуха, особенно в крупных городах с интенсивным движением транспорта. Другим важным компонентом в системе очистки выхлопных газов является сажевый фильтр (DPF, diesel particulate filter), который в комбинации с устройством для рециркуляции выхлопных газов (EGR, exhaust gas recirculation) служит для сжигания сажи, образующейся в отработанных газах в дизельных двигателях. Для снижения температуры сгорания частиц сажи иногда в систему вводят оксид церия. Общий вид системы для переработки выхлопных газов дизельного двигателя приведен на схеме.

После появления систем очистки выхлопных газов и их широкого применения довольно быстро стало понятным, что некоторые компоненты смазочных материалов оказывают отрицательное влияние на работоспособность таких систем [4]. Особенно сильное дезактивирующее действие оказывали такие компоненты, как атомы фосфора и серы, а также зола от сгорания металлосодержащих соединений.

### Свойства диалкилдитиофосфата цинка

В качестве наиболее показательного примера рассмотрим свойства диалкилдитиофосфата цинка ZnDTP, который является широко распространенной во всем мире полифункциональной присадкой к смазочным маслам:

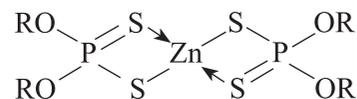
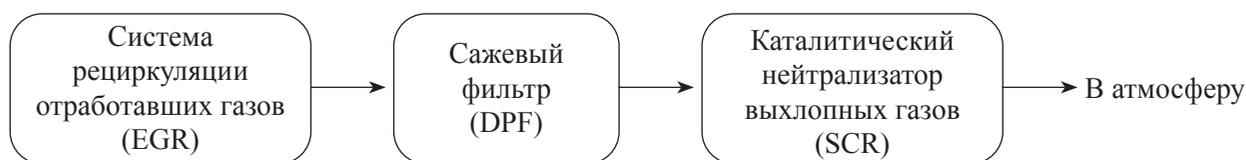


Схема системы очистки выхлопных газов



Это комплексное соединение начали применять в составе масел начиная с 1940 г., и к настоящему времени в литературе имеются сотни работ, посвященных его строению и активности как антиокислительной, противоизносной и антикоррозионной присадки, наиболее важные для смазочного материаловедения свойства ZnDTP описаны в обзоре [5].

Во многих работах показано, что в процессах трения комплекс цинка формирует на трущихся металлических поверхностях железа относительно толстые (50–200 нм) пленки стекловидного материала фосфата/полифосфата цинка [6]. Образующиеся пленки также могут содержать фосфаты железа [7], а если масло содержит кальциевый детергент, то и фосфат кальция [8]. Пленки из ZnDTP, которые возникают очень быстро даже при температуре ниже 50°C, образуются только в местах контакта трущихся поверхностей и препятствуют износу как барьерное покрытие [9]. Также имеются предположения, что атомы серы способны снижать износ за счет перевода абразивных частиц оксида железа в менее активные частицы сульфида железа [10]. В целом две ключевые особенности придают дитиофосфату цинка высокие противоизносные свойства. С одной стороны, дитиофосфат цинка участвует в образовании защитных слоев с высокой скоростью, с другой — эти слои содержат минимум железа. Отсюда следует, что по мере того как защитные трибослои изнашиваются и заменяются, это не вызывает коррозионно-абразивный износ металла, как если бы эти слои включали соединения железа. Кроме противоизносных свойств дитиофосфат цинка является прекрасным антиоксидантом, активно катализирует процесс разложения гидропероксидов на нерадикальные продукты, а также проявляет антикоррозионную активность [5].

Тем не менее компоненты этой присадки, попадая в систему очистки выхлопных газов, приводят к нарушению работы этой системы. Атомы фосфора ZnDTP при разложении переходят в состав молекулы фосфата цинка, а также выделяются в виде паров оксида фосфора. Фосфат цинка концентрируется на поверхности катализатора и собирается в сажевом фильтре, в то время как пары оксида фосфора реагируют с пористой матрицей оксида алюминия, и происходит разрушение частиц катализатора [4, 11].

Основным источником серы в выхлопных газах является топливо, но она может образовываться и

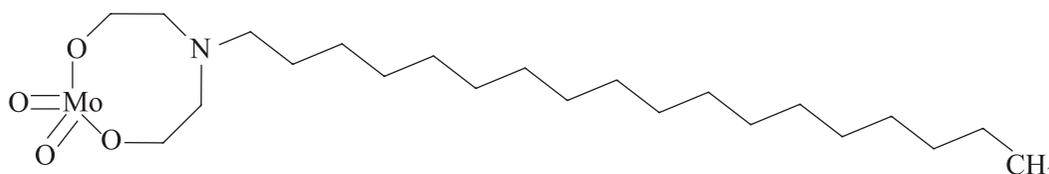
из ZnDTP, а также из сульфонатных детергентов. Полагают, что сера в выхлопных газах находится в виде диоксида SO<sub>2</sub>, который и оказывает отравляющее действие на катализатор как в окислении, так и в восстановлении оксидов азота до молекулярного азота [12, 13]. Зола состоит из твердых малых по размеру частиц солей металлов, которые образуются из ZnDTP, из кальциевых или магниевых детергентов, а также частиц металлов — продуктов износа. Зола может блокировать катализатор, но главное ее негативное действие связано с встраиванием в структуру и в конечном счете с блокировкой сажевого фильтра [14, 15]. Таким образом, замена дитиофосфата цинка в составе пакета присадок к моторным маслам на присадки LowSAPS является актуальной проблемой, которой в последние десятилетия было посвящено большое число исследований.

