

## Стабилизация адамантансодержащими диэстерами трибологических свойств моторных масел при критическом перегреве

*В.С. Пилявский, Л.В. Головки, А.Р. Брюзгин, А.И. Хильчевский*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044)558-53-88*

При перегреве синтетических моторных масел свыше 200 °С резко ухудшается антифрикционная эффективность масел вследствие термодеструкции лубрикационных присадок. Установлено, что введение в коммерческие синтетические моторные масла адамантансодержащих диэстеров тормозит ухудшение трибологических характеристик масел при их перегреве. Полученные результаты объясняются образованием стабильных ассоциатов дитиофосфатов металлов с адамантансодержащими диэстерами.

Наиболее важными трибологическими характеристиками моторных масел является их противоизносная и антифрикционная эффективность [1]. В современных форсированных автомобильных двигателях с турбонаддувом при средней объемной температуре масла в камере 100–120 °С в наиболее термонагруженных областях (верхняя часть поршней, турбины) моторное масло перегревается до 200 °С и более [2]. Как показано в работе [3], после перегрева масла до таких температур коэффициент трения увеличивается в 2–3 раза и достигает значений, характерных для базовой основы этих масел без присадок.

Вследствие резкого ухудшения антифрикционной эффективности масел, испытывавших в двигателе критический перегрев, снижается мощность двигателя, увеличивается расход топлива, ухудшаются пусковые качества двигателя, а также возрастает вероятность заклинивания прецизионных узлов трения. Поэтому срабатываемость антифрикционных присадок в маслах под влиянием высокой рабочей температуры является одним из основных факторов, ограничивающих ресурс работы моторных масел в форсированных двигателях.

В настоящее время для предотвращения снижения антифрикционной эффективности моторных масел в высокофорсированных двигателях применяются различные дополнительные добавки к маслам – модификаторы трения. Такие добавки представляют собой суспензии графита, политетрафторэтилена (тефлона) и дисульфида молибдена (товарные присадки Фриктол, MOLGAN, LIQUI MOLY, SLICK-50, SLIDER, Суперлайн-С). Однако при применении таких добавок ухудшаются моющие свойства и фильтруемость моторных масел. При продолжительном их использовании загрязняются фильтры и масляные каналы, образуются избыточные отложения на поршнях, приводящие к ухудшению теплоотвода, локальным перегревам деталей двигателя, залеганию колец и развитию капиллярного заклинивания в двигателе.

Для стабилизации трибологических характеристик моторных масел при воздействии повышенных температур более перспективно использование растворимых в маслах термостабильных антифрикционных присадок. В работе [4] нами были исследованы антифрикционные свойства адамантансодержащих диэстеров в базовых маслах и высказано предположение о возможности применения таких соединений в качестве термостабильных модификаторов трения к моторным маслам. Эти соединения хорошо растворимы в базовых синтетических маслах как на основе эстеров пентаэритрита, так и полиальфаолефинов за счет экранирования объемными фрагментами адамантана связей С–С, и особенно С–О исключительно стойки к термоокислительной деструкции.

Нами было также показано, что при наличии в молекулах таких соединений сравнительно длинных боковых углеводородных цепей они обладают антифрикционной эффективностью в базовых маслах, а при малой длине углеводородных цепочек в молекулах антифрикционная эффективность у этих соединений менее выражена.

Полученные результаты были объяснены образованием на фрикционных поверхностях адсорбционных слоев планарной ориентации, в которых связь с металлом реализуется по двум карбоксильным группам. Наличие в таких молекулах длинных гибких углеводородных цепочек, ориентирующихся при адсорбции на поверхность металла внутрь масляной прослойки, обеспечивает повышенную несущую способность и легкость сдвига граничных смазочных слоев.

Цель данной работы – оценка влияния добавок адамантансодержащих диэстеров на изменение антифрикционной и противоизносной эффективности синтетических полиальфаолефиновых моторных масел при термоокислении их в жестких температурных условиях.

### Экспериментальная часть и результаты исследования

В качестве объекта исследования использовали товарное синтетическое полиальфаолефиновое моторное масло CASTROL RS (класс вязкости по SAE 10W-60 с эксплуатационными свойствами по спецификации API - SJ/CF).

Применяемые адамантансодержащие диэстеры были синтезированы в Институте биоорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ) НАН Украины. Термоокисление масел, содержащих мас. долей добавки диэстеров 0,4 % и не содержащих такие добавки, проводили в параллельных опытах при 220 °С в течение 20 ч в термостатируемых стеклянных ячееках, при этом через объем (100 см<sup>3</sup>) испытываемых масел пропускали поток воздуха с расходом 10 дм<sup>3</sup>/ч.

