

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А.Ф. Хайдаров, Г.Ю. Климентова, И.И. Гаптелганиева, М.В. Журавлева
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

На двухтактные бензиновые двигатели (ДТБД) благодаря их компактности и большой мощности имеется огромный спрос в различных сферах деятельности человека. Конструкционной особенностью ДТБД является отсутствие системы смазки деталей двигателей. Бензо-масляная смесь проходит через двигатель с большой скоростью, именно поэтому масло должно быстро смазывать детали двигателя, создавая на них масляную пленку. Эта особенность и определяет требования к моторным маслам для ДТБД. В современном моторном масле доля базовых масел составляет более 95%, остальную часть смазочных композиций составляют присадки. Нейтрализацией высших изомерных карбоновых кислот (C_{8-16}) гидроокисью лития, в кипящем толуоле, получены литиевые соли. В статье рассматривается возможность использования в качестве компонентов смазывающих композиций литиевых солей высших изомерных карбоновых кислот на основе изопарафиновых и полиальфаолефиновых масел. Были определены физико-химические и трибологические свойства масел. Проведен сравнительный анализ ряда свойств самих масел и масел с присадкой. Показано, что введение в состав масел литиевых солей повышает кинематическую вязкость и температуру вспышки в закрытом тигле, улучшает низкотемпературные свойства и смываемость в бензине, уменьшает вспениваемость. Литиевые соли, относящиеся к поверхностно активным веществам, увеличивают адсорбцию масла на поверхности деталей двигателя. При исследовании трибологических свойств установлено, что введение литиевых солей не улучшает противозносные свойства, однако увеличивает несущую способность масел. Использование литиевых солей, обладающих антидетонационным эффектом, в составе смазывающей композиции предполагает введение противозносных присадок.

Ключевые слова: двухтактные бензиновые двигатели, масло, присадка, литиевые соли, смазывающая композиция, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Производство техники, на которой установлены двухтактные бензиновые двигатели (ДТБД), из года в год возрастает, в связи с их простотой в эксплуатации и дешевизной. По причине жестких условий эксплуатации и низким качеством используемого топлива, происходит сокращение службы ДТБД. Поэтому проведение исследований и разработка присадок для моторных масел, которые будут увеличивать срок службы ДТБД, является актуальной задачей.

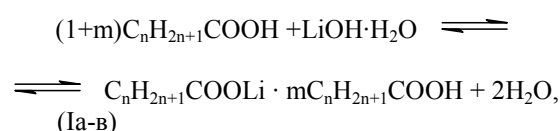
Так как основой смазочных композиций являются базовые масла, необходимо уделить особое внимание их подбору. Анализ литературы [1-3] последних лет показал, что перспективным базовым маслом для ДТБД является продукт гидроизомеризации остатков однопроходного гидрокрекинга вакуумного дистиллята, а именно изопарафиновое масло с вязкостью от 2-4 мм²/с при 100°С. Но так же нельзя забывать про полиальфаолефиновые масла, которые нашли применение в качестве базовых моторных масел.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Ранее было показано [4-6], что литиевые соли высших изомерных карбоновых кислот (ВИКК) улучшают антидетонационные свойства бензинов, при этом уменьшается токсичность продуктов сгорания топлива. С целью исследования смазывающих свойств литиевых солей были синтезированы компоненты присадок, на основе ВИКК (C_{8-16}) широкого изомерного и фракционного состава. Литиевые соли

(I), полученные нейтрализацией кислот гидроокисью лития, отличались по кислотному числу (КЧ).

Синтез солей проводили при кипячении реагентов в толуоле. Воду, образующуюся в ходе реакции, собирали в насадке Дина-Старка. По количеству воды контролировали окончание реакции.



где $n=7-15$, (a) $m=0.45$; (б) $m=0.30$; (в) $m=0$.

Толуол удаляли в вакууме водоструйного насоса, полученные соли (I) сушили до постоянного веса. Для характеристики солей были определены кислотные числа: Ia - 37,3; Ib - 23,3; Iv - 0,8 мг КОН /г.