### Типы противоизносных присадок, предлагаемых для замены ZnDTP

В обзоре Х. Спайкса [16] приведены типы химических соединений, которые в той или иной степени могли бы оказать противоизносное действие, подобно дитиофосфату цинка. В этом обзоре подробно суммированы результаты исследований, выполненных до 2007 г. и посвященных изучению трибологических свойств (в основном противоизносных и противозадирных) большей части соединений, перечисленных в таблице.

В последнее десятилетие после публикации указанного обзора интенсивность исследований в этой области несколько снизилась, хотя проблема по-прежнему остается весьма актуальной.

*Фосфорсодержащие присадки и комбинации на их основе.* Следует отметить, что, несмотря на негативное действие ZnDTP на систему очистки выхлопных газов автомобилей, его комплексное положительное влияние на антиокислительные, противоизносные и антикоррозионные свойства в сочетании с достаточной простотой синтеза и низкой стоимостью инициировали активный поиск частичной замены этого соединения в комбинации с присадками других классов. Например, в работе [17] предложена противоизносная присадка, состоящая из органического молибдата следующего строения:

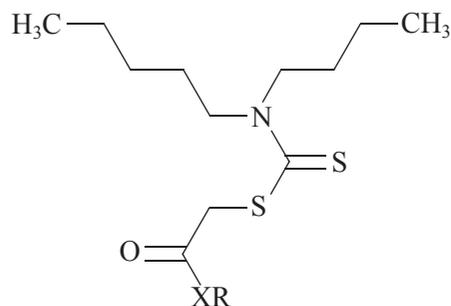


Примеры химического состава присадок с ограниченным содержанием или отсутствием сульфатной золы, серы и фосфора

Содержание элементов в составе присадок			Тип химических соединений
металлы	сера	фосфор	
Да	Да	Да	Диалкилдитиофосфаты металлов (металл — не цинк)
Нет	Да	Да	Тиофосфаты, тиофосфонаты
Да	Нет	Да	Диалкилфосфаты металлов
Нет	Нет	Да	Фосфаты, фосфонаты, аминфосфаты
Да	Да	Нет	Дитиокарбаматы металлов
Нет	Да	Нет	Сульфиды, дитиокарбаматы, S-содержащие гетероциклические соединения
Да	Нет	Нет	Титан-, оловоорганические соединения
Нет	Нет	Нет	Борорганические соединения
Нет	Нет	Нет	N-Содержащие гетероциклические соединения
Нет	Нет	Нет	Другие беззольные соединения, не содержащие S и P
Нет	Нет	Нет	Нанокolloиды, в том числе карбонаты, бораты, фуллерены

и диалкилдитиофосфата цинка. Максимальное снижение диаметра пятна износа в растворе минерального масла наблюдается при использовании соединений Mo и Zn в количестве 2 и 1 мас.% соответственно. Найденный синергический эффект при действии этих соединений авторы подтверждают определением на поверхности износа сульфидов и оксидов металлов (в особенности MoS<sub>2</sub>), а также фосфатов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В другой работе [18] с целью снижения концентрации ZnDTP и повышения его трибологических свойств проведен синтез дитиокарбаминовых производных (DTC) общей формулы



где X = O или S, R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> или C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Изучены свойства трибослоев методом спектроскопии, основанном на исследовании тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES), и протестированы антифрикционные и противоизносные свойства в сравнении с ZnDTP и в комбинации с ним. При этом было показано, что DTC-производные сопоставимы по противоизносным свойствам с

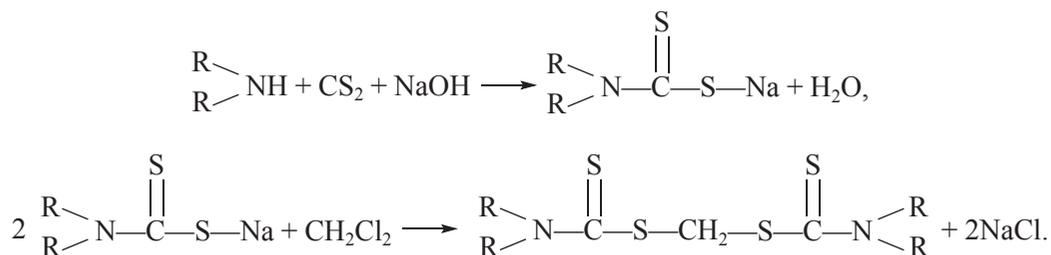
ZnDTP при низких нагрузках, но уступают ему при высоких. Их комбинация при отношении ZnDTP/DTC = 2 обнаружила более высокую противоизносную активность, чем при использовании только одной цинксодержащей присадки. Такое поведение, согласно данным XANES, объясняется большей величиной полифосфатного слоя в случае совместного действия присадок двух типов.

