

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛАКООБРАЗОВАНИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

С.В. Горелов, Е.Ю. Кислицин, Г.В. Шувалов, Я.Я. Вельц

Анализируется каталитическое действие различных металлов на окислительные превращения в моторных маслах (ММ). Рассмотрен процесс лакообразования смазочных масел в зависимости от температуры окружающей среды, материала металлической подложки. Приводятся данные по влиянию присадок на параметры ММ.

Контактирование масел в процессе их работы в цилиндропоршневой (ЦПГ) двигателя с металлическими поверхностями и накапливающейся дисперсной фазой, связанное с непрерывным возникновением и нарушением донорно-акцепторных взаимодействий на поверхностях раздела, не только приводит к электризации смазочного масла и модифицированию смазываемых поверхностей, но должно оказывать значительное влияние на процесс окисления и старения масел. Наибольшее каталитическое действие металлической поверхности имеет место при высоком значении работы выхода электрона (высоком положительном значении E_3), когда возрастают акцепторные свойства твердой фазы.

При проявлении поверхностью металла донорных свойств она становится ингибитором окисления. Механизм ингибирования может быть связан с накоплением в масле эмитируемых металлом электронов и насыщении

ими электроотрицательных атомов кислорода, которые не вступают во взаимодействие с молекулами углеводородов масел. Следовательно, некоторые присадки могут оказывать на масло антиокислительное действие не только химически, но и путем понижения работы выхода электрона контактирующих с маслом металлических поверхностей [1]. Последнее наглядно иллюстрируется данными таблицы 1.

Значительную роль в процессе старения масел наряду с объемными изменениями играют их термические и термоокислительные превращения в тонких слоях на нагретых поверхностях, особенно при непрерывном воздействии электрического поля, когда в образовании продуктов пригорания поршневых колец-лаков и нагаров играют роль не только процессы окисления масел, но, главным образом, их термокаталитическая деструкция.

Таблица 1
Степень окисления масел при 220°C в течение 5 ч в контакте с разными металлами

Масло	Металл	Прирост вязкости $\Delta \nu_{50}, \%$	E_3 , вольт
Вазелиновое медицинское	Алюминий	1250	+36
Бакинское	Алюминий	230	+12
	Железо	305	+14
Ромашкинское DC-11	Медь	150	+10
	Алюминий	200	+12
+1% АСК	Медь	250	+18
	Алюминий	73	+4
	Железо	54	-2
Ромашкинское DC-11+12% ДФ-11	Медь	24	-5
	Алюминий	18	-15
	Железо	18	-14

И тот и другой процессы являются основополагающим в способности масел образовывать лаки и влиять на их смазочные свойства, предотвращающие износ и заедание смазываемых деталей при работе ЦПГ двигателей.

В связи с этим вопросы лакообразования масел М-12 и исследование его смазочной способности подлежали специальному рассмотрению в данной работе, при этом в качестве присадок, воздействующих на эти свойства масла, использовали относящиеся к классу полисилоксанов.

Детально изучив процесс лакообразования смазочного масла в зависимости от температуры и давления, а также материала ме-

таллической подложки. Иванов А.В. [2] представил его в виде следующей схемы (рис. 1):