В качестве объектов для исследования были выбраны базовые масла: изопарафиновое VHVI - 4, производимое ПАО «ТАТНЕФТЬ», и полиальфаолефиновое ПАОМ-4 производства ООО «Нижнекамскнефтехим-Ойл». Выбор базовых масел обусловлен их вязкостными характеристиками, которые соответствуют маслам, применяемым в составе бензо-масляных смесей в ДТБД.

Компоненты смазочных композиций должны иметь хорошую растворимость в маслах для обеспечения равномерной смазки трущихся деталей. Была проверена растворимость полученных солей в маслах. Установлено, что соли (Ia,v) не растворяются в базовых

вом изопарафиновом масле VHVI-4. Введение солей (Iб), в рабочих концентрационных пределах, в масла показала их хорошую растворимость.

Для исследования влияния солей (Iб) на вязкостные характеристики при 40°C были приготовлены образцы при соотношении масла и солей 1:0,03. Измерение кинематической вязкости образцов проводили при помощи капиллярного вискозиметра ВПЖ-4. Полученные результаты представлены на диаграмме (рис. 1).

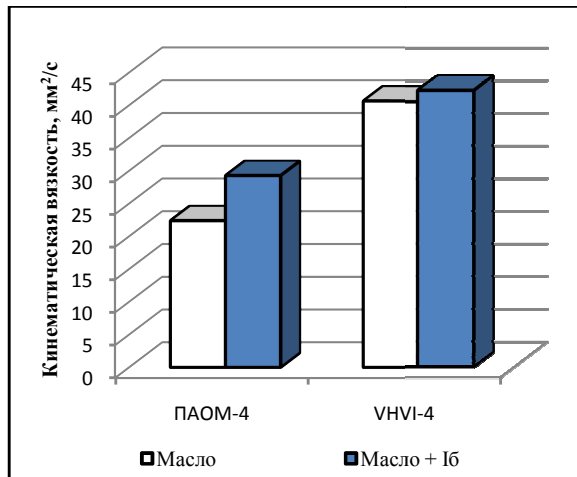


Рис.1. Вязкость образцов

Из приведенных данных следует, что введение солей (Iб) увеличивает вязкость исходных масел, что будет положительно сказываться на адсорбции масла на узлах двухтактного двигателя.

Были проведены дополнительные исследования, по оценке способности масла адсорбироваться на поверхности металла. За основу взята методика оценки смываемости масел с поверхности металла, основанная на работах фирмы Shell (США). Суть метода заключается в последовательном окунании стальной пластинки (20×50 мм) в масло и бензин [7]. Покрытая маслом пластинка окунается в бензин на пять секунд, затем пластинку вынимают, сушат до постоянного веса. Затем операцию повторяют. При этом считается число окунаний, и фиксируется последний вес, при котором на поверхности металлической пластинки не остается масло, то есть первоначальный вес сухой пластинки.

В таб.1 представлены полученные данные: среднестатистические значения трех повторов с расчетом дисперсии (S^2), среднеквадратического отклонения (S) и среднее значение числа окунаний (n). Так как два первых показателя для образцов оказались одинаковыми, дополнительно был введен статистический параметр – коэффициент вариации (K), который определяет изменение числа окунаний в процентах, от среднеарифметического значения.

Табл.1. Среднестатистические значения числа смываемости масел

Образец	n	S^2	S	K, %
VHVI-4	10	0,667	0,816	10,2
VHVI-4+ Iб	20	0,667	0,816	4,1
ПАОМ-4	5	0,667	0,816	16,3
ПАОМ-4+ Iб	10	0,667	0,816	10,2

Анализируя значения полученных параметров, можно сказать, что изопарафиновое масло лучше адсорбируется на металле, чем полиальфаолефиновое. Введение в состав масел солей (Iб) повышает число окунаний, которое характеризует смываемость масел, в 2 раза. Вероятно, это связано с тем, что соли по своей природе относятся к поверхностно активным веществам, увеличивающих физическую адсорбцию масел к поверхности металла, что затрудняет его смываемость. Диапазон изменения коэффициента вариации числа окунаний находится в пределах 4,1... 16,3%, что можно оценить как удовлетворительное.