Антифрикционную и противоизносную эффективность масел до и после их термоокисления оценивали на четырехшариковой машине трения при следующих условиях: материал контактирующих тел – шарикоподшипниковая сталь ШХ15, нагрузка – 200 Н (среднее давление на пятне контакта – порядка 500 МПа), частота вращения верхнего шарика  $N = 1800 \text{ мин}^{-1}$ , время испытаний – 1 ч). Объем испытываемого масла – 10 см<sup>3</sup>; начальная объемная температура масла при испытаниях составляла 20 °С. В процессе испытаний масляная ванна самопроизвольно разогревалась за счет теплоты трения до средней объемной температуры 60–80 °С. В качестве критерия антифрикционной эффективности масла вычисляли значение коэффициента трения в конце процесса трибологических испытаний. Как критерий противоизносной эффективности масел оценивали средний диаметр пятен износа трех нижних шариков.

Химический элементный анализ образцов масла на содержание активных элементов лубрикационных присадок – серы и фосфора – проводили в аналитической лаборатории ИБОНХ НАН Украины.

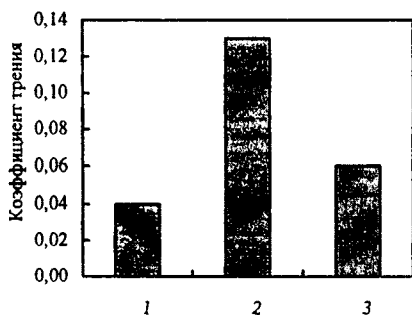


Рис. 1. Изменение антифрикционной эффективности синтетического моторного масла CASTROL после термоокисления: 1 – исходное масло, 2 – масло после термоокисления при 220 °С (20 ч), 3 – масло с добавкой диэстеров адамантана после термоокисления при 220 °С (20 ч)

Как видно из результатов трибологических испытаний, представленных на рис.1, коэффициент трения в термоокисленном масле CASTROL увеличился более чем в 3 раза (2) по сравнению со значениями этого параметра в исходном масле до прогрева (1). Такие повышенные значения коэффициента трения (0,11–0,13) характерны для базовой основы данных масел, что свидетельствует о разложении стандартных антифрикционных присадок (дитиофосфатов цинка) при перегреве масла до критических температур.

В образцах масла, которые содержали добавку адамантансодержащих диэстеров, антифрикционные свойства масла после термоокисления его при 220 °С изменились по отношению к антифрикционным свойствам исходного масла менее существенно: величина коэффициента трения увеличилась с 0,04 (в исходном масле) до 0,06 (в термоокисленном масле).

Сохранение антифрикционной эффективности масла при наличии в нем адамантансодержащих диэстеров после критического перегрева может быть обусловлено двумя причинами:

- антифрикционным действием диэстеров адамантана;
- антифрикционным действием сохраняющихся в масле лубрикационных присадок (дитиофосфатов цинка), термоокислительная деструкция которых тормозится диэстерами адамантана.

На рис. 2 представлены результаты изменения противоизносной эффективности образцов масла, содержащих и не содержащих диэстеры адамантана, после термоокисления. Как видно из этих данных, противоизносная эффективность образцов масла, не содержащего диэстеры адамантана, после перегрева ухудшилась: диаметр пятна износа увеличился на 30 % по сравнению с результатами, полученными при испытаниях исходного нетермоокисленного масла. Противоизносная же эффективность образцов масла с добавкой диэстеров адамантана после перегрева практически не изменилась (рис. 2, 3).

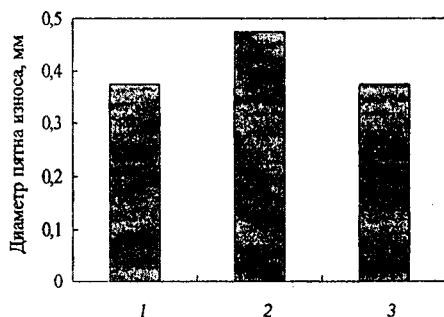


Рис. 2. Изменение противоизносной эффективности масла при термоокислении: 1 – исходное масло, 2 – масло после термоокисления (220 °С, 20 ч), 3 – масло с добавкой диэстеров адамантана после термоокисления (220 °С, 20 ч)

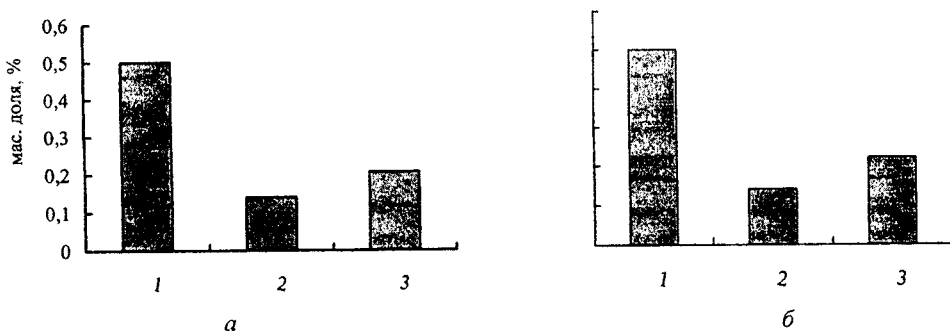


Рис. 3. Влияние дизестеров адамантана на изменение концентрации серы (а) и фосфора (б) в масле CASTROL после его термоокисления при 220 °С в течение 20 ч: 1 – масло в исходном состоянии, 2 – масло после термоокисления, 3 – масло с добавкой адамантансодержащих дизестеров после термоокисления

