

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.72:538.9 (075.8)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств металлов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями

А. Г. Сырков[✉], В. Р. Кабиров, А. П. Помогайбин, Нго Куок Кхань

Санкт-Петербургский горный университет,
21-я линия В.О.,1, Санкт-Петербург 199106, Российская Федерация

Аннотация

Стабилизация функциональных свойств дисперсных и компактных металлов, а также регулирование их реакционной способности, улучшение водоотталкивающих, антифрикционных и антикоррозионных свойств за счет создания защитных пленок на поверхности является актуальной проблемой получения новых материалов. Более ранние исследования, проведенные в НОЦ «Нанотехнологии» Горного университета (СПГУ), показали, что совместная хемосорбция паров этилгидридсилоксана и поверхностно-активных веществ на основе четвертичных аммониевых соединений благотворно влияет на водоотталкивающие свойства металлов. Для физико-химического обоснования механизма гидрофобизации поверхности и антифрикционного эффекта модифицированных дисперсных металлов впервые проведено исследование электрофильно-нуклеофильных свойств активных веществ-модификаторов, наносимых на металл, с использованием метода квантово-химического моделирования в программном комплексе HyperChem. Определены дипольный момент, энергия высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей, электрофильно-нуклеофильные свойства. Получены серии возрастания нуклеофильных/электрофильных свойств и дипольного момента для модификаторов. Определены донорно-акцепторные свойства, различия в характеристиках молекул активных веществ алкамона, триамона и гидрофобной кремнийорганической жидкости. Установлены закономерности формирования гидрофобных и антифрикционных свойств компонентов систем индустриальное масло И-20 – поверхностно-модифицированный металл с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами наносимых веществ.

Ключевые слова: электрофильно-нуклеофильные свойства, дисперсные металлы, олигомер этилгидридсилоксана, квантово-химическое моделирование, гидрофобность, антифрикционные свойства

Для цитирования: Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П., Нго Куок Кхань Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств материалов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

For citation: Syrkov A. G., Kabirov V. R., Pomogaybin A. P., Ngo Quoc Khan. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surfaces-modified metals with ammonium and organosilicon compounds. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

✉ Сырков Андрей Гордианович, e-mail: syrkovandrey@mail.ru
© Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П., Нго Куок Кхань, 2021



1. Введение

Стабилизация функциональных свойств металлов, как дисперсных, так и компактных, а также регулирование их реакционной способности, улучшение водоотталкивающих, антифрикционных и антикоррозионных свойств путем создания тончайших защитных пленок на поверхности является актуальной проблемой создания новых материалов. Одним из перспективных подходов получения названных материалов является разработанный в СПбГУ метод наслаивания разноразмерных молекул на металлах (патент РФ № 2425910), внедренный на ряде предприятий минерально-сырьевого комплекса Российской Федерации и Республики Беларусь. В рамках исследований НОЦ «Нанотехнологии» Горного университета было доказано, что хемосорбция паров олигомера этилгидридсилоксана совместно с поверхностно-активными веществами на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) повышает водоотталкивающие свойства металлов, таких как, например, алюминий и медь [1–3]. В рамках данного исследования в качестве металла-подложки применялся дисперсный порошок меди марки ПМС-1 (Cu) – ГОСТ 4960-75. Интерес к медному порошку объясняется потенциалом практического применения в качестве присадок к смазочным композициям различного назначения и компонентов нагревательных элементов [4–7].

Современные разработки в области физической химии, химической технологии, посвященные улучшению свойств масел и смазок, способствуют решению обозначенных задач [8–10]. В то же время многие известные присадки и наполнители являются достаточно дорогими и не всегда отвечают требованиям экологической безопасности. Последние разработки Санкт-Петербургского Горного университета в области поверхностного модифицирования дисперсных металлов органическими препаратами на основе четвертичных аммониевых соединений позволяют добиваться значительного антифрикционного эффекта при добавлении соответствующих присадок в смазочные композиции [4]. Исследования, проводимые, в том числе и в рамках данной работы, позволяют не только обосновать существенный антифрикционный, антикоррозионный, водоотталкивающий эффекты при введении добавок в органические матрицы масел, смазок и красок, но и описывают химические принципы синтеза поверхностно-модифицированных металлов, включая обоснование

применяемых реагентов в синтезе, исходя из меди ПМС-1. Соответствующая технология является, по сути, энерго- и ресурсосберегающей технологией синтеза, поскольку наслаивание аммониевых соединений происходит при комнатной температуре, а количество наносимого модификатора составляет не более 1 массового % от образца. Монослойное нанесение вещества (5 мг/м²) обеспечивает значительную экономию материальных ресурсов [1].