Таким образом, введение литиевых солей (Iб) в масла увеличивает его адсорбцию на поверхности деталей двигателя.

Было исследовано влияние солей (Iб) на низкотемпературные свойства масел. Анализ образцов был проведен на приборе ИРЭН-2.2., с диапазоном температур от +20 до -70°C и показателями низкотемпературных свойств масел: температурой помутнения (T_n) и температурой нарушения гомогенности (T_h). Образцы готовили смешением компонентов при комнатной температуре и выдерживанием в течение часа. Полученные результаты приведены в таб.2.

Табл. 2. Низкотемпературные свойства образцов

Масло	Низкотемпературные свойства, °C	
	T_n	T_h
VHVI-4	-23,4	-29,8
VHVI-4+ Iб	-22,8	-32,5
ПАОМ-4	ниже -70°C	
ПАОМ- 4 + Iб	ниже -70°C	

Показано, что масло ПАОМ обладает лучшей фазовой стабильностью при низких температурах, чем изопарафиновое. Введение солей незначительно изменяет температуру нарушения гомогенности образца.

Анализ пеногасящих свойств солей определяли при перемешивании образцов (рис.2)

Из диаграммы видно, что литиевые соли (Iб) обладают пеногасящими свойствами, то есть нарушение гомогенности образца происходит при более низких температурах.

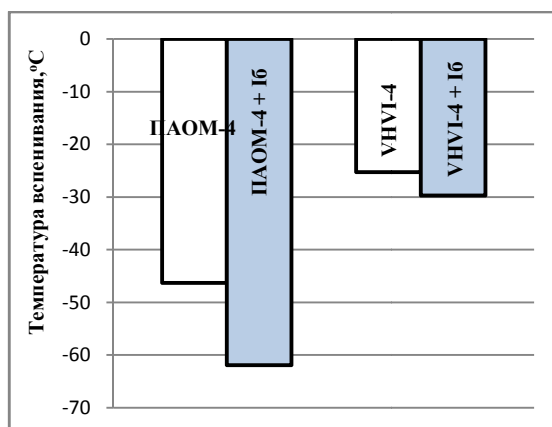


Рис.2. Вспениваемость образцов

Важным параметром, косвенно характеризующим испаряемость моторного масла, является температура вспышки. Следует отметить, что при этой температуре моторное масло еще не воспламеняется, только при поднесении пламени происходит первая вспышка смеси паров масла и воздуха. Температура вспышки в закрытом тигле была определена на автоматическом приборе АТВ-21, полученные результаты представлены в виде диаграммы (рис.3).

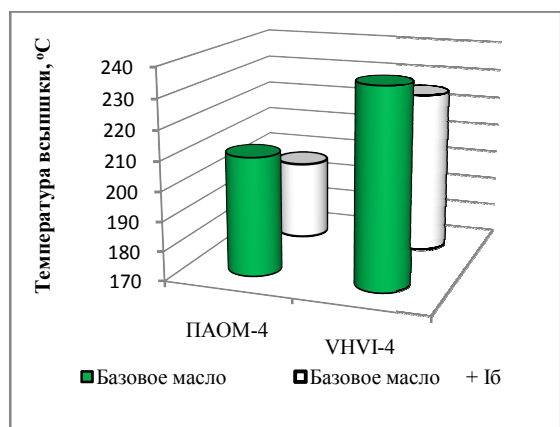


Рис.3. Температура вспышки образцов

Видно, что введение солей незначительно (на 11°С) снижает температуру вспышки. Резкое снижение данного показателя масла, могло привести к интенсивному испарению и сгоранию на высокотемпературных поверхностях и, как следствие, загрязнению двигателя золой, сажей и прочими продуктами горения.

Основным показателем масел, используемых в двигателях внутреннего сгорания, является снижение силы трения в узлах двигателя, то есть их смазывающая способность. К смазочным свойствам относятся: антифрикционные, влияющие на величину трения трущихся деталей; противоизносные, уменьшающие износ трущихся деталей в условиях нормальных нагрузок; противозадирные, предохраняющие трущиеся

поверхности от задира и заедания в условиях высоких нагрузок и температур.

