

УДК 66.092+621.892

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВЫ АВИАЦИОННОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО СМАЗОЧНОГО МАСЛА

© 2018 г. Nan Wu<sup>1,2</sup>, Zhimin Zong<sup>1,\*</sup>, Yiwei Fei<sup>2</sup>, Jun Ma<sup>2</sup>, Feng Guo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, Ministry of Education,  
China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu, China;

<sup>2</sup>Department of Aviation Oil and Material, Air Force Logistics Institute, Xuzhou, Jiangsu, China

\*E-mail: wunan\_china@163.com

Поступила в редакцию 17.03.2017 г.

Исследовано термическое разложение двух основ синтетических смазочных масел, поли- $\alpha$ -олефина (ПАО) и диэфира (ДЭ) в условиях окислительного пиролиза. Цель исследования состояла в том, чтобы охарактеризовать свойства этих масел в условиях, моделирующих работу авиационного двигателя, то есть сравнить термическую стабильность и идентифицировать продукты термического разложения в зависимости от воздействующей температуры. Продукты были охарактеризованы методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и хромато-масс-спектрометрии. Были проведены тесты на четырехшариковой машине трения и определены вязкостные характеристики. Показано, что ПАО обладает меньшей термической стабильностью и разлагается при 200 °С, в отличие от ДЭ, который разлагается при 300 °С. Деградация также влияет на трибологические свойства смазочного масла. Были идентифицированы побочные продукты разложения. Основными продуктами разложения ПАО являются алканы и олефины, тогда как в продуктах разложения ДЭ было обнаружено значительное количество кислородсодержащих органических соединений. На основе экспериментальных данных были предложены соответствующие механизмы реакции.

**Ключевые слова:** синтетическое смазочное масло, поли- $\alpha$ -олефин, диэфир, термическая стабильность, вязкостное разложение, трибологические свойства.

**DOI:** 10.7868/S0028242118020132

Наиболее широко используемые основы для синтетических смазочных масел, поли- $\alpha$ -олефин (ПАО) и синтетический диэфир (ДЭ), были разработаны в соответствии с требованиями автомобильной промышленности [1]. По сравнению с минеральными маслами ПАО и ДЭ обладают уникальными свойствами – более высокой вязкостью, более низкими показателями коррозионной способности, летучести и токсичности, более широким рабочим диапазоном [2]. Высокий индекс вязкости ПАО и ДЭ позволяет использовать эти синтетические смазочные масла при предельно высоких или низких температурах, откуда их высокая механическая и термическая стабильность обеспечивают работу оборудования с высокими эксплуатационными характеристиками. Однако с разработкой нового высокопроизводительного авиационного двигателя ПАО и ДЭ перестали удовлетворять жестким эксплуатационным характеристикам, таким, как предельные температуры, время, скорость вращения, каталитическое действие ионов переходных металлов и т.д. [3]. В частности, уменьшение вязкости и потемнение масла при его использовании не только препятствуют

нормальной эксплуатации авиационных двигателей, но и вызывают одномоментные аномалии. Следовательно, синтетические авиационные масла (SALO) необходимо часто заменять, чтобы их свойства соответствовали высоким требованиям. Смазочные масла, подвергнутые термическому разложению, по сравнению с исходными маслами содержат больше микромолекул и других органических веществ, которые сильно влияют на совокупные свойства смазочных материалов, такие как смазывающая способность, вязкость и летучесть. Добавка небольших количеств некоторых органических веществ в состав масла позволяет изменить такие свойства как смазывающая способность, вязкость и летучесть [4]. Для этой цели критичным является понимание изменения молекулярного состава органической составляющей синтетических авиационных масел в процессе их эксплуатации.

Изучению влияния молекулярного состава базового масла на его физико-химические свойства, особенно на термическую стабильность, которая связана как с температурой, так и со скоростью разложения полимеров, посвящены многие работы [5–13].