При исследовании гидрофобных и антифрикционных свойств поверхности модифицированных образцов на основе медного порошка ПМС-1 были выявлены интересные эффекты при нанесении органических модификаторов (аммониевые соединения и этилгидридсилоксан) в различных комбинациях на поверхность дисперсной меди [1, 2]. Установлено, что значительным усилением водоотталкивающих свойств характеризуются образцы вида Cu/T/A, Cu/A/ГКЖ, Cu/(A+T) обработанные этилгидридсилоксаном (ГКЖ), триамоном (Т) и алкамоном (А) – препаратами на основе четвертичных соединений аммония [1, 2]. При этом обработка только одним модификатором не дает усиления гидрофобности поверхности образцов. Важно заметить, что по литературным данным нанесение трех и более слоев не приводит к значительному гидрофобному и антифрикционному эффекту в силу слабого взаимодействия слоев с твердой подложкой [1, 3].

Целью данного исследования является изучение антифрикционных свойств присадок на основе дисперсной меди в составе индустриального масла И-20, анализ электрофильно-нуклеофильных свойств молекул-модификаторов, применяемых при получении пленок на дисперсных металлах, методами квантово-химического моделирования для дальнейшего физико-химического обоснования антифрикционного эффекта в составе смазок и эффекта гидрофобизации поверхности модифицированных дисперсных металлов.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходного дисперсного металла использовали порошок медный стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009). Современным подходом к получению тонких пленок на поверхности дисперсных и компактных металлов является применяемый в данной работе метод наслаивания разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония, ко-

торый показал себя перспективным методом регулирования различных свойств поверхности дисперсных металлов, таких как медь, алюминий, никель и др. Модифицирование поверхности медных порошков проводили в парах алкамона (ГОСТ 10106-75) и (или) триамона (ТУ 6-14-1059-83) на основе ЧСА, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ) на основе этилгидридсилоксана при комнатной температуре, давления паров 0.7–1.0 мПа [1–4]. Особый интерес представляет возможность синергетического усиления водоотталкивающих свойств при адсорбции молекул ЧСА и этилгидридсилоксана на поверхности [1]. Состав триамона (Т) – трис-(-оксипропил) метил-аммоний-метилсульфат (ТОММ) – в парах отвечает химической формуле $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ с низкомолекулярными радикалами у атома азота. В состав катиона использованного алкамона (А) входит значительный C_{17} углеводородный радикал. Структурная формула активного вещества используемого алкамона: $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$, где $n = 16$. ГКЖ-94 – гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе органогидридсилоксанов, является олигомером полиэтилгидридсилоксана [11]. ГКЖ используется как реагент для усиления водоотталкивающих свойств текстильных, кожевенных и бумажных изделий, а также изделий из бетона, кирпича и других строительных материалов. Наносится, как правило, из растворов [11]. Находит широкое применение в качестве промышленного гидрофобизатора поверхности в строительстве. В зависимости от последовательности и режима хемосорбции ЧСА и препарата ГКЖ на поверхности исходного медного порошка (Cu) изучались следующие образцы: Cu/(А+Т), Cu/А, Cu/ГКЖ, Cu/Т/А, Cu/А/Т, Cu/Т/ГКЖ, Cu/А/ГКЖ и Cu/Т. Образец Cu/(А+Т) получали в смеси паров А и Т (1:1), Cu/Т/А – путем последовательного нанесения Т и А.

Водоотталкивающие свойства (гидрофобность) оценивались по адсорбции паров воды на поверхности образцов гравиметрическим методом. Относительное давление паров воды около 0.98 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s \rightarrow 1$, где P_s – давление насыщенных паров H_2O). Факт адсорбции паров воды образцами дополнительно контролировали по появлению в РФЭ-спектрах и усилению интенсивности пика с энергией связи 532.5 ± 0.1 эВ, характерной для воды, адсорбированной на металле.

