**Бакунин Виктор Николаевич. Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.13 / Бакунин Виктор Николаевич; [Место защиты: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН].- Москва, 2007.- 280 с.: ил. РГБ ОД, 71 07-2/144**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ

НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА имени А.В.ТОПЧИЕВА

На правах рукописи

БАКУНИН Виктор Николаевич

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ

СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

02.00.13 - Нефтехимия

диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

**Президиум ВАК Минобрнауки России**

**(решение от** «£\_»\_^^1**\_200^г.** N8

**решил выдать диплом ДОКТОРА**

***, б/Сс^ег.с/<1^,с^^^*** наук ***-у-* ~— ^- *пауг***

^Начальник отдела ***^Jфfyu.i4'^'f^\_***

Научный консультант

доктор химических наук,

профессор О.П.Паренаго

Москва - 2007

2

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 5

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА I. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЕЛ

ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ 11

1.1. Особенности жидкофазного окисления углеводородных материалов при

высоких температурах 11

1.2. Механизм термоокислительной деструкции сложных эфиров при высоких

температурах 14

1.2.1. Реакционная способность групп, присутствующих в молекулах сложных

эфиров 15

1.2.2. Некоторые особенности высокотемпературного окисления сложноэфирных

масел 19

1.2.3. Состав продуктов окисления сложных эфиров 22

1.2.4. Механизм роста вязкости и формирование высокомолекулярных продуктов.. 27

1.3. Углеводородные смазочные материалы и методы их исследования 31

1.3.1. Выбор модельных углеводородных смазочных материалов: парафиновые

углеводороды и сложные эфиры полиолов 32

1.3.2. Методы окисления углеводородных материалов в объеме и в тонком слое:

моделирование различных условий применения 36

1.4. Кинетика и механизм окисления углеводородов при высоких температурах 40

1.4.1. Влияние условий окисления: изотермический и неизотермический режимы... 42

1.4.2. Тепловые эффекты при неизотермическом окислении гексадекана:

"тепловой взрыв" 52

1.5. Доказательства формирования наногетерофазной структуры в окисляющихся

углеводородных материалах 72

1.5.1. Солюбилизация водорастворимьюс красителей 73

1.5.2. Вьщеление полярной фракции из окисленного гексадекана 83

3

1.6. Структура полярной наноразмерной гетерофазы в окисленных углеводородах

и ее влияние на эксплуатационные свойства масел 86

1.6.1. Изменение фотохромных свойств солюбилизированных красителей 86

1.6.2. Механизм формирования наноразмерной гетерофазы в углеводородах на

"горячих точках" 94

ГЛАВА II. ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДОВ НА

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 98

II. 1. Влияние маслорастворимьж ПАВ на механизм жидкофазного окисления 99

II. 2. Влияние природы ПАВ на механизм жидкофазного окисления

гексадекана 106

П.З. Антиокислительный синергизм ароматических аминов и солей щелочных

металлов .....7Г;.....................\.Г....... 126

ГЛАВА III. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИОФИЛИЗИРОВАННЫХ

НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ 144

III. 1. Наночастицы неорганических соединений: синтез, свойства, применение в

качестве добавок в масла 145

III. 1.1. Неорганические наноразмерные частицы как присадки к маслам 146

III. 1.2. Наночастицы сульфида молибдена 147

III. 1.3. Незащищенные наночастицы сульфида молибдена 147

I1I.2. Синтез поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида

молибдена в обращенньпс микроэмульсиях 152

Ш.З. Синтез поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида

молибдена термическим разложением (NH4)2MoS4 в амфифильной матрице 161

I1I.4. Физико-химические свойства наноразмерных частиц трисульфида

молибдена 164

III. 5. Трибологические свойства наночастиц трисульфида молибдена 192

I1I.6. Исследование химического состава трибослоев методом XANES

спектроскопии 198

4

III.6.1 Трибослои, сформированные в присутствии нано-Мо8з 198

111.6.2. Трибослои, сформированные при совместном присутствии нано-Мо8з и

Zn-ДТФ 203

111.6.3. Трибослои, сформированные в присутствии нaнo-MoSз+Zn-ДTФ при

различных температурах 208

111.6.4. Трибослои, сформированные при постоянной концентрации молибдена

(500 млн"') и различном содержании Zn-ДТФ 215

III. 7. Механизм действия на основе трибологических данных и XANES

спектроскопии трибослоев 222

ГЛАВА IV. ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ 228

IV. 1. Разработка смазочного масла для авиационных ГТД, длительно

работоспособного при температуре 240-250°С 228

IV.2. Разработка перспективньж композиций моторных масел, удовлетворяющих

требованиям Евро4и5 242

ВЫВОДЫ 252

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 254

5

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ГД - н-гексадекан

ПЭЭ - эфир пентаэритрита и жирньк кислот

ДОС - диизооктиловый эфир себациновой кислоты

ГТД - газотурбинный двигатель

ГП - гидропероксид, общая формула R-0-0-H

СЖК - синтетические жирные кислоты

ЦТАБ - цетилтриметиламмоний бромид

ФАН - фенил-а-нафтиламин

ДАТ - 4,4'-диоктилдифениламин

ТКФ - трикрезилфосфат

***/тр -*** коэффициент трения

SAXS - small angle X-ray scattering (малоугловое рассеяние рентгеновских лучей)

