

## Трибологические свойства синтетических моторных масел после их термоокисления

*В.С. Пилявский, Л.В. Головки, Т.В. Лысухо, А.Р. Брюзгин, В.П. Поважний*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 03094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044)558-53-88*

Исследовано изменение физико-химических показателей и трибологических свойств (противоизносной и антифрикционной эффективности) синтетических моторных масел на основе полиальфаолефинов после их термоокисления при 200 °С. Показано, что основной причиной ограниченного ресурса таких масел при эксплуатации в условиях повышенных температур является снижение антифрикционной эффективности.

Одним из недостатков двигателей внутреннего сгорания (ДВС) является их низкий КПД. Для бензиновых двигателей он составляет 30–35 %, для дизельных – не превышает 40–45 %. Основные потери тепловой энергии (до 50 % всей выделяемой мощности) в ДВС обусловлены теплоотводом через систему принудительного охлаждения с температурой охлаждающей жидкости около 100 °С. Поэтому главным направлением увеличения КПД ДВС в настоящее время считается повышение температурного режима их работы, а в перспективе – создание адиабатного двигателя, обеспечивающего максимальное использование теплоты сгораемого топлива без отвода тепла из активной зоны [1]. Повышение теплового режима работы ДВС увеличивает также полноту сгорания топлива, и тем самым способствует уменьшению количества отходов и токсичности отработанных газов [2].

Ужесточение температурных условий работы ДВС требует применения новых конструкционных материалов с малым коэффициентом температурного расширения, создания теплоносителей на неводной основе с повышенной рабочей температурой и разработки термостабильных моторных масел.

Моторные масла на минеральной основе интенсивно окисляются уже при 120–150 °С. Применение антиокислительных присадок, в качестве которых используют феноксильные или металлокомплексные соединения, тормозит процессы окисления, однако такие присадки эффективны лишь до температуры 150–180 °С [3]. В современных высокофорсированных автомобильных двигателях температура поршней и цилиндров в области верхней мертвой точки превышает 200 °С, поэтому моторные масла на минеральной основе в таких двигателях приходится менять через 6–8 тыс. км пробега. Необходимость частой замены моторных масел помимо чисто экономических затрат создает серьезную экологическую проблему. В Украине из автомобилей за год сливается более 100 тыс. т отработанных масел, вопрос утилизации которых не решен, и они неизбежно попадают в воду и почву.

Основным направлением повышения ресурса моторных масел считается применение синтетических

масел. В качестве их базовой основы используют сложные эфиры пентаэритрита, полиальфаолефины и в ограниченных количествах из-за дефицитности и дороговизны – кремнийорганические жидкости [4]. При изменении температуры вязкость синтетических масел меняется в меньшей степени, чем минеральных масел, поэтому они лучше защищают двигатель при холодных запусках и эксплуатации в повышенных тепловых режимах. Такие смазочные материалы пока кардинально не увеличивают ресурс использования моторных масел. Диапазон работоспособности синтетических масел на основе сложных эфиров пентаэритрита, как и минеральных масел, не превышает 150–180 °С. Более термостойковы масла на основе полиальфаолефинов [5], однако сроки замены даже наиболее качественных синтетических моторных масел в высокофорсированных двигателях не превышают 10–15 тыс. км пробега.

Научно-обоснованные рекомендации сроков замены синтетических полиолефиновых моторных масел в литературе отсутствуют. Ведущие фирмы по производству масел в рекламных целях завышают их в несколько раз, а изготовители автомобилей, наоборот, (не всегда обоснованно) требуют сокращать продолжительность работы двигателей при каждой заливке масла. Более того, в настоящее время не существует однозначного мнения – изменение каких характеристик синтетических моторных масел и в каких пределах является критическим, определяющим необходимость его замены.