Для оценки смазочных свойств базовых масел использовали метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машины трения ЧМТ-1. Для сравнительного анализа так же исследовали товарное моторное масло Motul Outboard Tech 2T, производства Франции. Для испытания готовили образцы с содержанием лития 15 ppm. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Табл. 3. Трибологические свойства масел

Образец масла	Диаметр износа, мм.	Нагрузка сваривания, Н	Критическая нагрузка, Н	Индекс задира, Н
VHVI-4	0.73	1167	466	284
ПАОМ-4	0.71	1167	441	281
VHVI-4+ соль	0.87	1167	490	283
ПАОМ-4+соль	0.91	1167	490	282
Motul Outboard Tech 2T	0.56	1383	618	345

Полученные данные свидетельствуют, что противоизносные свойства двух базовых масел идентичны, но уступают товарному образцу. Введение литиевых солей в масла снижает их противоизносные свойства, однако при этом наблюдается увеличение несущей способности масел (критическая нагрузка), то есть способности масляной плёнки к самоудержанию на поверхности металла, приближающейся к товарному образцу. Значения индекса задира практически не меняются, что свидетельствует об отсутствии изменения противозадирных свойств масел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования по возможности использования синтезированных литиевых солей высших изомерных кислот в составе смазочных композиций для двухтактных двигателей. Введение литиевых солей улучшает физико-химические свойства масел, но не повышает противоизносные. Вероятно, использование литиевых солей, обладающих антидетонационным эффектом, в составе смазывающей композиции предполагает введение противоизносных присадок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. 2600325 Российская Федерация, МПК⁷ С10 М 169/04. Пакет присадок к моторным маслам и масло, его содержащее [Текст] / Барто Р. В., Золотов В. А., Михин В. И.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Обнинскоргсинтез» - №2015149779/04; заявл. 20.11.15; опубл. 20.10.16, Бюл. №29. - 14 с.
2. Пат. 2642459 Российская Федерация, МПК⁷ С10 М 169/04. Моторное масло для двухтактных бензиновых двигателей [Текст] / Шуверов В. М., Зайнутдинов Р. А. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Союзпромин-

вест» - №2017113108; заявл. 17.04.17; опубл. 25.01.18, Бюл. №3. – 6 с.

3. Самусенко, В. Д. Разработка методики оперативной оценки антизадирных свойств масел для двухтактных бензиновых двигателей [Текст]: дис. канд. тех. наук: 05.17.07: защищена 22.12.2017: утв. 06.03.17/ Самусенко Владимир Дмитриевич/ - М., 2017. - 102 с. - Библиогр.: с. 95-101.

4. Пат. 2152981 Российская Федерация, МПК⁷ C10 L 1/18. Присадки к углеводородному топливу [Текст]/ Маврин В. Ю., Соппин В. Ф., Кадкин О. Н.; заявитель и патентообладатель Казанский государственный технологический университет - №99116913/04; заяв. 30.07.1999; опубл. 20.07.2000., Бюл. №20. – 5 с.

5. Пат. 2203927 Российская Федерация, МПК⁷ C 10L 1/8. Присадка к углеводородному топливу [Текст] / Маврин В.Ю., Коваленко А.П., Климентова Г.Ю. и др.; заявитель Казанский государственный технологический университет, патентообладатель ОАО «Казаньоргсинтез» - №2001122751; заявл. 7.06.01; опубл. 10.05.03, Бюл. № 13. – 4 с.

6. Саркисова П.Д. Химические технологии [Текст] / П.Д.Саркисова // Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники. - 2003. – С.362-371.

7. Войтов, В.А. Критерий оценки качества моторного масла для двухтактных двигателей внутреннего сгорания/ В.А. Войтов, И.И. Сысенко, А.Г. Кравцов // Проблемы трибологии. - 2014. - № 2. - С.29-37.