Противоизносные свойства были также исследованы для смесей ZnDTP, включающих вторичные алкильные группы, со сверхщелочными детергентами [19]. Среди изученных детергентов наилучшие результаты получены для сульфонатов, менее эффективны были фенаты и салицилаты.

Значительное число работ посвящено изучению механизма трибологического действия дитиофосфата цинка, образованию защитных трибослоев, их физико-химических свойств, стабильности и т. п. [20–24]. Среди них следует отметить работу [23], где в специально созданных условиях повышенного износа с использованием комплекса методов (просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и др.) показано образование в зоне излома поверхности тонкого (5–10 нм) трибослоя сульфида железа, препятствующего, по мнению авторов, абразивному износу. Практически важные следствия вытекают из результатов работы [24], в которой методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *in situ* изучали динамику изменения физико-химических свойств полифосфатного трибослоя, ответственного за противоизносную активность у ZnDTP. В итоге было показано, что химические характеристики, размеры и долговечность

этого слоя изменяются во времени и в сильной степени зависят от температуры и приложенной нагрузки.

Помимо исследований ZnDTP продолжали появляться работы по фосфорсодержащим присадкам, не включающим атомы металла или серы. Так, например, в качестве противоизносной присадки предложен трифенилфосфортрионат  $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{S}$ , не содержащий атомов цинка и имеющий высокую термическую стабильность [25]. В другой работе [26] рассмотрено использование диалкилфосфата цинка  $\text{Zn}[\text{O}-\text{P}(\text{O})-(\text{OR})_2]_2$ , где вместо атома серы имеется атом кислорода.

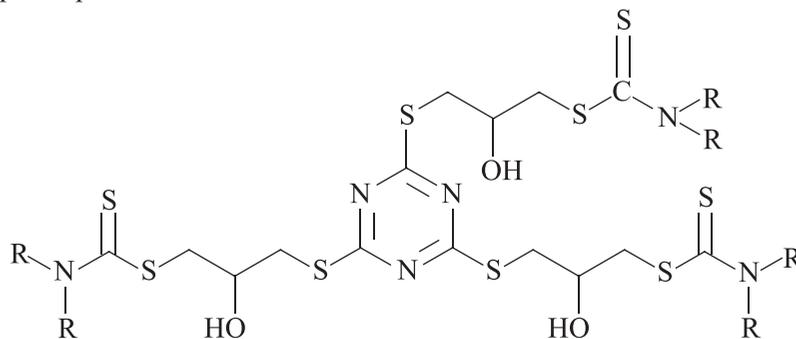


Все эти DTC-соединения проявляют себя в основном как противозадирные или антикоррозионные присадки, их противоизносные свойства выражены, как правило, значительно слабее [29, 30].

Существенно больший интерес при создании новых противоизносных присадок представляют исследования, в которых представлены данные по

*Азотсодержащие присадки.* Среди соединений, способных по эффективности трибологического действия заменить ZnDTP, большого внимания заслуживают диалкилдитиокарбаминные производные (DTC), имеющие вместо атома фосфора атомы азота и не содержащие металлов. Среди DTC-производных наиболее простыми в отношении их синтеза являются эфиры дитиокарбаминных кислот, а также метилен-бис(диалкилдитиокарбаматы) [27–31]. Синтез последних протекает по схеме

изучению комбинации DTC-производных с другими классами соединений, которые обеспечивают в ряде случаев заметный трибологический эффект. Так, например, в работах [32, 33] описан синтез триазинов, включающих в качестве заместителей три N,N-диалкилдитиокарбаминные группы:

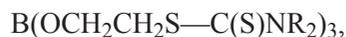


Показано, что синтезированные продукты являются термически стабильными (свыше  $270^\circ\text{C}$ ) и демонстрируют высокие противоизносные свойства в растворе минеральных или растительных масел при их содержании более 1.5 мас%. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на поверхности износа обнаружены защитные слои, содержащие такие элементы, как Fe, C, N, O и S, причем на вершинах поверхности найдены азотсодержащие адсорбционные слои, а внутренние слои включали Fe—O и Fe—S-соединения.

Большой интерес представляют борсодержащие присадки, являющиеся экологически безопасными,

т. е. нетоксичными и биоразлагаемыми, а их сочетание с DTC-производными придает им необходимые трибологические свойства.

В работе [34] синтезированы органические бораты, в которых заместителями являлись DTC-производные с алкильными группами различной длины:



где R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, *iso*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Определение трибологических свойств полученных присадок показало, что они в растворе рапсового масла проявляют заметную противоизносную и противозадирную активность, но малоэффективны как

антифрикционные добавки, причем среди изученных алкильных групп наилучшие результаты были достигнуты для бутильного заместителя.