Ухудшение качества любого смазочного материала вплоть до невозможности его дальнейшего использования происходит в результате:

- образования при термоокислении кислых продуктов;
- накопления в системе нерастворимых соединений (шламов);
- изменения вязкости;
- потери смазывающих свойств из-за разложения или срабатываемости присадок.

Для моторных масел из всего комплекса смазывающих функций наиболее важными являются противоизносная и антифрикционная способности [6].

Цель настоящей работы – оценка величины изменения противоизносной и антифрикционной эффективностей синтетических моторных масел на основе полиальфаолефинов после их окисления в жестких температурных условиях.

### Экспериментальная часть и результаты исследований

В качестве объектов исследования применяли близкие по базовому составу и исходным смазочным свойствам синтетические полиальфаолефиновые моторные масла ведущих фирм-производителей моторных масел SHELL, TEXACO и MOBIL: SHELL HELIX Ultra SAE 5 W-40 API SJ/CF, TEXACO HAVO Line SAE 5W-40 API SJ/CF, MOBIL 1 SAE 0W-40 API SJ/CF.

Термоокисление масел проводили при 200 °С в течение 20 ч в термостатируемых стеклянных ячейках. Для моделирования каталитического влияния конструкционных материалов двигателя на процесс окисления моторных масел в объеме испытываемого масла помещали пластинки меди, алюминия и стали и пропускали поток воздуха с расходом 10 дм<sup>3</sup>/ч. Физико-химические показатели масел в исходном и окисленном состоянии измеряли по стандартным методикам [7].

Элементный анализ исходных и термоокисленных масел на содержание серы и фосфора проведен в аналитической лаборатории ИБОНХ НАН Украины.

Противоизносную и антифрикционную эффективность масел до и после их окисления 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  $N = 1800 \text{ мин}^{-1}$ , время испытаний – 1 ч). Объем испытываемого масла – 10 см<sup>3</sup>; начальная объемная температура масла при испытаниях – 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 принимали значение коэффициента трения в конце процесса трибоиспытаний, а критерия противоизносной эффективности – средний диаметр пятен износа нижних шариков по окончании процесса трения.

Сравнительный элементный анализ поверхности трения после испытаний в исходных и окисленных маслах выполнен с помощью метода оже-спектроскопии на приборе JAMP-10S (исследования проведены А.В. Самелюком в Институте проблем материаловедения НАН Украины). Диаметр исследуемого пятна на стальных образцах составил 50 мкм при глубине анализируемого слоя до нескольких атомных слоев.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что по термоокислительной стабильности по ГОСТ 23797-79 исследованные масла располагаются в ряду:

SHELL > TEXACO > MOBIL.

Таблица 1. Изменение физико-химических характеристик синтетических моторных масел на основе полиолефинов при термоокислении 200 °С, 20 ч

Марка масла	Кислотное число, мг КОН/г		Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с		δ, %
	до окисления	после окисления	до окисления	после окисления	
SHELL	0,2	0,45	13,28	11,99	9
TEXACO	0,25	0,6	13,00	10,36	20
MOBIL	0,2	1,0	13,57	8,29	38

Кислотное число масел после термоокисления в идентичных условиях для SHELL равно 0,45 мг КОН/г, для TEXACO – 0,6 мг КОН/г и достигает наибольшего значения для масла MOBIL – 1 мг КОН/г. Изменение кислотного числа в таких пределах для моторных масел не критическое [8], поэтому при термоокислении синтетических масел на основе полиолефинов кислотное число не является браковочным показателем.

У всех испытанных масел после их термоокисления уменьшилась вязкость в результате термодеструкции молекул полиолефинов. По стабильности этого параметра исследованные масла расположились в такой же последовательности, как и по изменению кислотного числа. Изменение вязкости после термоокисления масла SHELL составило 9 %, TEXACO – 20, MOBIL – 38 %.

Отмеченное различие в изменении физико-химических показателей исследованных масел при термоокислении, по-видимому, объясняется различиями в их базовом составе, в частности, различной молекулярной массой применяемых в маслах полиальфаолефинов.