Квантово-химическое моделирование проводилось в программном комплексе HyperChem согласно полуэмпирическому методу MNDO. Методика применения и фундаментальные основы метода расчета изложена в литературных источниках [12–16]. В основе квантово-химических расчетов лежит решение уравнения Шредингера [17]. Прямой расчет многоэлектронных атомов и многоатомных систем представляется нетривиальной задачей в силу значительного объема необходимого расчетного времени. По этой причине в квантовой химии значение приобретают полуэмпирические (приближенные) методы решения этого уравнения [16–18]. По степени приближения все квантово-химические методы делятся на неэмпирические (первопринципный *ab initio*), полуэмпирические, эмпирические (группа методов молекулярной механики) и методы молекулярной динамики [17, 19].

HyperChem – программный продукт, представляющий возможности квантово-механического моделирования атомных и молекулярных структур. Он включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Силовые поля молекулярной механики, которые могут использоваться в HyperChem – это MM+, Amber, OPLS и BIO+ (на базе CHARMM).

Для определения фундаментальных трибологических характеристик: силы ($F_{\text{тр}}$) и коэффициента (f) трения трибосистем промышленное масло И-20 (ГОСТ 20799-88) с добавкой дисперсного поверхностно-модифицированного металла ($M = \text{Cu}, \text{Al}$) использовалась машина трения ДМ-29М. Пара трения машины ДМ-29М представляет собой подшипник скольжения (Вал – сталь 45 (ГОСТ 1050) – вкладыш – бронза БрАЖ 9-4 (ГОСТ 18175), непрерывно смазываемый маслом И-20 с адсорбционно-модифицированными порошками металлов (Cu). Концентрация добавки в составе масла не превышала 1 мас. %. Кроме того, контролировали интегральный показатель трения D , пропорциональный силе трения, методом акустической эмиссии с использованием сертифицированного прибора АРП-11 (давление $P = 47$ МПа) [3,5] (табл. 1).

3. Результаты и обсуждение

В рамках данной работы впервые проведено измерение силы ($F_{\text{тр}}$) и коэффициента трения (f) для трибосистем (медный порошок-промышленное масло И-20) на машине трения ДМ-29М. Из данных рис. 1 и табл. 2 следует,

Таблица 1. Сопоставление адсорбции паров воды (а, г/г) на поверхностно-модифицированном металле (Cu) с величиной интегрального показателя трения *D* (давление *P* = 47 МПа) [1]. *D* для исходного масла И-20-1500

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O} , г/г	<i>D</i> для индустриального масла с порошком
Cu/A	0.0299	1300
Cu/T	0.0268	1100
Cu/T/A	0.0260	270
Cu	0.0445	1450
Cu/(A+T)	0.0310	1480

что наибольшее снижение силы и коэффициента трения в подшипнике скольжения машины трения ДМ-29М при смазывании индустриальным маслом И-20 обеспечивает медный порошок (ПМС-1), обработанный в смесевом режиме (Cu/(A+T)) и последовательном режиме (Cu/T/A) обоими модификаторами (алкамоном и триамоном). Интересно, что образцы Cu/T/A и Cu/(A+T) превосходят по антифрикционным свойствам в составе смазок образцы, модифицированные в парах А и Т по отдельности. Этот, по сути, синергетический эффект проявляется как при оценке антифрикционных свойств на основе интегрального показателя трения *D* [1], так и на машине трения ДМ-29М (табл. 1). По данным табл. 1 и 2 наблюдается превосходство по способности снижать трение присадки вида Cu/T/A над присадками, обработанными только одним модификатором, а также над присадками аналогичного вида Al/(A+T) и Al/T/A на основе дисперсного алюминия (ПАП-2), исследованными ранее [1].

Таблица 2. Характеристика образцов Cu-добавки (1 масс. %), в т. ч. уравнение связи $F_{тр} = \Phi(N)$, изменение $F_{тр}(\Delta F_{тр})$ относительно исходного масла и коэффициента трения (*f*)

№	Присадка к маслу И-20	Уравнение $F_{тр} = \Phi(N)$	R^2	$\Delta F_{тр}(ср.)$, %	$\Delta F_{тр}(N = 5 кН)$, %	$f(N = 5 кН)$
1	Al/(A+T) [1]	$y = 0.0370x + 12.47$	0.991	-11.41	-15.92	0.0075
2	Al/T/A [1]	$y = 0.0480x + 10.81$	0.992	-7.75	-3.69	0.0079
3	И-20 (без добавки) [1]	$y = 0.0500x + 12.29$	0.994	0	0	0.0089
4	Cu/T/A	$y = 0.0375x + 12.02$	0.995	-13.79	-18.22	0.0063
5	Cu/(A+T)	$y = 0.0393x + 12.43$	0.994	-10.29	-14.39	0.0066
6	Cu/T	$y = 0.0395x + 14.69$	0.997	-9.04	-1.86	0.0072
7	Cu	$y = 0.0412x + 15.09$	0.991	+2.65	-2.17	0.0083
8	Cu/A	$y = 0.0418x + 15.90$	0.985	+6.46	-1.40	0.0091