Значительные достижения в области аналитического приборостроения дали развитие процессам исследования смазочных материалов. Например, хромато-масс-спектрометрия (ХМС) является эффективным и часто используемым методом для анализа некоторых летучих соединений, суть которого состоит в пропускании жидкости через хромосорб с нанесенной неподвижной фазой, помещенный в газохроматографическую колонку, и измерении индекса удерживания с целью отслеживания процесса разложения масла. Благодаря такому подходу становится возможным установить термоокислительную стабильность смазочных материалов. Однако известно всего несколько работ по изучению термического окисления смазочных материалов с применением данной методики [14–17].

ПАО и ДЭ – типичные основы для синтетических смазочных масел, применяющихся в Китае, и широко исследованы в работах [9, 13, 18–22]. Тем не менее, целесообразно провести дополнительные исследования для установления сложных химических изменений с использованием аналитических методов, включая УФ- и ИК-спектроскопию и ХМС.

В настоящей работе ПАО, ДЭ и их окисленные образцы были изучены методом хромато-масс-спектрометрии, определены вязкостные характеристики и изучено влияние продуктов разложения на трибологические свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПАО и ди(2-этилгексил)адипината (ДОА, тип ДЭ) были предоставлены Научно-исследовательским институтом топлива ВВС (Air Force Fuel Research Institute). Типичные свойства ПАО показаны в таблице.

В качестве аналитических реагентов использовали петролейный эфир (90–120 °С), ацетон и *n*-гексан, которые перед применением перегоняли на роторном испарителе Büchi R-210.

Образцы ПАО и ДОА подвергали термообработке при 170, 200 и 300 °С в стальном автоклаве емкостью 500 мл, снабженном магнитной мешалкой со скоростью перемешивания 800 об/мин. После проведения реакции в течение 2 ч автоклав охлаждали до комнатной температуры.

Для удобства дальнейшего описания ПАО, ДОА и их окисленные при 170, 200 и 300 °С образцы обозначены как П<sub>0</sub>, П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub> и Д<sub>0</sub>, Д<sub>1</sub>, Д<sub>2</sub>, Д<sub>3</sub> соответственно.

Образцы ПАО, ДОА до и после их разложения анализировали с использованием инфракрасного спектрометра Nicolet Magna IR-560 с Фурье преобразованием (ИКФП) путем съема 32 сканов

с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в режиме отражения в области измерения 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Hewlett-Packard 6890/5973, снабженном капиллярной колонкой (0.25 мм × 60 м, неподвижная фаза HP-5MS (сшитый 0.5% полигидрометилсилоксан), толщина пленки 0.25 м) и квадрупольным масс-анализатором, работающим в режиме ионизации электронным ударом (70 эВ), с диапазоном *m/z* от 33 до 500. Капиллярную колонку нагревали по программе: 120–274 °С (13 °С мин<sup>-1</sup>) – 274 °С, 2 мин – 274–281 °С (0.5 °С мин<sup>-1</sup>) – 281 °С, 2 мин – 281–300 °С (12 °С мин<sup>-1</sup>) – 300 °С, 3 мин. Данные были получены и обработаны с использованием программного обеспечения Agilent MSD Productivity Chemstation, библиотека NIST05a.

Тесты по оценке характеристик износа и трения образцов после разложения проводили на четырехшариковой машине MQ-800 производства Jinan Testers Factory, вращение 1450 об/мин, длительность испытания 30 мин, нагрузка 392 Н. Используемые в испытаниях шарики были изготовлены из подшипниковой стали GCr 15 (AISI 52100) с HRC59–61. Диаметр пятен износа (ДПИ) измеряли с помощью оптического микроскопа. Для обеспечения относительной погрешности менее 5% проводили параллельные эксперименты.

Типичные свойства ПАО

Свойства	ПАО	Метод определения
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 40 °С	17.94	ASTM D445
при 100 °С	4.018	ASTM D445
Индекс вязкости	131	ASTM D2270
Температура вспышки, °С	201	ASTM D92
Точка застывания, °С	< –68	ASTM D97
Кислотное число, мг КОН/г	0.009	ASTM D974

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Результаты ИК-Фурье-спектроскопии.** В ходе термического разложения состав синтетических смазочных масел может изменяться за счет протекания крекинга с образованием продуктов, которые изменяют свойства и снижают эффективность этих масел [23]. Рис. 1 демонстрирует существенные различия в ИК-спектрах ПАО и ДОА до и после реакции. Полосы поглощения алифатических фрагментов в области  $2850\text{--}2960$  и  $1465\text{ см}^{-1}$  являются более интенсивными для  $P_n$  ( $n=0\text{--}3$ ), чем для  $D_n$ , что свидетельствует о том, что в образцах  $P_n$  преобладают продукты с алифатическими фрагментами, которые можно отнести к особой структуре ПАО, многоцепочечным гребневидным фрагментам боковой цепи, а также к скелетным связям основной алкильной цепи.