XANES - Х-гау absorption near edge structure (околокраевая структура абсорбции

рентгеновских лучей))

TEY - total electron yield (общий выход электронов)

FY - fluorescence yield (выход флуоресценции)

Zn-ДТФ (или ZDDP) - диалкилдитиофосфат цинка

ДТК-Мо - диалкилдитиокарбамат молибдена

6

**ВВЕДЕНИЕ**

К углеводородным смазочным материалам (маслам) относят жидкие вещества,

представляющие собой органические или элементорганические соединения с

достаточно длинными алкильными заместителями. Возможность применения жидкости

в качестве смазочного материала с практической точки зрения определяется ее

вязкостью и низкой летучестью в "рабочем" диапазоне температур [1]. С химической

точки зрения такие свойства обеспечиваются, в первую очередь, молекулярной массой

и степенью разветвления углеводородных радикалов. В случае нормальных

углеводородов, предполагается, что длина алкильньк групп должна быть не меньше

С16. Для разветвленньж производных длина отдельных радикалов равна или

превышает С5. Молекулярная масса, обеспечивающая удовлетворительную летучесть

углеводородов, должна быть на уровне 550 единиц, что соответствует числу атомов

углерода порядка 40 и выше. Наличие полярных функциональных групп позволяет

несколько снизить молекулярную массу компонентов углеводородных смазочньпс

материалов. Так, оптимальные композиции масел на основе эфиров пентаэритрита

Описываются приблизительной формулой СззНбоОз.

Наибольшее внимание в настоящей работе уделено углеводородным

соединениям, входящим в состав смазочных материалов или моделирующим их. В

качестве смазочных материалов исторически использовались сложные эфиры (жиры -

сложные эфиры глицерина) и смеси углеводородов различного состава на основе

различных фракций нефтей [1].

Особенно сильно ассортимент масел и применяемых в них углеводородных

материалов вырос в середине XX века, что бьшо обусловлено развитием техники, как

наземной, так и авиационной, и появлением принципиально новых областей

применения (космос). Примерно с середины XX века проводился активный поиск

новьж классов химических соединений, которые смогли бы полностью или частично

заменить масла на основе нефтяных углеводородов. Так бьши созданы различные

классы так называемых синтетических масел [2,3]. Тем не менее, нефтяные

углеводороды в силу их доступности и дешевизны до сих пор остаются наиболее

широко применяемыми базовыми жидкостями для смазочных материалов. К

настоящему времени значительно усовершенствованы способы их вьщеления из нефтей

различной природы, разработано большое количество добавок (присадок), значительно

повышающих эксплуатационные характеристики масел на основе углеводородов

7

нефти. Такие классы синтетических базовых масел, как полимеры альфа-олефинов, по

своей химической природе являются разветвленными парафинами.

Температурный диапазон, в котором жидкие смазочные материалы сохраняют

свою работоспособность, является одним из наиболее важных показателей для

жидкостей, составляющих основу масла. Уровень вязкости при низких температурах

определяет возможность запуска двигателей в зимний период, свойства при высоких

температурах важны для длительности и безопасности работы системы смазки при

максимальных рабочих температурах. В течение двадцатого века разработаны

основные жидкости, которые применимы в качестве жидких смазочных материалов в

современных и перспективных двигателях, таких как двигатели внутреннего сгорания и

газотурбинные установки. Установлены пределы работоспособности этих масел.

Понятно, что высокотемпературная стабильность масел в первую очередь зависит от

прочности химических связей в молекулах. В подавляющем количестве случаев

эксплуатация масел происходит в атмосфере воздуха, поэтому не менее важным

является устойчивость молекул к атаке кислорода при рабочих температурах. В целом

этот комплекс эксплуатационных свойств смазочных жидкостей представляет собой

термоокислительную стабильность смазочных материалов.

В Таблице 1 представлена сравнительная характеристика различных масляных

основ, которые нашли применение как базовые жидкости для смазочных материалов, а

на Рисунке 1 представлены интервалы их рабочих температур.

8

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика различных основ, применяемых для изготовления масел

**№ Показатели МинеральПолигли-**

**Поли- Алкилбен- ПолиФосфорСиликоное**

**масло коли олефины золы эфиры ные**

**эфиры**

**новые**

**эфиры**

1 Вязкостно-температурные 4 2 3 4 2 5 1

2 Низкотемпературные 4 3 3 3 2 4 3

3 Противоизносные 4 1 4 4 4 2 5

4 Термоокислительная стабильность 4 1 2 4 1 4 3

5 Фрикционное трение 3 1 3 3 2 2 5

6 Деэмульгирующие 4 5 2 2 2 2 5

7 Вспенивемость 3 4 2 2 2 2 -

8 Антикоррозионные 1 3 3 3 2 2 5

9 Совместимость с минеральными

маслами 1 5 1 1 4 5 5

10 Склонность к лакообразованию 1 3 1 1 5 5 2

11 Воздействие на резиновые

уплотнения 1 3 1 1 4 4 1

12 Гидролитическая стабильность 4 2 1 1 4 4 3

13 Испаряемость 4 3 1 4 1 3 3

Примечание: 1- отлично, 2- очень хорошо, 3- хорошо, 4- удовлетворительно, 5- плохо.