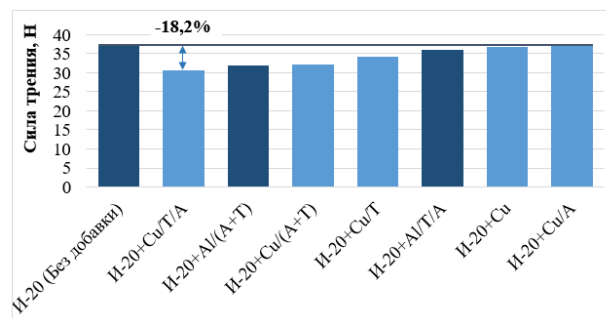


Рис. 1. Значение силы трения в трибосистеме при нагрузке *N* = 5кН, содержащей присадки (1 масс. %) на основе дисперсной меди, модифицированные в различных режимах

По развиваемым представлениям [1, 4] при приближении к режиму «сухого трения» (нагрузочное давление ≥ 40 МПа) антифрикционные свойства трибосистемы в значительной мере определяются свойствами поверхности твердой присадки. Поэтому снижение трения в системе в разы (табл. 1) при высоких давлениях вполне объяснимо с учетом различия поверхности присадок по гидрофобности и адгезии нанесенной пленки ПАВ к металлу [3–5]. Более скромные показатели снижения силы и коэффициента трения в системе с аналогичными присадками (рис. 1, табл. 2, 3) связаны с тем, что измерения названных характеристик на машине трения технически возможно при невысоких давлениях (не более 17 МПа). Усиление антифрикционного эффекта связано с ростом влияния поверхности твердой присадки при переходе от жидкофазного режима трения к граничному, и в дальнейшем к «сухому трению».

Необходимость исследования трибосистем в широком диапазоне нагрузочных давлений

Таблица 3. Зависимость величины коэффициента трения (f) от нагрузочного давления в диапазоне 50-500 кгс на машины трения ДМ-29М

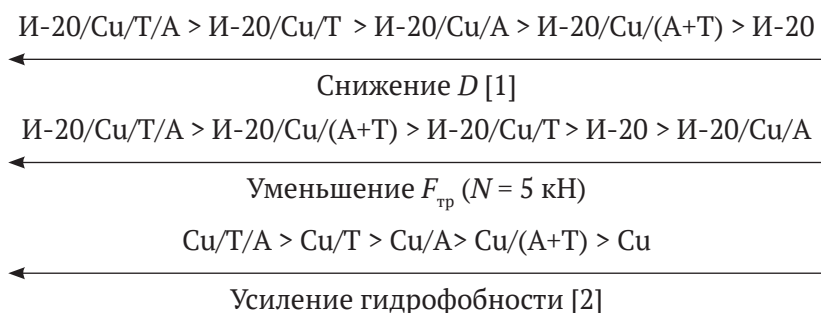
№	Добавка	f , 50 кгс	f , 100 кгс	f , 150 кгс	f , 250 кгс	f , 500 кгс
1	Al/(A+T)	0.0299	0.0173	0.0125	0.0086	0.0064
2	Al/T/A	0.0275	0.0164	0.0127	0.0091	0.0074
3	И-20	0.0308	0.0185	0.0134	0.0098	0.0077
4	Cu/T/A	0.0281	0.0167	0.0118	0.0084	0.0063
5	Cu/(A+T)	0.0291	0.0173	0.0125	0.0088	0.0066
6	Cu/T	0.0339	0.0193	0.0139	0.0098	0.0069
7	Cu	0.0339	0.0205	0.0146	0.0103	0.0075
8	Cu/A	0.0372	0.0209	0.0146	0.0105	0.0077

объясняется распространенностью применения нефтяного индустриального масла в промышленности для смазывания широкой номенклатуры станочного и горного оборудования, характеризующегося неравномерностью нагрузки на рабочий орган.

Зависимость между силой трения и нагрузкой для смазочных композиций с различными Cu-присадками на основе индустриального масла И-20 аппроксимирована линейной зависи-

ниях, с учетом испытания образцов в насыщенных парах воды сотни часов следует, что наиболее гидрофобным из изученных образцов является образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно хемосорбированным алкамоном и этилгидрид-силоксаном [2].