Валентные колебания ОН-группы около  $3429$  и  $3459\text{ см}^{-1}$  для образцов  $D_n$  намного интенсивнее, чем для  $P_n$ , из чего можно сделать вывод, что в образцах  $D_n$  образовались фрагменты, содержащие ОН-группы. Слабые полосы поглощения при  $1641$ ,  $1633$ ,  $966$  и  $888\text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $C=C$ , что указывает на то, что в образце  $P_3$  могут присутствовать олефины.

Интенсивность полос поглощения в области  $1738\text{ см}^{-1}$ , которая относится к связи карбоксильных групп  $-C=O$ , значительно более высокая для образцов  $D_n$ , чем для  $P_n$ , свидетельствует о преобладании эфиров в составе. Характеристическая полоса поглощения карбонильной группы альдегидов, кетонов и карбоновых кислот, которая находится в области  $1716\text{ см}^{-1}$ , обладает низкой интенсивностью для образца  $P_3$ , что указывает на частичное окисление. Поглощение большей части  $-(CH_2)_n-$  в области  $754\text{ см}^{-1}$  для  $D_3$  заметно

сильнее, чем для  $D_0$ , и можно предположить, что ДОА претерпевает термическое разложение.

**Результаты ХМС анализа.** Для образцов  $P_n$  ( $n=0\text{--}3$ ) было идентифицировано 101 соединение, в том числе 13 *n*-алканов (обозначенных как NAs), 26 изопарафинов (IPs), 51 олефин (OFs) и 11 других соединений (OCs). Для образцов ДОА было определено 53 соединения, в том числе 24 моноэфира (S(single)Es), 13 ди-эфиров (MDEs), 9 кетонов, 1 алкан, 2 простых эфира, 1 органическая кислота (OAs) и 3 спирта.

Из рис. 2 видно, что основными продуктами пиролиза ПАО являются *n*-алканы, *изо*-парафины и олефины. Число атомов в молекуле нормальных алканов составляет от 12 до 24, а эйкозан является преобладающим индивидуальным компонентом.

Относительное содержание олефинов эквивалентно относительному содержанию нормальных алканов, а число атомов углерода в них составляет от 12 до 23, что означает, что в условиях пиролиза происходит дальнейшая молекулярная рекомбинация. Этот результат согласуется с молекулярным составом ПАО, меньшим количеством кислородсодержащих органических соединений, но высоким содержанием длинноцепочечных макромолекулярных фрагментов. Относительное содержание кислородсодержащих соединений составляет 1.02% и данный класс соединений присутствует только в образце  $P_3$ , что соотносится с результатами ИК-спектроскопии, описанными выше.

Как известно, относительное содержание кислородсодержащих органических соединений (OCOCs) отражает степень окисления ПАО, и очевидно, что при термическом воздействии