Подобные по составу органические бораты с DTC-заместителями были синтезированы и изучены как противоизносные присадки в работе [35]:

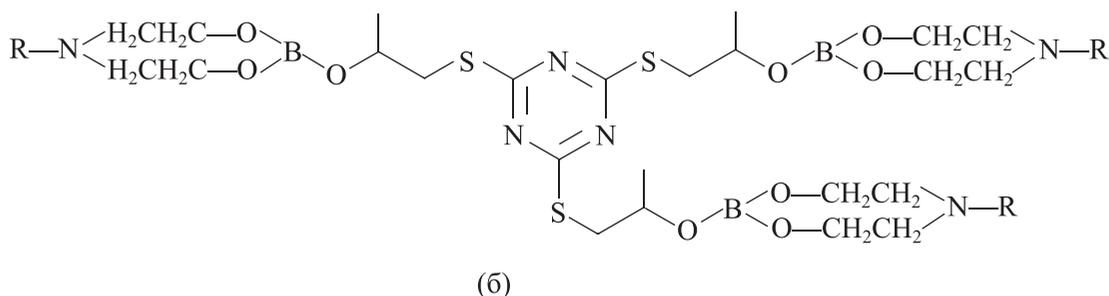
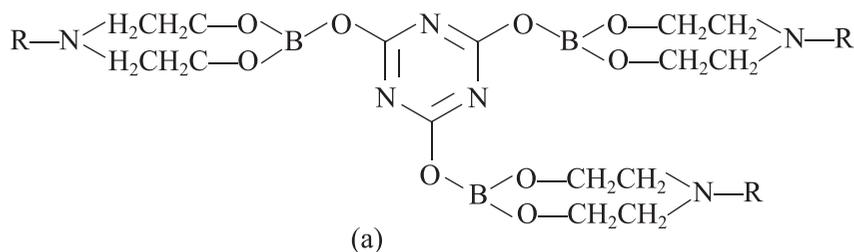


где R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> или C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>.

Было найдено, что синтезированные соединения эффективно снижают износ металла при трении ста-

ли по стали в растворе минерального масла уже при концентрации 0.2 мас%. При этом наличие фенильных заместителей у азота и атомов бора в молекуле присадки способствует улучшению противоизносного действия. Отмечено также повышение противокоррозионной активности изученных присадок.

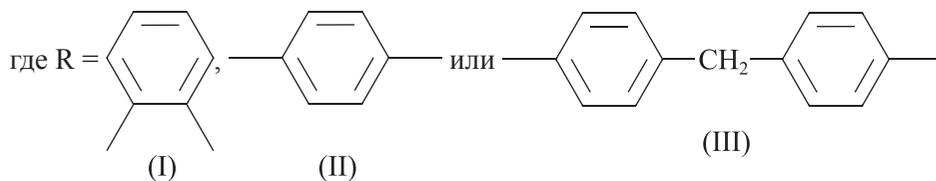
В последнее десятилетие большое внимание ученых-трибологов привлекают азотсодержащие гетероциклические соединения [36, 37], в особенности в сочетании с органическими боратами [38, 39]. В работе [40] проведен синтез двух триазинов, различающихся по химическому составу:



Полученные соединения в отличие от органических боратов (например, трибутилбората) характеризуются очень высокой устойчивостью к гидролизу и значительной термической стабильностью (>285°C). Противоизносная активность этих присадок в минеральном масле резко повышается при введении их в масло в концентрации 0.25 мас%. Примечательно, что в молекуле присадки (б) в отличие от присадки (а) присутствует такой активный элемент, как S, благода-

ря чему присадка (б) обладает антикоррозионными и противозадирными свойствами.

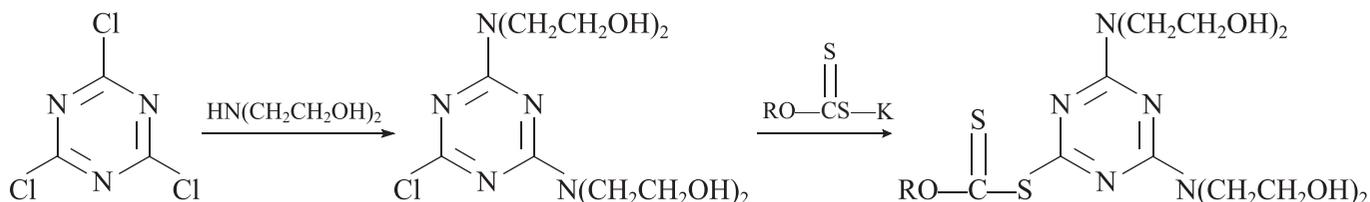
К другому классу азотсодержащих соединений как потенциальных заменителей дитиофосфата цинка в качестве противоизносных присадок относятся основания Шиффа. В работе [41] эти соединения синтезированы на основе салицилового альдегида его реакцией со вторичными аминами:



Противоизносная активность в заметной степени зависела от природы R-группы в составе основания и

изменялась в ряду (III) > (II) > (I). Присадка (III) обнаружилась также высокие противозадирные свойства.