В результате анализа данных рис. 1 и табл. 1 и 2 получены ряды усиления антифрикционных и водоотталкивающих свойств медьсодержащих присадок:



мостью со степенью достоверности R^2 в диапазоне 0.985 – 0.997. Cu-добавки, которые максимально снижают силу и коэффициент трения в трибосистеме (Cu/T/A, Cu/(A+T)), соответствуют уравнениям с минимальными коэффициентами пропорциональности k (табл. 2). Полученные уравнения вида $y = kx + b$ аналогичны формуле закона граничного трения ($F_{\text{тр}} = k \cdot (N + F_{\text{мп}})$), где k – коэффициент трения, N – сила нормального давления (нагрузка), $F_{\text{мп}}$ – добавочная сила за счет межмолекулярного притяжения). $F_{\text{мп}}$ – минимальна для присадки Cu/T/A. Модифицирование меди позволяет регулировать величину $F_{\text{мп}}$ (табл. 2).

Изотермы адсорбции паров воды для большинства образцов на основе меди соответствуют виду изотерм III типа [2] согласно классификации Брунауэра, Деминга и Теллера [19–20]. Из данных, приведенных в более ранних исследова-

Как видно из сопоставления рядов, антифрикционное действие медных присадок в составе трибосистем увеличивается по мере роста гидрофобности последних. Тем не менее, просто нанесение гидрофобного вещества (А или Т) на дисперсный порошок меди (ПМС-1) не позволяет достигать высокого антифрикционного эффекта. Наилучшими антифрикционными свойствами обладают медные образцы, содержащие в поверхностном слое триамон с небольшими по размеру (C_1-C_2) органическими радикалами у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы Т относительно легко заполняют «прорехи» заводской стеариновой стабилизирующей пленки. Также благодаря стерической доступности атомов азота в триамоне создаются благоприятные условия для взаимодействия металл – азот, что усиливает адгезию ПАВ к металлу. В пользу вышеизложенного свидетель-

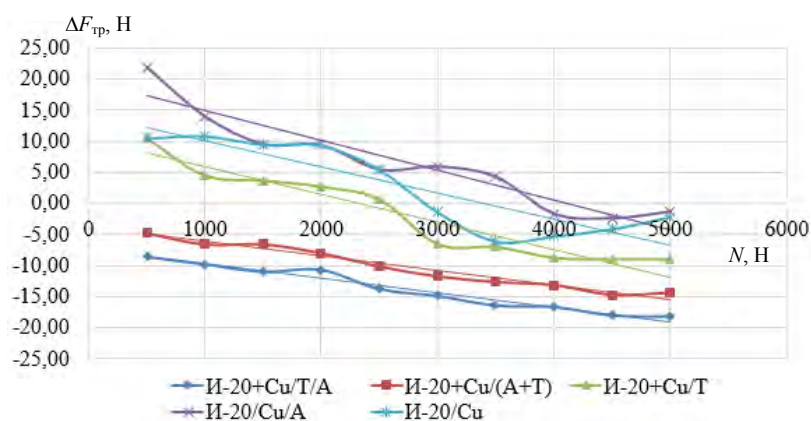


Рис. 2. Зависимость антифрикционного эффекта в трибосистеме от нагрузки для добавок на основе дисперсной меди ПМС-1, модифицированное в различных режимах

ствуют также трибологические характеристики образца Cu/A, обработанного одним алкамоном, добавка которого в состав масла не приводит к усилению антифрикционных свойств по сравнению с добавкой исходного медного порошка ПМС-1 (табл. 2).

В рамках данной работы для определения структурно-химических и нуклеофильно-электрофильных свойств молекул применялся метод квантово-химического моделирования в программном комплексе HyperChem. Определены следующие показатели молекулы: дипольный момент, распределение электростатического потенциала, энергии высшей заполненной молекулярной (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО)

молекулярной орбитали. Знание величины дипольного момента адсорбирующейся молекулы важно, чтобы оценить изменение межфазного потенциала и энергию взаимодействия адсорбата с твердой поверхностью [17, 21–23].