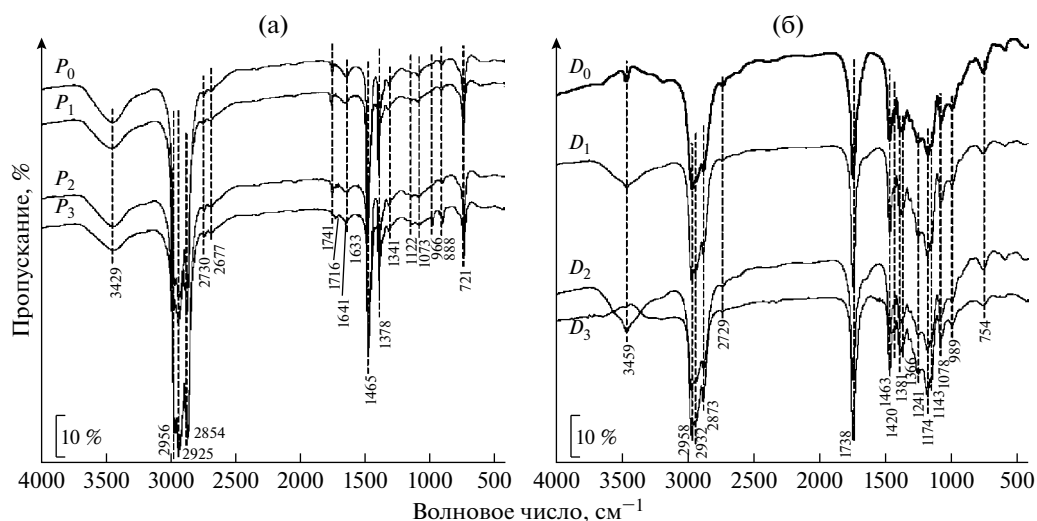


Рис. 1. ИК-спектры ПАО (а), ДОА (б), и прореагировавших образцов.

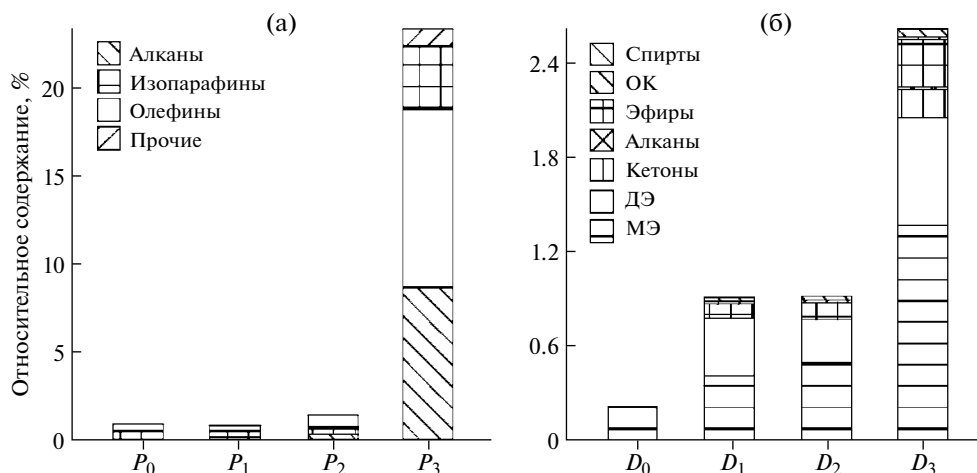


Рис. 2. Относительное содержание (%) соединений для прореагировавших образцов ПАО (а) и ДА (б).

преобладает разложение, а не окисление, как показано на схеме.

Сначала происходит разрыв слабых ковалентных связей ПАО, таких как  $-CH_2-$ , с образованием большого количества более мелких соединений, часть из которых участвуют в дальнейших реакциях с образованием олефинов. Можно предположить, что образование нормальных и/или разветвленных алканов является следствием разрыва слабых ковалентных связей третичного углеродного атома. Дальнейшее разложение олефинов и кислородсодержащих органических соединений может, следовательно, приводить к образованию диенов или виниловых радикалов путем дегидрирования. Однако выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  такие соединения разлагаются с образованием небольшого количества бензола и продуктов его уплотнения, что делает цвет масла более тёмным.

Как показано на рис. 2б, относительное содержание моноэфиров уменьшается в ряду:  $D_3 \gg D_2 > D_1 > D_0$ . Относительное содержание МЭ для  $D_3$  (1.35%) в три раза выше, чем для  $D_2$  (0.49%). Исходя из того, что для  $D_1, D_2, D_3$  моноэфиры являются основными короткоцепочечными соединениями с числом атомов углерода от 13 до 16, можно предположить, что термическое разложение значительно увеличивает выход короткоцепочечных МЭ. Кроме того, для образцов  $D_1$  и  $D_2$  незначительно отличается относительное содержание ди-эфиров (0.25%), кетонов (0.12%), органических кислот (0.018%), эфиров (0.005%) и спиртов (0.05%). Однако, содержание данных компонентов гораздо ниже, чем для образца  $D_3$ . Во фракции кислородсодержащих органических соединений образца  $D_3$  преобладает 6-(2-этилгексаноокси)-6-оксогексановая кислота с относительным содержанием 0.02%, что связано с тем, что кислотное число для  $D_3$  (12.597 мг КОН/г) намного выше, чем для  $P_3$ . В образцах  $D_1, D_2$  и  $D_3$  преобладает кетон 2-циклопентилденциклопентанон, что способствует углублению цвета в прореагировавших образцах.