Основания Шиффа с салициловым альдегидом проявляют также синергизм противоизносных свойств в комбинации с промышленной присадкой Vanlube 289 (Vanderbilt Chemicals Co) [42]. Кроме того, ряд работ описывает совместное действие шиффовых оснований и органических боратов, противо-

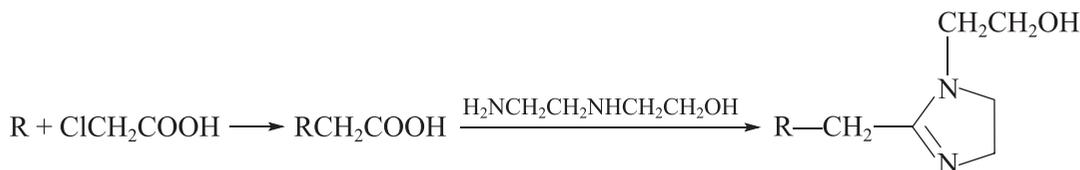


При концентрации в смазочной среде 2.0 мас% присадка не вызывает коррозии и позволяет понижать износ в ~5 раз по сравнению с базовой жидкостью.

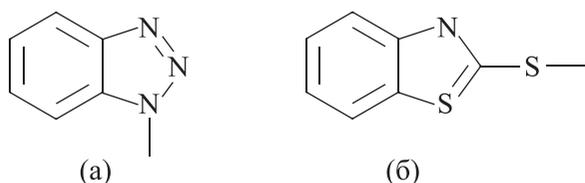
износные свойства которых превышают активность ZnDTP [43–45].

Следует упомянуть еще одну недавнюю работу, касающуюся синтеза присадки на основе ксантогенатного производного триамина, растворимую в водно-спиртовой среде [46]. Синтез присадки осуществлялся по схеме

Еще одно исследование касается синтеза гетероциклических азотсодержащих присадок, растворимых в водно-спиртовых средах и активных в процессах трения и износа [47]:



где в качестве R были бензотриазольная группа (а) или меркаптобензодиазольный остаток (б):



В этой работе показано, что при концентрации присадок в смазочной среде 2.0 мас% диаметр пятна износа снижается почти в 2 раза, а критическая нагрузка возрастает в 4.7 раза. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что поверхностные трибослои содержат полиоксиды железа и азоторганические соединения.

*Иные типы присадок.* Продолжались также попытки получить активные противоизносные присадки на основе неорганических наночастиц. Так, например, в работе [48] в качестве активных присадок, понижающих трение и износ, предложены нанотрубки MoS<sub>2</sub> диаметром 100–500 нм. Следует отметить, что наноразмерные частицы сульфидов молибдена широко применялись в качестве трибоактивных присадок [49–51], но нанотрубки MoS<sub>2</sub> были изучены впервые. Полученные результаты показали, что в растворе поли- $\alpha$ -олефинового (ПАОМ) масла

при концентрации 5 мас% нанотрубки дисульфида молибдена обеспечивают снижение коэффициента трения в 2 раза, а износа — в 5–9 раз, т. е. обладают очень высокой трибологической активностью. Такую эффективность авторы объясняют образованием трибослоев MoS<sub>2</sub> из исходных нанотрубок под напряжением сдвига в результате граничного трения.

Вслед за этой работой авторы [52] использовали нанотрубки MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> в среде поли- $\alpha$ -олефинового масла при трении пластин из стали, покрытых алмазоподобным углеродом; при этом эффективность в снижении трения и износа возрастала еще на 30%.

Противоизносные присадки на основе неорганических фуллеренов, содержащих сульфиды молибдена, были описаны в обзоре [16]. В продолжение этих исследований в [53] синтезирован и изучен фуллерен, включающий сульфиды двух металлов IF–Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> со средним диаметром 25–45 нм. Наилучшие результаты при снижении трения и износа наблюдались для частиц сульфида вольфрама состава 0.5 < x ≤ 0.8, так как именно такие частицы имели наибольшее число дефектов и малую степень кристалличности.

Еще одним типом присадок являются трибологически активные соединения ионных жидкостей, которые не содержат металлы и атомы фосфора, а также могут использоваться при очень низких концентрациях. В работе [54] были протестированы противоизносные и противозадирные свойства ионных

жидкостей, где в качестве катионов были использованы 3-метил-1-октилимидазолий или гептилтриметиламмоний, анионов — бис(трифторметилсульфонил)-имид. Показано, что эти соединения проявляют высокие противозадирные свойства, превышающие в ряде случаев традиционный дитиофосфат цинка.

### Заключение

Анализ литературных данных по противоизносным присадкам в последнее десятилетие показывает, что развитие исследований во многом сводится к модификации синтетическими методами основных классов соединений, известных уже с конца прошлого века (дитиокарбаминовые производные, азотсодержащие гетероциклы, борорганические соединения и др.). Более широко стали использоваться комбинации различных типов соединений, проявляющих синергический эффект в качестве трибологически активных присадок. С развитием экспериментальной техники (сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и т. п.) заметно увеличилось число работ по изучению механизма действия присадок, по определению природы и свойств трибослоев на поверхности трения.