На рис. 1 приведены результаты оценки противоизносной эффективности синтетических масел на основе полиолефинов в исходном состоянии и после термоокисления. Как видно из этих данных, корреляции между изменением вязкости масел и их противоизносной эффективностью не наблюдается. Максимальное изменение вязкости после окисления было зафиксировано у масла MOBIL, а наибольшее изменение противоизносной эффективности – у TEXACO (диаметр пятна износа увеличивался от 0,38 мм в неокисленном масле до 0,56 мм в окисленном). Противоизносная эффективность масел SHELL и MOBIL после термоокисления снизилась незначительно (примерно на 10 %).

Для стандартных моторных масел, содержащих противоизносные присадки, диаметр пятна износа после трибоиспытаний в данных условиях находится в пределах 0,4–0,6 мм, а для базовой основы таких масел без присадок – больше 0,7–0,8 мм [8], поэтому ухудшение противоизносной эффективности полиолефиновых синтетических масел в процессе термоокисления не является критическим, требующим их замены.

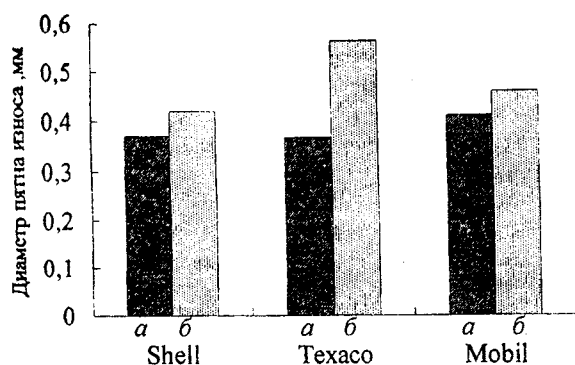


Рис. 1. Противоизносная эффективность синтетических моторных масел: а – исходных, б – после окисления при 200 °С

После термоокисления синтетических моторных масел на основе полиальфаолефинов наиболее существенно ухудшались их антифрикционные свойства (рис. 2). Коэффициент трения в окисленном масле SHELL увеличивался на 100 % (от 0,04 до 0,08), в маслах TEXACO и MOBIL – почти на 200 % и возрастал до значений, характерных для базовой основы этих масел без присадок (0,11–0,12).

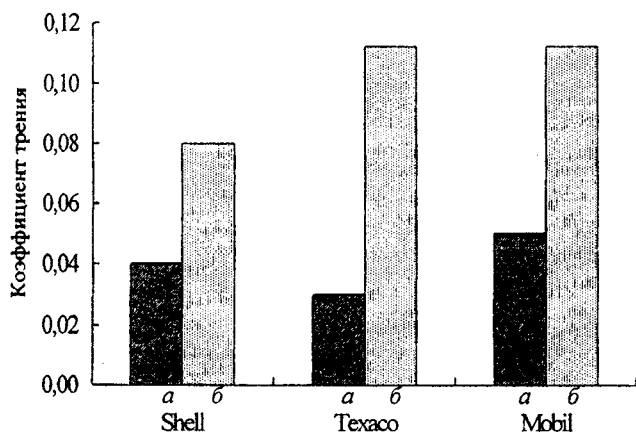


Рис. 2. Антифрикционная эффективность синтетических моторных масел: а – исходных, б – после окисления.

В качестве основной противоизносной и антифрикционной присадки в моторных маслах (как минеральных, так и синтетических) в настоящее время применяются диалкилдитиофосфаты металлов [9, 10], в которых обычно используют цинк. В последние годы концентрация таких присадок в маслах ограничивается из-за повышенной токсичности, образования отложений на клапанах и свечах зажигания, а особенно отравления ими каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. Однако достойной и приемлемой замены дитиофосфатов цинка в моторных маслах пока нет.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходных и окисленных масел на содержание в них серы и фосфора. Как видно из данных табл. 2, в

маслах SHELL и MOBIL содержание серы после термоокисления незначительно увеличилось при одновременном уменьшении количества фосфора (до 1,5 раз). Наиболее резко после окисления уменьшилось содержание серы в масле TEXACO (почти в 8 раз), в нем также существенно уменьшилось и содержание фосфора (в 3 раза). Именно это масло после окисления имело наихудшие противоизносные свойства (рис. 1).