Хайдаров Азат Фаридович - аспирант ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79673608482. e-mail: azathaidarov@mail.ru

Климентова Галина Юрьевна – доцент ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru

Гаптелганиева Илюза Илгамовна -магистр. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79270365360. e-mail: iluzashka-96@mail.ru

Журавлёва Марина Васильевна – профессор ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79053117735. e-mail: guravleva0866@mail.ru

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PROPERTIES COMPONENTS OF LUBRICANT COMPOSITIONS

A.F. Khaidarov, G.Y. Klimentova, I.I. Gaptelganieva, M.V. Zhuravleva

Kazan National Research Technological University

For two-stroke petrol engines (DTBD) due to their compactness and high power there is a huge demand in various fields of human activity. A structural feature of DTBD is the absence of a lubrication system for engine parts. The benzo-oil mixture passes through the engine at high speed, which is why the oil should quickly lubricate the engine parts, creating an oil film on them. This feature determines the requirements for motor oils for DTBD. In modern engine oil, the proportion of base oils is more than 95%, the rest of the lubricating compositions are additives. Neutralization of higher isomeric carboxylic acids (C8-16) with lithium hydroxide, in boiling toluene, produced lithium salts. The article discusses the possibility of using as components lubricating compositions of lithium salts of higher isomeric carboxylic acids based on isoparaffinic and polyalphaolefinic oils. The physicochemical and tribological properties of the oils were determined. A comparative analysis of a number of properties of the oils themselves and oils with an additive has been carried out. It is shown that the introduction of lithium salts in the oil composition increases the kinematic viscosity and flash point in a closed crucible, improves low-temperature properties and washability in gasoline, reduces foaming. Lithium salts related to surface active substances, increase the adsorption of oil on the surface of engine parts. In the study of tribological properties found that the introduction of lithium salts does not improve the antiwear properties, however, increases the carrying capacity of oils. The use of lithium salts with anti-knock effect in the composition of the lubricating composition involves the introduction of anti-wear additives. At the same time, the number of components ensuring the aggregative stability of the polymerization mixture and the number of capacitive apparatuses (from 4 to 2) are reduced, for the preparation of aqueous solutions of sodium bicarbonate and methylpropylcellulose. Obtained PVC possesses increased thermal stability and a mass of plasticizer absorption. Optimization of the formulation of the polymerization process makes it possible to increase the yield of the polymer, by eliminating losses during the sieving operation.

Key words: vinyl chloride, polymerization, suspension, polyvinyl chloride, optimization, formulation, calcium stearate.

REFERENCES

1. Bartko R.V., "A package of additives to motor oils and its oil," Patent of the Russian Federation 2600325, October 20, 2016.
2. Shuverov V.M., "Motor oil for two-stroke gasoline engines," Patent of the Russian Federation 2642459, January 25, 2018.
3. Samusenko V.D., "Development of methods for the operational evaluation of the anti-scuff properties of oils for two-stroke gasoline engines," dis. Cand. technical sciences, National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, 2017.
4. Mavrin V.Yu., "Additives to hydrocarbon fuels", Patent of the Russian Federation 2152981, July 20, 2000.
5. Mavrin V.Yu., "Additive to hydrocarbon fuels", Patent of the Russian Federation 2203927, May 10, 2003.
6. Sarkisov P.D. "Chemical technologies", Scientific studies of higher schools in priority areas of science and technology, pp. 362-371, 2003.
7. Voitov, V.A., I.I. Sysenko, and A.G. Kravtsov, "The criterion for assessing the quality of engine oil for two-stroke internal combustion engines," Problems of tribology", Ukraine, vol. 2, pp. 29-37, 2014.

Khaidarov Azat Faridovich - postgraduate student of Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +79673608482. E-mail: azathaidarov@mail.ru

Klimentova Galina Yuryevna - associate professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru

Gaptelganieva Iluza Ilgamovna - master student of Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +79270365360. e-mail: iluzashka-96@mail.ru

Zhuravleva Marina Vasilyevna - professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +79053117735. e-mail: guravleva0866@mail.ru