Вместе с тем при рассмотрении перспектив замены ZnDTP трудно оценить предлагаемые новые типы противоизносных присадок, поскольку в различных работах использованы самые разные методы определения трибологических параметров и условия испытаний. Действительно, температура, например, оказывает очень большое влияние на химические реакции присадок, на вязкость среды и на процессы хемосорбции компонентов на поверхности металла. Другой ключевой переменной является контактная нагрузка, поскольку, как известно, износ быстро растет с увеличением нагрузки, а с достижением некоторого критического значения происходит резкий переход от слабого износа к сильному. Между тем некоторые предложенные в обзоре присадки активны в довольно узких пределах нагрузок.

Несмотря на значительное количество предложенных новых противоизносных присадок, трудно ожидать появления такого оптимального сочетания трибологических свойств в молекуле одной присадки, как это демонстрирует ZnDTP. Кроме того, помимо противоизносных, противозадирных и антикоррозионных свойств эта присадка является также прекрасным антиокислителем. Таким образом, решение проблем замены ZnDTP будет связано скорее всего с комбинацией присадок различных типов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

### Информация об авторах

Паренаго Олег Павлович, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4869-4035>  
Оганесова Эмма Юрьевна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6684-6576>  
Лядов Антон Сергеевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>  
Шараева Альмина Александровна,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6465-7368>

### Конфликт интересов

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

### Список литературы

- [1] Minami I., Ichihashi T., Kubo T., Nanao H., Mori S. Tribochemical approach toward mechanism for synergism of lubricant additives on antiwear and friction reducing properties // *Trib. Interface Eng. Ser.* 2005. V. 48. P. 259–268. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(05\)80028-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(05)80028-8)
- [2] DeRosa T. F. Automotive additives // *Next generation of international chemical additives.* 2013. P. 33–62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53788-1.00003-6>
- [3] Koltsakis G. C., Stamatelos A. M. Catalytic automotive exhaust aftertreatment // *Progress Energy Combust. Sci.* 1997. V. 23. P. 1–39. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00003-8)
- [4] Inoue K., Kurahashi T., Negishi T., Akiyama T., Ashimura K., Tasaka K. Effects of phosphorus and ash content of engine oils on deactivation of monolithic three-way catalysts and oxygen sensors // *SAE Tech.* 1992. Paper 920654. <https://doi.org/10.4271/920654>
- [5] Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP // *Tribol. Lett.* 2004. V. 17. P. 469–489. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>
- [6] Barnes A. M., Bartle K. D., Thibon V. R. A. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): Characterization and role in the lubricating oil // *Tribol. Int.* 2001. V. 34. P. 389–395. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(01\)00028-7](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(01)00028-7)
- [7] Eglin M., Rossi A., Spencer N. D. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of tribostressed samples in the presence of Zn DTP: A combinatorial approach // *Tribol. Lett.* 2003. V. 15. P. 199–209. <https://doi.org/10.1023/A:1024805001625>