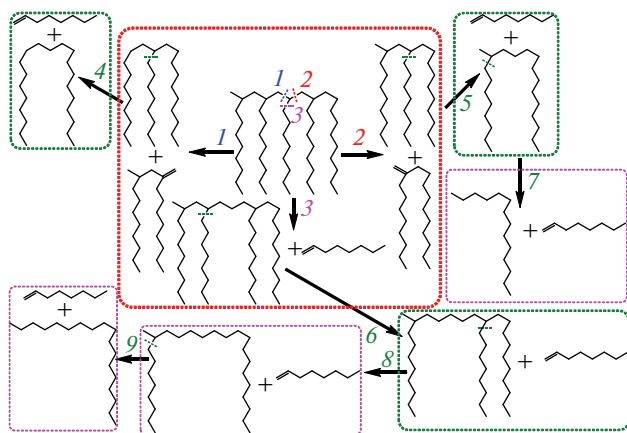


Схема. Механизм реакций окислительного пиролиза ПАО.

Образование кислородсодержащих органических соединений из ДАО можно объяснить тем, что при высоких температурах связь  $O-C$  скорее всего разрушается после образования гидроперекиси, что приводит к формированию фенольного радикала с дальнейшим образованием большого количества хромофора. Различное количество образующихся кислородсодержащих органических соединений обусловлено различным химическим составом ПАО и ДАО.

Как показано на рис. 3, в продуктах разложения ДАО было идентифицировано семь кислородсодержащих органических соединений, хотя, насколько нам известно, существует мало