Различие трибологических свойств испытанных масел после их термоокисления, а также несинхронность изменения противоизносной и антифрикционной эффективностей масел при повышении температуры можно объяснить следующим.

Согласно литературным данным [11, 12], молекулы диалкилдитиофосфатов (ДТФ) цинка разлагаются в два этапа. Значение температуры, при которой реализуется первый этап разложения ДТФ цинка, находится в интервале 130–190 °С и зависит от длины алкильных радикалов, причем с увеличением длины углеводородных радикалов термическая стабильность ДТФ цинка повышается. Потеря массы на этом этапе составляет 50–75 %. Среди жидких продуктов, сохраняющихся в объеме масла после первого этапа термического разложения ДТФ цинка, идентифицирован [12] ряд различных серо- и фосфорсодержащих соединений, известных как активные противоизносные присадки. Цинк же на этой стадии, по-видимому, переходит в неорганическую соль метатиофосфорной кислоты, которая выпадает в осадок из масла, о чем, в частности, свидетельствует снижение содержания фосфора во всех маслах после их термоокисления.

На втором этапе разложения ДТФ цинка (в интервале температур 200–260 °С) потеря массы составляет всего лишь 2–10 %. После прогрева свыше этого интервала температур зафиксированы [11, 12] только нерастворимые в масле продукты разложения: сульфиды, дисульфиды, метафосфат цинка.

Продукты первого этапа разложения ДТФ цинка – диалкилсульфидные и диалкилдисульфидные соединения с длиной алкильного радикала более  $C_8$  – имеют температуру кипения свыше 200 °С [13] и сохраняются в объеме масла после его перегрева до таких температур. Именно эти соединения обеспечивают противоизносное действие за счет формирования на фрикционных поверхностях мягких сульфидных пленок, предот-

Таблица 2. Содержание серы и фосфора в исходных и термоокисленных (при 200 °С) маслах

Марка масла	Содержание серы, мас. доля, %		Содержание фосфора, мас. доля %	
	в исходном	в окисленном	в исходном	в окисленном
SHELL	0,31	0,38	0,2	0,14
MOBIL	0,23	0,28	0,18	0,13
TEXACO	0,39	0,05	0,22	0,08

Таблица 3. Содержание активных элементов присадок к маслу (ат. долей, %) в поверхностном слое дорожки трения после трибоиспытаний в исходных и окисленных (при 200 °С) маслах

Марка масла	Содержание серы, ат. долей, %		Содержание цинка, ат. долей, %	
	Исходное масло	Окисленное	Исходное масло	Окисленное
SHELL	10,42	2,38	1,62	2,26
MOBIL	10,62	0,91	3,12	Не обнаружено
TEXACO	10,35	2,04	1,12	—

вращающих схватывание и развитие задиров – износа материала в виде крупных фрагментов (глубинного вырыва). Однако антифрикционной эффективностью эти соединения (и образуемые ими пленки) не обладают.

Результаты сравнительного элементного анализа с помощью метода оже-спектроскопии поверхностных слоев дорожек трения после испытаний в исходных и окисленных маслах (табл. 3) подтверждают это предположение. После трибоиспытаний во всех исходных маслах на дорожках трения зафиксировано значительное содержание серы (около 10 % ат. долей) и цинка (ат. долей 1–3 %). Вне дорожки трения наличия этих элементов не наблюдалось.