- [8] Kasrai M., Fuller M. S., Bancroft G. M., Yamaguchi E. S., Reison P. R. X-ray absorption study of the effect of calcium sulfonate on anti-wear film formation generated from neutral and basic ZDDP: Part 1 — phosphorus species // *Tribol. Trans.* 2003. V. 46. P. 534–542. <https://doi.org/10.1080/10402000308982660>
- [9] Fujita H., Glovnea R. P., Speiks H. Study of zinc dialkyldithiophosphate anti-wear film formation and removal process. Part I: Experimental // *Tribol. Trans.* 2005. V. 48. P. 558–566. <https://doi.org/10.1080/05698190500385211>
- [10] Martin J. M. Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: A chemical hardness approach // *Tribol. Lett.* 1999. V. 6. P. 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1019191019134>
- [11] Kumar S., Ferrari V., Burk P. L., Deeba M., Rogalo J. Influence of phosphorus poisoning on TWC catalysts // *SAE Tech. Paper.* 2003-01-3735. 2003. <https://doi.org/10.4271/2003-01-3735>
- [12] Theis Li J., Chun W., Goralski C., Kudla R., Ura J., Watkins W., Chattha M., Hurley R. Sulfur poisoning and desulfation of the lean NO<sub>x</sub> trap // *SAE Tech. Paper.* 2001-01-2503. 2001. <https://doi.org/10.4271/2001-01-2503>
- [13] Asanuma T., Hirota S., Yanaka M., Tsukasaki Y., Tanaka T. Effect of sulfur-free and aromatics-free diesel fuel on vehicle exhaust emission using simultaneous PM and NO<sub>x</sub> reduction systems // *SAE Tech. Paper.* 2003-01-1865. 2003. <https://doi.org/10.4271/2003-01-1865>
- [14] Franz J., Schmidt J., Schoen C., Harpersheid M., Eckhoff S., Roesch M., Leyrer J. Deactivation of TWC as a function of oil ash accumulation — a parameter study // *SAE Tech. Paper.* 2005-01-1097. 2005. <https://doi.org/10.4271/2005-01-1097>
- [15] Nemoto S., Kishi Y., Matsuura K., Miura M., Togava S., Ishikawa T., Hashimoto T., Yamazaki T. Impact of oil-derived ash on continuous regeneration-type diesel particulate filter — JCAPII oil WG report // *SAE Tech. Paper.* 2004-01-1887. 2004. <https://doi.org/10.4271/2004-01-1887>
- [16] Spikes H. Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils // *Lubr. Sci.* 2008. V. 20. P. 103–136. <https://doi.org/10.1002/lvs.57>
- [17] Hu J. Q., Wei X. Y., Dai G. L., Fei Y. W., Xie F., Zong Z. M. Tribological behaviors and mechanism of sulfur- and phosphorus-free organic molybdate ester with zinc dialkyldithiophosphate // *Tribol. Int.* 2008. V. 41. P. 549–555. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.020>
- [18] Fan K., Li J., Ma H., Wu H., Ren T., Kasrai M., Bancroft G. M. Tribological characteristics of ashless dithiocarbamate derivatives and their combinations with ZDDP as additives in mineral oil // *Tribol. Int.* 2008. V. 41. P. 1226–1241. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.03.010>
- [19] Komvopoulos K., Pennecot G., Yamaguchi E. S., Yeh S. W. Antiwear properties of blends containing mixtures of zinc dialkyl dithiophosphate and different detergents // *Tribol. Trans.* 2008. V. 52. P. 73–85. <https://doi.org/10.1080/10402000802163033>
- [20] Gosvami N. N., Baresi J. A., Mangolini F., Konicek A. R., Yablou D. G., Carpick R. W. Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts // *Science.* 2015. V. 348. P. 102–106. <https://doi.org/10.1126/science.1258788>
- [21] Ghanbarzadeh A., Parsaeian P., Morina A., Wilson M. C. T., van Eijk M. C. P., Nedelcu I., Dowson D., Neville A. A semi-deterministic wear model considering the effect of zinc dialkyl dithiophosphate tribofilm // *Tribol. Lett.* 2016. V. 61. P. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11249-015-0629-8>
- [22] Zhang J., Spikes H. On the mechanism of ZDDP antiwear film formation // *Tribol. Lett.* 2016. V. 63. ID 24. <https://doi.org/10.1007/S11249-016-0706-7>
- [23] Soltanahmadi S., Morina A., van Eijk M. C. P., Nedelcu I., Neville A. Experimental observation of zinc dialkyl dithiophosphate (ZDDP)-induced iron sulphide formation // *App. Surf. Sci.* 2017. V. 414. P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.023>
- [24] Parsaeian P., Ghanbarzadeh A., Van Eijk M. C. P., Nedelcu I., Neville A., Morina A. A new insight into the interfacial mechanisms of the tribofilm formed by zinc dialkyl dithiophosphate // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 403. P. 472–486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.178>
- [25] Mangolini F., Antonella R., Spencer N. D. Reactivity of triphenyl phosphorothionate in lubricant oil solution // *Tribol. Lett.* 2009. V. 35. P. 31–43. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9429-3>
- [26] Hoshino K., Kazuhiro Y., Tagawa K., Spikes H. Tribological properties of sulfur-free antiwear additives zinc dialkylphosphates (ZDPs) // *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2011. V. 5. P. 504–510. <https://doi.org/10.4271/2011-01-2132>
- [27] Pat. USA 5514189A (publ. 1992). Dithiocarbamate-derived ethers as multifunctional additives.
- [28] Pat. USA 6743759B2 (publ. 2001). Antioxidant, antiwear/extreme pressure additive compositions and lubricating compositions containing the same.
- [29] Verma V. K., Singh R., Srivastava V., Singh P. K. Tribology and tribochemistry of oil soluble methylene-bis-[dialkyl/alkylaryl-dithiocarbamates] as potential EP additives // *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* 2002. V. 9. P. 209–212.
- [30] Akin M., Tekin N. Preparation of additive package for gear lubricants and determination of tribological properties // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 2 P. 175–180. <https://doi.org/10.1134/S0965544116020109>
- [31] Золотов В. А., Селезнев М. В., Бакунин В. Н., Матвеев П. В. Противозносные свойства беззоль-