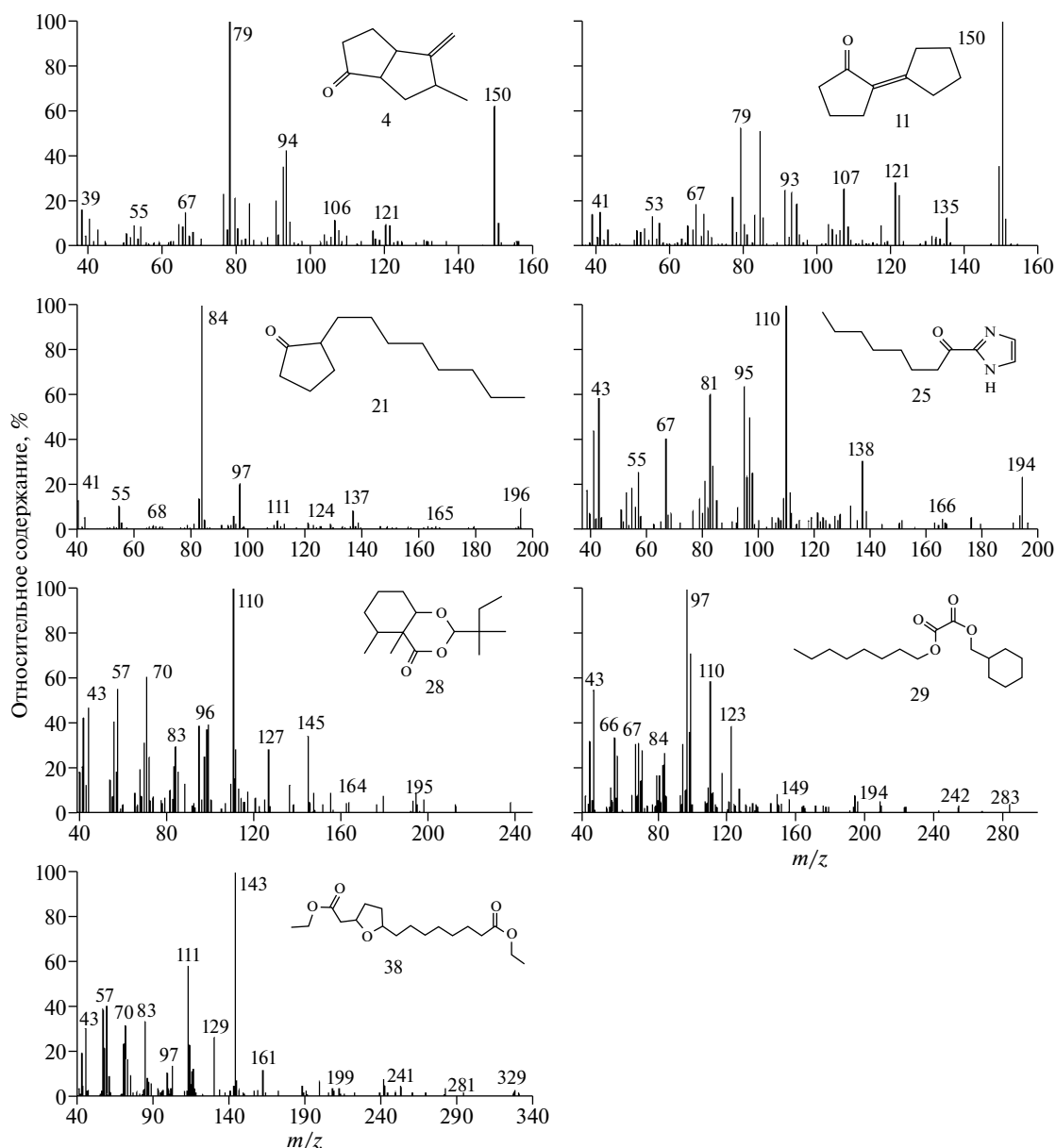


Рис. 3. Масс-спектры некоторых хромофоров окисленных образцов ДОА.

публикаций относительно наличия кислородсодержащих органических соединений в продуктах разложения ДОА. По сравнению с результатами, полученными в условиях пиролиза (в которых для всех смазочных материалов плато образования бензола было получено выше  $300^\circ\text{C}$ ), полученные в данной работе результаты ясно демонстрируют, что присутствие кислорода способствует образованию реакционноспособных окисленных фрагментов. Это приводит к реакциям окисления как бензильных, так и алкильных радикалов, что, в конечном счете, интенсифицирует образование кислородсодержащих органических соединений при более высоких температурах.

Данный факт подтверждает другой механизм формирования, который, как уже упоминалось, должен включать промежуточное образование кетона и реакции циклизации. Затем кетон может вступать в реакции поликонденсации и полимеризации с образованием ароматических радикалов, которые участвуют в дальнейших последовательных реакциях с формированием нелетучих поликонденсированных групп и образованием углеродных отложений.

Однако эти соединения не представлены в общем списке образующихся побочных продуктов, поскольку после проведения экспериментов при высоких температурах в образцах остается твердый

остаток (сажа), вероятно, представляющий собой высокомолекулярные (или полимеризованные) соединения. Состав этих соединений не удалось установить, поскольку используемая в данной работе аналитическая методика позволяет идентифицировать только летучие и относительно летучие побочные продукты.

**Определение вязкости.** В целом, масла с высоким содержанием длинноцепочечных, а также серо- и азотсодержащих фрагментов демонстрируют более быстрое разложение. В настоящее время кинематическую вязкость часто используют в качестве параметра для прогнозирования фактического срока службы смазочных материалов при высоких температурах и других экстремальных условиях эксплуатации. Следует отметить, что чем более устойчива смазка к термическому окислению, тем меньше возрастает вязкость при использовании [3].