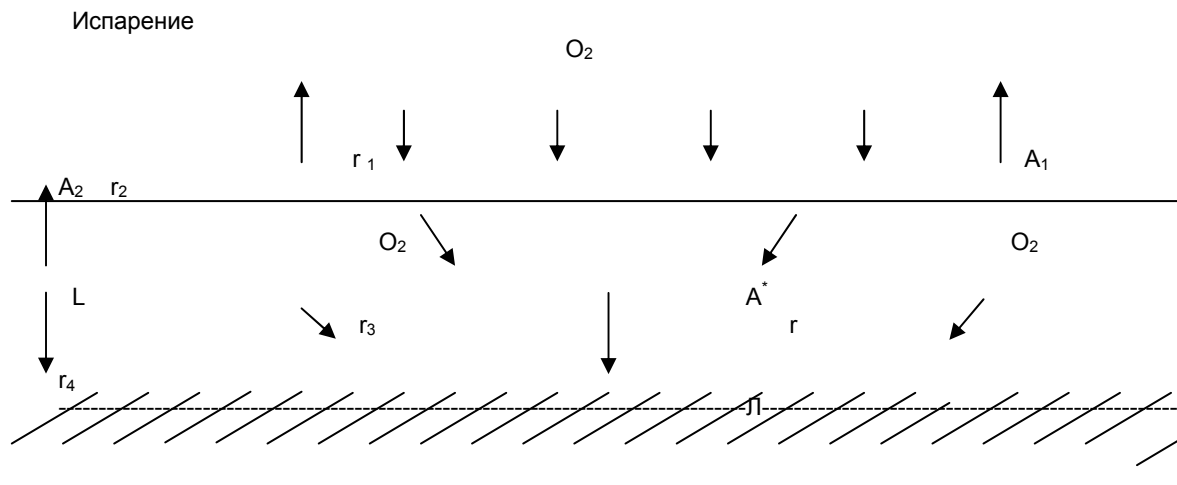


Рисунок 1 – Процесс лакообразования смазочного масла с металлической подложкой

В соответствии с ней в пленке масла толщиной L происходит окисление основных компонентов масла: парафино-нафтеновых A , со скоростью r_3 и ароматических углеводов A_2 со скоростью r_4 в промежуточные продукты A^* .

В свою очередь, A^* полимеризуются и превращаются в лакообразные отложения на поверхности металла $Л$ со скоростью r_5 . С поверхности масляного слоя происходит испарение A_1 и A_2 со скоростями r_1 и r_2 соответственно.

Таким образом, давление воздуха (расход кислорода) оказывает влияние, главным образом, на процесс окисления масел (R_3 и R_4), который определяет их склонность к лакообразованию.

Проведенное нами сопоставление процессов окисления масла М-12 в объеме и тонком слое (таблица 2) показало, что не всегда окисление масла в объеме соотносится определенным образом с лакообразованием, где роль металлической поверхности очень велика, так же как и уменьшение толщины слоя масла за счет его испарения.

Таблица 2
Термоокислительная стабильность масла М-12 при 230°C и влияние на нее полиметилсилоксана ПМС-200А

Масло	в объеме (метод ВНИИ НП), 3ч.			В тонком слое, 0,5 час, % масс.		
	D_c	D_c/D_k	$\Delta v_{40}, \%$	Испаряемость	Рабочая фракция	Лак
М-12	0,338	6,5	34	47,6	49,9	2,5
То же + ПМС –200А, % масс.						
-0,003	0,550	4,5	24	42,6	54,1	3,3
-0,1	0,436	4,5	28	39,4	58,8	1,8

В сторону убывания каталитической активности при лакообразовании металлы по данным А. В. Иванова располагаются в ряд $Fe > \text{нерж. ст.} > Al > Cu$. Это согласуется с приростом вязкости масла без присадок при окислении его в объеме (табл.1). В присутствии присадок зависимости становятся иными. Каталитическое действие металлов должно осуществляться на стадии, когда активные центры металлической поверхности еще не

блокированы адсорбированными продуктами окисления или отложениями, при этом фотографии микроструктуры отложений показали, что даже при интенсивном лакообразовании активные вакансии могут существовать [2].

Поэтому в присутствии присадок, которые в силу своей более высокой поверхностной активности, чем соединения масла, могут более энергично блокировать активные центры катализатора, зависимости могут быть

иными, что видно из таблицы, иллюстрирующей результаты окисления масел в объеме (табл.1).

Металлическая подложка, на которой мы исследовали лакообразование масла М-12, сделана из нержавеющей стали, которая в ряду активности металлов занимает промежуточное место.

Между тем и в нашем случае проявляется роль блокировки активных центров металла присадкой в процессе лакообразования масла М-12 (таблица 2).