- ных дитиофосфатов и дитиокарбаматов в композициях с детергентами в минеральном смазочном масле // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2019. № 3. С. 34–36.
- [32] Zeng X., Li J., Wu X., Ren T., Liu W. The tribological behaviors of hydroxyl-containing dithiocarbamate-triazine derivatives as additives in rapeseed oil // Tribol. Int. 2007. V. 40. P. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.05.005>
- [33] Wu H., Li J., Ma H., Ren T. The tribological behaviors of dithiocarbamate-triazine derivatives as additives in mineral oil // Surf. Interface Anal. 2009. V. 41. P. 151–156. <https://doi.org/10.1002/sia.2921>
- [34] Sun Y., Hu L., Xue Q. Tribological properties and action mechanism of N,N-dialkyl dithiocarbamate-derived S-hydroxyethyl borate esters as additives in rapeseed oil // Wear. 2009. V. 266. P. 917–924. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.004>
- [35] Shah F. U., Glavatskih S., Antzutkin O. N. Novel Alkylborate–dithiocarbamate lubricant additives: Synthesis and tribophysical characterization // Tribol. Lett. 2012. V. 45. P. 67–78. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9855-x>
- [36] Wan Y., Yao W., Ye X., Cao L. L., Shen G. O., Yue O. X. Tribological performance and action mechanism of certain S, N heterocyclic compounds as potential lubricating oil additive // Wear. 1997. V. 173. P. 167–170. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00014-8)
- [37] Zhang J. Y., Liu W. M., Xue Q. J. The effect of molecular structure of heterocyclic compounds containing N, O and S on their tribological performance // Wear. 1999. V. 231. P. 65–70. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00111-8)
- [38] Zhang J. Y., Liu W. M., Xue Q. J. The tribological properties of the heterocyclic compound containing S, N, O and B as additive in liquid paraffin // Wear. 1999. V. 224. P. 68–77. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00330-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00330-5)
- [39] Shen G. O., Zheng Z., Wan Y., Xu X. D., Cao L. L., Yue Q. X., Sun T., Liu A. Synergistic lubricating effects of borate ester with heterocyclic compound // Wear. 2000. V. 246. P. 55–58. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00492-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00492-0)
- [40] Li J., Fan B., Ren T., Zhao Y. Tribological study and mechanism of B–N and B–S–N triazine borate esters as lubricant additives in mineral oil // Tribol. Int. 2015. V. 88. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.03.002>
- [41] Rastogi R. B., Maurya J. L., Jaiswal V. Zero SAPs and ash free antiwear additives: schiff bases of salicylaldehyde with 1,2-phenylenediamine, 1,4-phenylenediamine, and 4,4-diaminodiphenylmethane and their synergistic interactions with borate ester // Tribol. Trans. 2013. V. 56. P. 592–606. <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748115>
- [42] Rastogi R. B., Maurya J. L., Jaiswal V. Low sulfur, phosphorus and metal free antiwear additives: Synergistic action of salicylaldehyde N(4)-phenylthiosemicarbazones and its different derivatives with Vanlube 289 additive // Wear. 2013. V. 297. P. 849–859. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.003>
- [43] Jaiswal V., Kalyari K., Rastogi R. B., Kumar R. Tribological studies of some SAPS-free Schiff bases derived from 4-aminoantipyrine and aromatic aldehydes and their synergistic interaction with borate ester // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 10424–10434. <https://doi.org/10.1039/C4TA01191K>
- [44] Maurya J. L., Jaiswal V., Rastogi R. B. Highly efficient sulfur and phosphorus-free antiwear additives for paraffin oil // J. Eng. Tribol. 2015. V. 230. N 2. P. 222–237. <https://doi.org/10.1177/1350650115597463>
- [45] Kalyani K., Jaiswal V., Rastogi R. B., Kumar D. Sinergistic studies of Schiff base with organoborate as efficient antiwear lubricant additive // J. Eng. Tribol. 2016. V. 231. N 3. P. 357–365. <https://doi.org/10.1177/1350650116658598>
- [46] Wu Y., Hed Z., Zenga X., Renc T., de Vriesb E., van der Heideb E. Tribological and anticorrosion behaviour of novel xanthate-containing triazine derivatives in water-glycol // Tribol. Int. 2017. V. 110. P. 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.02.020>
- [47] Xiong L., He Z., Han S., Tang J., Wu Y., Zeng X. Tribological properties study of N-containing heterocyclic imidazoline derivatives as lubricant additives in water-glycol // Tribol. Int. 2016. V. 104. P. 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.031>
- [48] Kalin M., Kogov'seka J., Rem'skarb M. Mechanisms and improvements in the friction and wear behavior using MoS<sub>2</sub> nanotubes as potential oil additives // Wear. 2012. V. 280-281. P. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.011>
- [49] Tang Z., Li S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present) // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2014. V. 18. P. 119–139. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.02.002>
- [50] Паренаго О. П., Кузьмина Г. Н., Займовская Т. А. Серосодержащие соединения молибдена как высокоэффективные присадки к смазочным материалам (обзор) // Нефтехимия. 2017. Т. 57. N 4. С. 367–379. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040104> [Parenao O. P., Kuzmina G. N., Zaimovskaya T. A. Sulfur-containing molybdenum compounds as high-performance lubricant additives (review) // Petrol. Chem. 2017. V. 57. P. 631–642. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080102>].
- [51] Оганесова Э. Ю., Лядов А. С., Паренаго О. П. Наноразмерные присадки к смазочным материа-

- лам (обзор) // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 10. С. 1371–1387. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100018> [Oganesova E. Yu, Lyadov A. S., Parenago O. P. Nanosized additives to lubricating materials // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 10. P. 1559–1573. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100014>].
- [52] Kalin M., Kogovšek J., Remškar M. Nanoparticles as novel lubricating additives in a green, physically based lubrication technology for DLC coatings // Wear. 2013. V. 303. P. 480–485. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.03.009>
- [53] Dassenoy F., Tannous J., Tremel W., Bruhacs A. Tribological performance of novel IF  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$  inorganic fullerene // Tribol. Lett. 2009. V. 37. P. 83–92. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9493-8>
- [54] Schneider A., Brenner J., Tomastik C., Franek F. Capacity of selected ionic liquids as alternative EP/AW additive // Lubr. Sci. 2010. V. 22. P. 215–223. <https://doi.org/10.1002/lc.120>
-