Дипольный момент олигомера этилгидридсилоксана соответствует значению 3.02 Д (табл. 4), а его направление показано пунктирной линией на рис. 3. Наиболее реакционноспособными в случае электростатического взаимодействия (физической адсорбции) являются атомы кислорода (0.66 эВ) органических радикалов. С целью определения нуклеофильных и электрофильных (донорно-акцепторных) свойств молекулы были определены энергии нижней вакант-

Таблица 4. Результаты квантово-химического моделирования активных веществ модификаторов

	ГКЖ-94	Алкамон	ТОМАМ
Дипольный момент [Д]	3.0	20.2	5.3
Энергия ВЗМО [эВ]	2.37	-13.10	-6.21
Энергия НВМО [эВ]	10.10	-1.95	0.38
Потенциал возбуждения молекулы ΔE [эВ]	7.23	11.15	6.59
Электрофильно-нуклеофильная характеристика	Нуклеофил	Электрофил	Нуклеофил

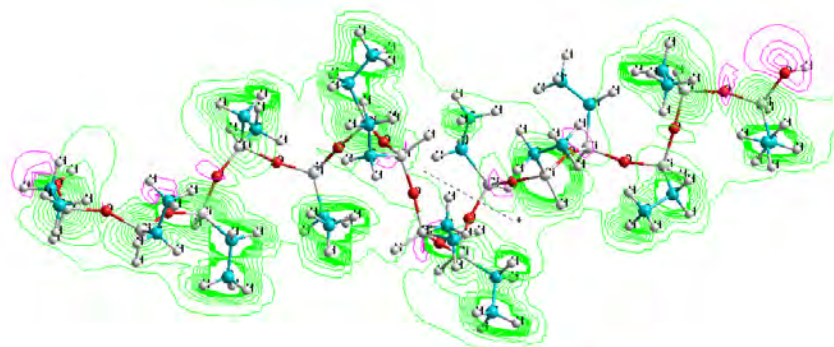


Рис. 3. Визуализация квантово-химической модели олигомера этилгидридсилоксана (n = 15) с распределением электростатического потенциала (атомы кремния – большие серые шары)

ной и высшей заполненной молекулярных орбиталей, которые составили 2.374 и 10.097 эВ соответственно (рис. 4). Поскольку энергия НВМО положительна, молекула олигомера этилгидридсилоксана – нуклеофил. Потенциал возбуждения молекулы составляет 7.233 эВ. Результаты аналогичного анализа других молекул представлены в табл. 4 для молекул активных веществ в составе препаратов на основе четвертичных аммониевых соединений – триамона (ТОМАМ) и алкамона.

Из табл. 5 видно, что наибольшим гидрофобным и антифрикционным эффектом обладают образцы, имеющие в составе поверхностного слоя комбинации модификаторов с различными нуклеофильно-электрофильными свойствами (Cu/A/ГКЖ, Cu/(A+T), Cu/T/A), что способствует химическому (электронному) взаимодействию в системе металл - нанесенные модификаторы, включая взаимодействие между нанесенными веществами. Следовательно, режимы модифицирования, включающие последовательную обработку гидрофобными составами с различными электрофильными свойствами, являются наиболее предпочтительными для получения высоко- и супергидрофобных материалов. Интересно, что модифицирование только одним типом модификатора (А, Т, ГКЖ) не позволяет достичь существенного усиления гидрофобности поверхности по сравнению с исходным медным порошком, по-видимому, из-за ограниченной возможности по стабилизации внешнего гидрофобного слоя поверхности. Комбинирование электрофильных и нуклеофильных модификаторов позволяет не только блокировать гидрофильные центры поверхности, но и добиться повышения устойчивости к внешним воздействиям в целом системы металл-нанесенные гидрофобные агенты.

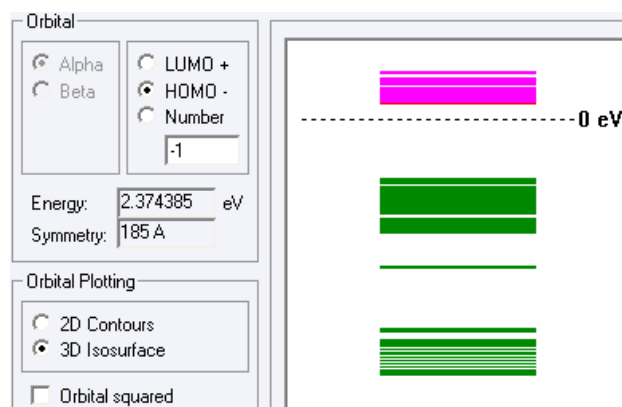


Рис. 4. Распределение молекулярных орбиталей молекулы олигомера этилгидридсилоксана (ГКЖ-94)

По А. А. Абрамзону усиление адгезии пленки ПАВ к твердой поверхности – залог ее успешной гидрофобизации и антифрикционного эффекта [24]. Возможность донорно-акцепторного взаимодействия металл – ЧСА, металл – гидриды кремния неоднократно доказывалась методами ИК- и РФЭ-спектроскопии [1, 25, 26].