Изменение кинематической вязкости при 40 °С с повышением температуры разложения образцов ПАО и ДОО демонстрирует рис. 4. Можно видеть, что во всем интервале температур вязкость ПАО выше, чем вязкость ДОО, что может быть связано с более высоким содержанием длинноцепочечных алифатических фрагментов в ПАО по сравнению с ДОО. Тем не менее, ПАО имеет низкую термическую стабильность: его разложение начинается ниже 200 °С, при которой относительное содержание продуктов распада составляет 23.8%. ДОО, по сути, состоит из кислородсодержащих органических соединений, которые представлены метиловым и этиловым диэфирами, что делает его более термически стабильным, чем ПАО, в составе которого имеется большая доля *n*-алканов. Кроме того, более высокая термическая стабильность ДОО по сравнению к ПАО может быть связана с более высоким содержанием термически стабильных фрагментов.

**Определение общего кислотного числа (КЧ).** Кислотное число часто используют для измерения коррозионных свойств смазочного масла, поскольку высокое кислотное число ускорит коррозию и сократит срок службы двигателя.

Из данных рис. 5 видно, что общее кислотное число базового масла ПАО мало изменялось при повышении температуры обработки до 200 °С. Выше 200 °С значение этого показателя возрастало, но все же оставалось на низком уровне: после обработки при 300 °С оно составляло всего 0.493 мг КОН/г. Для ДОО наблюдали схожую тенденцию изменения кислотного числа, но изменения были более ярко выражены. Так, термообработка при 200 °С привела к его повышению до 1.568 мг КОН/г, что может вызвать серьезную коррозию системы смазки двигателя. При повышении температуры с 200 до 300 °С величина КЧ увеличилась с 11.029 до 12.597 мг КОН/г, что

свидетельствует о серьезном ухудшении качества масла. Различие между двумя синтетическими авиационными смазочными маслами можно объяснить тем фактом, что смазочное масло ДОО после высокотемпературного окисления содержит вещества с большей кислотностью, вследствие чего увеличивается кислотное число.

**Определение износа и трения.** На рис. 6 показано изменение диаметра пятна износа для окисленных при разной температуре ПАО и ДОО. Видно, что максимальное значение этого показателя достигается при температуре обработки 170 °С и составляет 1.10 и 0.79 мм для продуктов окисления ПАО и ДОО соответственно. Это может быть связано с большим количеством малых молекул, образующихся при высокотемпературном окислении, что приводит к ухудшению противоизносных свойств масла и серьезному повреждению поверхности трения. Выше 170 °С диаметры пятен износа

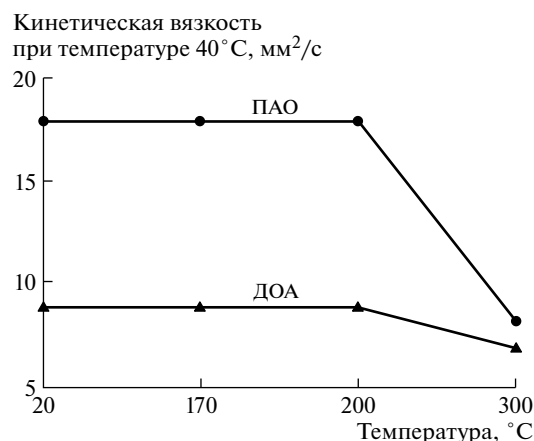


Рис. 4. Зависимость значений кинематической вязкости при 40 °С от температуры разложения образцов ПАО и ДОО.

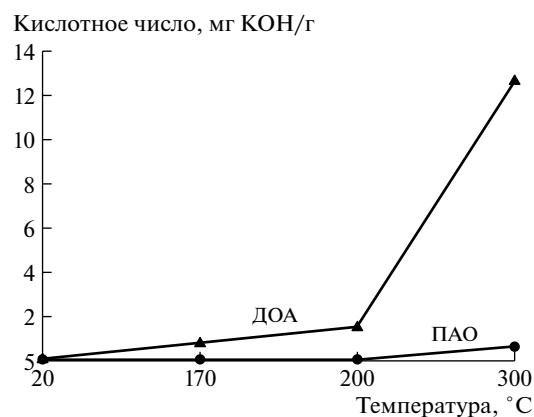


Рис. 5. Зависимость величины КЧ от температуры разложения образцов ПАО и ДОО.