Присадкой служил – полиметилсилоксан ПМС-200А, который выполняет роль пеногасителя при работе смазочных масел ввиду своей способности повышать поверхностное натяжение масла на границе с воздухом. Способность ПМС-200А изменять поверхностное натяжение на границе с металлом послужила основанием опробовать его при лакообразовании масел. Это важно, поскольку при подборе присадок различного функционального назначения необходимо учитывать воздействие каждой на функциональные свойства остальных присадок, чтобы не создавать антагонистических композиций, а наоборот, композиций – синергистов.

Как можно видеть из таблица 2, на лакообразование масла с ПМС-200А влияет ее концентрация: при концентрации, которую обычно применяют для этой присадки на предмет снижения пенообразования – 0,003% масс. образования лака в масле повышается, при 0,1% масс.наоборот, снижается. Причина, по-видимому, в том, что, блокируя какую-то часть активных центров стали, присадка снизила испаряемость масла, которая также связана с каталитической активностью металла.

Однако для реакций полимеризации и конденсации количества активных центров достаточно, чтобы оставшийся в результате испарения слой масла стал источником большего количества лака. Толщина слоя масла на металлической подложке влияет не только на диффузию кислорода воздуха через слой, но и способствует явлению активации кислорода металлом в реакциях зарождения цепи, происходящее из-за образования активного комплекса $Me + O_2 \rightarrow [Me...O_2]$ в результате диффузии кислорода к металлической поверхности и его быстрой адсорбции на ней. Считают, что кислород в составе этого комплекса обладает большей реакционной способностью, чем в молекулярном состоянии. Тогда доля реакций зарождения цепей окисления $RH + O_2 \rightarrow R$, будет много меньше доли реакций зарождения цепи с участи-

ем металла. По данным А. В. Иванова зависимость скорости процесса окисления от толщины слоя в большой степени проявляется при атмосферном давлении, ибо определяется не только составом окисляемой среды, но и скоростью диффузии и растворения кислорода воздуха в масле. С помощью повышения концентрации присадки ПМС-200А блокируется большая поверхность металлической подложки, поэтому имеет место снижение испаряемости и лакообразования и повышение количество рабочей фракции масла. Более высокую концентрацию ПМС-200А в масле на процесс лакообразования не исследовали, ибо присадка имеет ограниченную растворимость в масле.

Другие соединения из полиметилсилоксанов близки по лакообразованию ПМС-200А при той же концентрации и температуре: содержание лака наименьшее при добавлении в М-12 ПМС-100 (1,3 % масс.), наибольшее – ПМС –20А (3,1 % масс.), т.е. все исследованные нами полиметилсилоксаны, кроме последнего снижают лакообразование масла при 230°C. Количественная оценка процесса лакообразования ММ возможна с использование комплекта приборов для анализа параметров смазочных масел [3-5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шор Г.И. Исследование свойств смазочных масел в связи с электрическими явлениями на поверхности раздела: Дис...канд. хим. наук: 05.17.07. – М., 1971. – 193 с.
2. Иванов А.В. собенности окисления нефтяные масел в тонком слое: Дис...канд. хим. наук: 05.17.07. – М., 1987. – 162 с.
3. Беллон, В.Ю., Прохоров В.П., Шувалов Г.В. Физико-химические методы анализа в контроле качества горючесмазочных материалов //Энергетика, экология, энергосбережение, транспорт: Тр. научно-техн. конф. – Новосибирск: Новосиб. гос. акад. водн. трансп., 2002. – С. 164-169.
4. Гулик Е.И. Справочник по горючесмазочным материалам в судовой технике. – Л.: Судостроение, 1981. – 330 с.
5. Шувалов Г.В. Проблемы разработки приборов для определения физико-химических параметров нефтепродуктов// Энергетика, экология, энергосбережение, транспорт: Тр. научно-техн. конф. – Новосибирск: Новосиб. гос. акад. водн. трансп., 2002. – С. 179-184.