Выводы

Впервые измерены фундаментальные трибологические характеристики (сила и коэффициент трения) для образцов на основе меди в составе масла И-20 и сопоставлены с гидрофобностью присадок и антифрикционными свойствами систем при высоких нагрузочных давлениях. В программном комплексе HyperChem проведено квантово-химическое моделирование молекул реагентов, используемых в процессе насливания разноразмерных молекул четвертичных аммониевых соединений на металлы.

В рамках исследования изучены и определены нуклеофильно-электрофильные свойства молекул активных веществ модификаторов по-

Таблица 5. Сопоставление средних значений величины сорбции паров воды ($P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$) во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч и изменения силы трения для разных образцов с электрофильно-нуклеофильными свойствами веществ-модификаторов

Образец	$a_{cp}, \%$	$\Delta F_{тр} (N = 5кН), \%$	Электрофильно-нуклеофильные характеристика веществ-модификаторов (энергия НВМО, эВ)
Cu/A/ГКЖ	0.396	–	Электрофил (–1.95) + Нуклеофил (10.10)
Cu/T/A	0.491	–18.2	Нуклеофил (0.38) + Электрофил (–1.95)
Cu/(A+T)	0.507	–14.3	Нуклеофил (0.38) + Электрофил (–1.95)
Cu/A	0.521	–1.4	Электрофил (–1.95)
Cu/ГКЖ	0.532	–	Нуклеофил (10.10)
Cu	0.534	–2.2	–
Cu/T	0.568	–1.4	Нуклеофил (0.38)

верхности металлов методами квантово-химического моделирования. Свойства молекул сопоставлены с сорбционными характеристиками модифицированных металлов и антифрикционными свойствами в составе индустриального масла. Проведено сравнение донорно-акцепторных свойств молекул с адсорбционными характеристиками поверхности дисперсных металлов. С учетом более ранних исследований в области модифицирования дисперсных металлов и полученных в работе данных по антифрикционным свойствам в составе индустриального масла И-20 установлена связь между различными режимами модифицирования и гидрофобностью поверхности дисперсных металлов. Получены ряды усиления нуклеофильных/электрофильных свойств и дипольного момента для использованных модификаторов. Предложены рекомендации по применению модификаторов на практике.

Заявленный вклад авторов

Сырков А. Г. – научное руководство, редактирование (40 %). Кабиров В. Р. – экспериментальная работа, подготовка материалов (40 %). Помогайбин А. П. – техническая поддержка исследования (10 %). Нго Куок Кхань – работа с литературными источниками, техническая поддержка (10 %).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Сырков А. Г., Бажин В. Ю., Мустафаев А. С. Нанотехнология и наноматериалы. *Физические и минерально-сырьевые аспекты*. СПб.: Политех-Пресс; 2019. 244 с.
2. Сырков А. Г., Плескунов И. В., Кавун В. С., Тарабан В. В., Кущенко А. Н. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при длительном взаимодействии с парами воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 146–154. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/725>
3. Силиванов М. О. *Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммониевые соединения и их влияние на антифрикционный эффект*. Дисс. ... канд. хим. наук / СПб: СПбГТИ (ТУ); 2018.

108 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01008716048>

4. Syrkov A. G., Silivanov M. O., Sychev M. M., Rozhkova N. N. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect. *Glass Physics and Chemistry*. 2018;44(5): 474–479. <https://doi.org/10.1134/s1087659618050206>

5. Ремзова Е. В. *Нелинейность химико-органических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе*. Дисс. ... канд. хим. наук / Воронеж: Воронежский государственный университет; 2013. 140 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01005058782>

6. Slobodov A. A., Syrkov A. G., Yachmenova L. A., Prokopchuk N. R., Kavun V. S. Effect of temperature on solid-state hydride metal synthesis according to thermodynamic modeling. *Journal of Mining Institute*. 2019;239(5): 550–555. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.550>

7. Плескунов И. В., Прокопчук Н. Р., Сырков А. Г., Кабиров В. Р. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2019;2: 98–105. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40802132>