**Рис. 6.** Изменение диаметра пятна износа для образцов, окисленных при разной температуре ПАО и ДОА.

продуктов окисления ПАО и ДОА уменьшались, однако, значения данного параметра были выше, чем для исходного масла, что указывает на то, что температура окисления оказала большое влияние на противозносные свойства синтетических смазочных материалов. В одинаковых условиях диаметры пятен износа для продуктов окисления ПАО были выше, чем для продуктов окисления ДОА, что может быть связано с образованием в процессе окисления кислот, которые улучшают характеристики трения и износостойкости смазочных масел.

Таким образом, термическая обработка с последующим разделением и анализом продуктов является эффективным подходом к пониманию закономерностей пиролиза ПАО и ДОА. Согласно результатам исследования, основными продуктами разложения являются *n*-алканы, изо-парафины и олефины, а в образцах П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub> и П<sub>3</sub> преобладают короткоцепочечные алифатические фрагменты. В продуктах термического разложения ДОА преобладают моноэфиры, диэфиры, кетоны, простые эфиры, органические кислоты и спирты, что обуславливает более высокое кислотное число, чем у окисленных образцов ПАО. Вязкость является эффективной характеристикой для определения степени разложения смазочных материалов для авиационных двигателей. Значительное снижение вязкости ПАО свидетельствует о его более низкой термической стабильности по сравнению с ДОА. Образование небольших молекул при термическом разложении значительно влияет на трибологические свойства ПАО и ДОА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Jiangsu Provincial Natural Science Foundation of China (Grant BK20161187), Xuzhou Science and Technology Development Funds (Grant KC16SG269), и проект поддержан the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bishop G.J. // *Lubr. Sci.* 1987. V. 4. P. 25.
2. Kioupis L.I., Maginn E.J. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 10781.
3. Sharma B.K., Stipanovic A.J. // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 402. P. 1.
4. Beran E. // *Tribol. Int.* 2010. V. 43. P. 2372.
5. Yao J., Dong J. // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 262. P. 157.
6. Du D., Kim S., Moon W., Jin S., Kwon W. // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 407. P. 17.
7. Barman B.N. // *Tribol. Int.* 2002. V. 35. P. 15.
8. Powell S.M., Snape I., Bowman J.P., Thompson B., Stark J.S. // *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2005. V. 322. P. 53.
9. Mascolo G., Rausa R., Bagnuolo G., Mininni G., Tinucci L. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2006. V. 75. P. 167.
10. Zhu J., Liu W., Chu R., Meng X. // *Tribol. Int.* 2007. V. 40. P. 10.
11. Bettini S.H.P., de Miranda Josefovich M.P.P., Muñoz P.A.R., Lotti C., Mattoso L.H.C. // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 94. P. 800.
12. Kotera M., Urushihara Y., Izumo D., Nishino T. // *Thermochim. Acta.* 2012. V. 531. P. 1.
13. Martín-Alfonso J.E., Valencia C., Franco J.M. // *Polym. Test.* 2013. V. 32. P. 516.
14. Commodo M., Fabris I., Groth C.P.T., Golder O.L. // *Energ. Fuel.* 2011. V. 25. P. 2142.
15. Fan X., Wei X.Y., Zong Z.M. // *Fuel.* 2013. V. 109. P. 28.
16. Li Z., Wei X., Yan H., Zong Z. // *Fuel.* 2015. V. 153. P. 176.
17. Wang F.C., Buzanowski W.C. // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 891. P. 313.
18. Kouame S.D., Liu E. // *Tribol. Int.* 2014. V. 72. P. 58.
19. Hu J., Wei X., Yao J., Han L., Zong Z. // *Tribol. Int.* 2006. V. 39. P. 1469.
20. Diaby M., Singhal P., Ousmane M., Sablier M., Le Négrate A., Fassi M.E., Zyma V. // *Fuel.* 2013. V. 107. P. 90.
21. Yanjarappa M.J., Sivaram S. // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 1347.
22. Dlubek G., Bamford D., Henschke O., Knorr J., Alam M.A., Arnold M., Lüpke Th. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 5381.
23. Amat S., Braham Z., Le Dréau Y., Kister J., Dupuy N. // *Talanta.* 2013. V. 107. P. 219.