После трибоиспытаний термоокисленных масел содержание серы на поверхности трения существенно уменьшилось (ат. долей 1–3 %), а цинк наблюдался после трения лишь в масле SHELL, после окисления оно имело лучшие антифрикционные свойства по сравнению с другими окисленными маслами. Естественно предположить, что именно наличие (или отсутствие) цинка на фрикционной поверхности образцов и определяет величину коэффициента трения при тяжелых условиях испытаний.

Таким образом, основным фактором, ограничивающим срок эксплуатации синтетических полиолефиновых масел в двигателях внутреннего сгорания при работе в жестких температурных условиях (порядка 200 °С), является ухудшение их антифрикционной эф-

фективности. Поэтому для радикального повышения ресурса синтетических моторных масел в высокофорсированных двигателях первоочередной задачей представляется разработка и внедрение антифрикционных присадок с повышенной термической стабильностью.

1. 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.
2. Данилов А.М., *Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив*, Москва, Химия, 1996.
3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
4. Белов П.С., Виппер А.Б., *Производство и применение моторных масел на синтетической основе*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1979.
5. Цветков О.Н., *Процесс получения полиальфаолефиновых масел*, Тез. докл. Седьмого нефтехим. симп., Киев, 1990.
6. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.
7. *Нефтепродукты. Масла и смазки. Нефтепродукты промышленного и бытового потребления. Методы испытаний: Государственные стандарты СССР*, Москва, Изд-во стандартов, 1977, 560 с.
8. Кламанн Д., *Смазки и родственные им продукты*, Москва, Химия, 1988.
9. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
10. Виппер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.Л., *Зарубежные масла и присадки*, Москва, Химия, 1981.
11. Brazier A.D., Elliot J.S., *J. Inst. Petrol*, 1967, 53 (518), 63–76.
12. Coy R.C., Jones R.B., *ASLE TRANS*, 1981, 24 (1), 77–90.
13. *Химический энциклопедический словарь*, Москва, Сов. энциклопедия, 1983.

Поступила в редакцию 17.12.2002 г.

## Трибологічні властивості синтетичних моторних олів після їх термоокиснення

*В.С. Пилявський, Л.В. Головко, Т.В. Лисуха, А.Р. Брюзгін, В.П. Поважний*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 03094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044)558-53-88*

Досліджено зміну фізико-хімічних показників і трибологічних властивостей (протизношувальної та антифрикційної ефективностей) синтетичних моторних олів на основі поліальфаолефінів після їх термоокиснення при 200 °С. Встановлено, що головною причиною лімітованого ресурсу таких олів при експлуатації в умовах підвищених температур є зниження антифрикційної ефективності.

## Tribological properties of synthetic motor oils after thermooxidation

*V.S. Piljavsky, L.V. Golovko, T.V. Lysukho, A.R. Bruzgin, V.P. Povazhny*

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

Change of physical and chemical parameters and tribological properties (antiwear and antifrictional efficiency) of synthetic motor oils on the basis of polyalphaolephines after their thermooxidation has been investigated at 200 °C. It has been shown, that a principal cause of the limited resource of such oils at operation in conditions of the raised temperatures is decreasing of antifrictional ability.

**УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК:  
НАДІЙНИЙ "ОДЯГ" ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ!  
Водостійке покриття для металевих труб на основі  
епоксипраймера і поліетиленової композиційної плівки "Термізол".**

В лабораторії "Старіння та стабілізації покриттів" ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку "Термізол" з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксипраймера ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксипраймера (валками або розпиленням);
- намотка з натягом ( по спіралі) двошарової плівки "Термізол";
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

Температура експлуатації, °С	Від -60 до +90 °С
Адгезія до сталі, кгс/см, не менше	6,0
Товщина праймування, мм, не більше	0,1
Товщина полімерного покриття, мм	
- в один шар,	1,1
- у два шари.	2,2
мінімальна температура формування покриття, °С	10
Час формування покриття, год, не менше	12
Телефон 559-70-24	