8. Korobochkin V. V., Potgieter J. H., Usoltseva N. V., Dolina A. S., An V. V. Thermal preparation and characterization of nanodispersed copper-containing powders produced by non-equilibrium electrochemical oxidation of metals. *Solid State Sciences*, 2020;108: 106434. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106434>

9. Inamdar A. I., Pathak A., Usman M., Chiou K. R., Tsai P. H., Mendiratta S., Lu K. L. Highly hydrophobic metal-organic framework for self-protecting gate dielectrics. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8(24): 11958–11965. <https://doi.org/10.1039/d0ta00605j>

10. Berezhnoi Y. M., Lipkin V. M., Likhota A. D. The influence of polyelectrolytes on the properties of ultramicro and nanosized powders of copper. *Materials Science Forum*. 2018;945: 505–508. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.945.505>

11. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. *Технология элементоорганических мономеров и олигомеров*. М.: Химия; 1983. 380 с.

12. Ignat'ev V. M., Emel'yanova N. S., Sanina N. A. Quantum chemical modeling in the system polyvinylpyrrolidone—cation of the dinitrosyl iron complex. *Russian Chemical Bulletin*. 2020;69(12): 2265–2269. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3045-7>

13. Грибанов Е. Н., Марков О. И., Хрипунов Е. Н. Квантово-химическое моделирование кластеров

на основе висмута. *Физика и механика материалов*. 2020;43(1): 72–83. https://doi.org/10.18720/MPM.4312020_9

14. St. John P. C., Guan Y., Kim Y., Etz B. D., Kim S., Paton R. S. Quantum chemical calculations for over 200,000 organic radical species and 40,000 associated closed-shell molecules. *Scientific Data*. 2020;7(1): 244. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00588-x>

15. Grambow C. A., Li Y. P., Green W. H. Accurate thermochemistry with small data sets: A bond additivity correction and transfer learning approach. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2019;123(27): 5826–5835. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04195>

16. Kumer A., Sarker M., Paul S. The theoretical investigation of HOMO, LUMO, thermophysical properties and QSAR study of some aromatic carboxylic acids using HyperChem programming. *International Journal of Chemistry and Technology*. 2019;3(1): 26–37. <https://doi.org/10.32571/ijct.478179>

17. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир; 1990. 383 с.

18. Нечаев И. В., Введенский А. В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия в системе MeN(H₂O)_M (Me = Cu, Ag, Au; N = 1–3, M = 1, 2). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 105–115. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/722>

19. Ким А. М. *Органическая химия*. Новосибирск: Издательство Новосибирского ун-та; 2002. 844 с.

20. Lowell S., Shields J. E. Adsorption isotherms. In: *B. S. Powder Surface Area and Porosity*. Dordrecht: Springer; 1984. 320 p. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5562-2_3

21. Робертс М., Макки Ч. *Химия поверхности раздела металл–газ*. М.: Мир; 1981. 359 с.

22. Салем Р. Р. *Физическая химия: Начала теоретической электрохимии*. М.: Ленанд; 2021. 320 с.

23. Pozhidaeva S. V., Ageeva L. S., Ivanov A. M. Comparative analysis of zinc and tin oxidation with acids at room temperatures. *Journal of Mining Institute*. 2018;235(1): 38–46. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.1.38>

24. Абрамзон А. А. *Поверхностноактивные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение*. Л.: Химия; 1988. 200 с.

25. Hussein O. A., Khudhair D. M., Aljbar A. A. A. IR spectroscopic study of triiodosilane (SiI₃) by using semi-empirical quantum program. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1818 (1): 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012014>

26. Pleskunov I. V., Syrkov A. G., Kabirov V. R. Quantum-chemical modeling of quaternary ammonium compounds for modification of metal surface (Book Chapter). In: *New Materials: preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology*. New York: Nova Science Publishers, Inc; 2020. p. 75–84.

Информация об авторах

Сырков Андрей Гордианович, д. т. н., профессор кафедры общей и технической физики Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: Syrkov_AG@pers.spmi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6152-6012>.

Кабиров Вадим Рафаилович, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: vkabirov1@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1842-3733>.

Помогайбин Александр Павлович, магистрант кафедры автоматизации технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: Pomogaibin.sasha@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7325-0682>.

Нго Куок Кхань, аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: ngoquockhanh292@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6742-317X>.

Поступила в редакцию 29.04.2021; одобрена после рецензирования 20.05.2021; принята к публикации 15.06.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.