Как показано нами в работе [4], сами по себе дизестеры адамантана не обладают противоизносным действием. В то же время наблюдаемая стабилизация наряду с антифрикционными и противоизносными свойствами в маслах, содержащих добавку дизестеров адамантана, после критического перегрева масел позволяет предположить, что в основе этого эффекта лежит повышение термостабильности стандартных лубрикационных присадок в масле под влиянием дизестеров адамантана. Это предположение подтверждается данными элементного химического анализа (содержание активных элементов присадок – серы и фосфора) образцов исходного масла и образцов масел, содержащих и не содержащих дизестеры адамантана, после их термоокисления.

В образцах масла с добавкой дизестеров адамантана после термоокисления концентрация как серы, так и фосфора в 1,5 раза выше, чем в термоокисленных маслах, не содержащих дизестеры адамантана (рис. 3). Видимо, дизестеры адамантана образуют в масле стабильные ассоциаты со стандартными лубрикационными присадками – дитиофосфатами металлов [5, 6]. При этом в результате экранирования адамантановой группировкой наиболее слабых связей в дитиофосфатах металлов тормозится их термодеструкция. Окончательное прояснение механизма данного эффекта требует более детального исследования.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что адамантансодержащие дизестеры замедляют срабатываемость лубрикационных присадок при эксплуатации синтетических моторных масел в критически высоких температурных условиях. Введение таких дополнительных добавок в стандартные моторные масла позволит повысить термическую стабильность синтетических масел и продолжить ресурс их работы в высокофорсированных двигателях.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 1310.

1. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.
2. Kanakia M.D., Owens E.S., Peterson M.B., *High temperature lubrication systems for ring liner application in advanced heat engines*, Arnold, Wear science Inc., 1985.
3. Пилявский В.С., Головки Л.В., Лысухо Т.В. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 1–4.
4. Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головки Л.В., *Там же*, 2001, (9–10), 103–106.
5. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
6. Вилпер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.Л., *Заграничные масла и присадки*, Москва, Химия, 1981.

Поступила в редакцию 11.12.2003 г.

## Стабілізація адамантанвмісними діестерами трибологічних властивостей моторних олів у разі критичного перегрівання

*В.С. Пилиаський, Л.В. Головка, А.Р. Брюзгін, А.И. Хільчевський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044)558-53-88*

Під час перегрівання синтетичних моторних олів вище 200 °С різко погіршується антифрикційна ефективність олів унаслідок термодеструкції лубрикаційних присадок. Встановлено, що введення в комерційні моторні оливи адамантанвмісних діестерів гальмує погіршення трибологічних характеристик олів у разі їх перегрівання. Одержані результати пояснюються створенням стабільних асоціатів дітіофосфатів металів із діестерами адамантану.

## Stabilization of tribological properties of engine oils by adamantane-containing diesters at critical overheating

*V.S. Pilyavsky, L.V. Golovko, A.R. Brjuzgin, A.I. Khilchevsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Overheating of synthetic engine oils over 200 °C results negatively in antifrictional efficiency of oils because of thermal destruction of lubricant additives. It has been established that introduction of adamantane-containing diesters reduces tribological characteristics of oils deterioration in case of overheating. The received data are explained by the formation of stable associates of metals' dithiophosphates with adamantane-containing diesters.

### **УВАГА! БІОЛОГІЧНО ЧИСТІ МАСТИЛА!**

На основі рослинних олій розроблено екологічно сприятливі базові олії та ефективні фундаментальні присадки, компаундуванням яких з відомими присадками спеціального призначення створені перспективні композиції моторних, індустріальних, трансмісійних і холодильних олів з покращеними властивостями. Випробування дослідних зразків рідкого мастила на двотактних двигунах (газонокосарки, бензопили, моторні човни, мотоцикли тощо) показали, що будучи майже у 10 раз дешевими, за технічними і експлуатаційними якостями вони не поступаються імпортному аналогам.

З метою прискорення виходу на ринок і впровадження розробок у народне господарство Інститут зацікавлений у співпраці з організаціями різних форм власності. На взаємовигідних умовах передбачається організація виробництва екологічно чистих рідких палив і мастил.

- Крім того, відділ проблем рідких палив і мастил ІБОНХ НАН України готовий надати висококваліфіковану допомогу в:
- розробці технології і освоєнні виробництва нових сортів мастил з наперед визначеними властивостями;
- організації виробництва вдосконаленого концентрату охолоджуючих рідин типу «Тосол» за ТУ і регламентами власної розробки;
- підборі аналогів зарубіжних паливно-мастильних матеріалів для імпоротної техніки;
- реалізації простих технологічних схем одержання якісних мастильних матеріалів шляхом підбору і додавання присадок;
- вивченні ринку паливно-мастильних матеріалів.

Телефон 559-60-59