9

I минеральные у/в"

фторированные углеводороды

эфиры дикарбоновых кислот

сложные эфиры полиолов

полиалкиленгликоли

диалкилбензолы

полифениловые эфиры

J L

**-50 -40 -30 -20 -10 О 100 200 300 400 500**

Г~| - непрерывная работа [Д] - периодическая работа 11 - запуск с разбавителем

**Рисунок 1.** Интервалы рабочих температур масел на различной основе

На Рисунке 2. представлена классификация синтетических базовых компонентов

для масел по ASTM (American Society for Testing Materials).

Классификация синтетических базовых жидкостей по ASTM

**Синтетические**

**углеводороды**

**Органические**

**сложные эфиры**

**Олигомеры**

**олефинов**

**Апкшпфшанные**

**ушеюдороды**

**Прочие**

Эфиры дву?«)шсшьк

кисшг

**Сложные эфиры**

**полиолов**

**Полиэфиры**

**Оуссиразпичньк**

**продуккв**

Гапсяш1фованньв

**ушеюддюда**

**Слажньвэ4\*фы**

**фосффюй кисаюты**

**Сложные эфиры**

**полигликолей**

**Полифениловые**

**эфиры**

Сипикапы(эфкры

**Силиконы**

**Рисунок 2.** Классификация синтетических базовых

ASTM

компонентов для масел по

10

Как видно из представленных данных, только часть из рассмотренных

жидкостей можно отнести к углеводородным материалам, а именно: минеральные

(нефтяные) масла, поли-а-олефины, эфиры двухосновных кислот, алкилированные

ароматические углеводороды, а также сложные эфиры полиолов.

Тем не менее, эти жидкости в сумме составляют более 95% из выпускаемых и

реально применяемых жидких смазочных масел. Наиболее широкой областью

применения нефтяных углеводородов и поли-а-олефипов являются масла для

автомобильных двигателей (как карбюраторных, так и дизельных), многочисленные

масла и гидравлические жидкости индустриального назначения. Масла на основе

сложных эфиров нашли широкое применение в современных моторных маслах, а также

в системах смазки авиационных и наземных газотурбинных двигателей.\_\_

**ВЫВОДЫ**

1. На основе теоретических и экспериментальных подходов коллоидной и

нанохимии предложены новые принципы создания и регулирования свойств

высокоэффективных добавок к смазочным материалам на основе наноразмерных

структур, позволяющих значительным образом улучшать их функциональные свойства

в ходе жестких условий практического использования.

2. С привлечением кинетических и спектральных методов проведено детальное

исследование механизма и состава продуктов высокотемпературного окисления

углеводородов. Впервые показано, что уже на ранних стадиях процесса в системе

происходит образование структур типа обращенных мицелл, в результате чего реакция

окисления протекает в условиях микро(нано)гетерофазности. Предложен механизм

образования высокомолекулярных продуктов окислительной деструкции

углеводородных материалов за счет "сшивки" обращенных мицеллярных агрегатов.

3. С целью разработки эффективньж антиокислительных добавок для

смазочных материалов предложена концепция «мицеллярного» ингибирования и

намечены пути создания новых композиций антиоксидантов. На базе предложенной

концепции разработаны принципиально новые синергические смеси антиокислителей

для высокотемпературных смазочных масел, содержащие ароматические амины и

маслорастворимые ПАВ. Для синтетического масла на основе сложных эфиров

пентаэритрита и жирных кислот разработана устойчивая до температур - 240°С

композиция, рекомендованная для проведения стендовых испытаний.

4. Впервые предложены и реализованы принципиально новые подходы для

создания стабильных дисперсий неорганических наночастиц в углеводородных средах,

основанные на модификации их поверхности. Полученные системы пригодны при

создании новьк композиций смазочных материалов.

5. С использованием предложенного подхода разработаны методы получения

нового класса трибологически активных добавок на основе поверхностно-

модифицированных наночастиц трисульфида молибдена. Методами малоуглового

рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии определен диаметр

синтезированных наночастиц (2,5 - 40 нм) и найдено распределение частиц по

размерам. С привлечением ИК- и ЯМР-спектрального анализа получены данные об их

составе и строении.

254

6. При исследовании композиций добавок показано, что поверхностно-

модифицированные наночастицы Мо8з и диалкилдитиофосфат цинка образуют

синергическую смесь, которая демонстрирует высокую эффективность в снижении

износа и коэффициента трения стали по стали, особенно при повышенных

температурах (до 160°С). Методом ХАКЕЗ спектроскопии изучен химический состав

трибослоев, сформированных наночастицами Мо8з и их композицией с

диалкилдитиофосфатом цинка, при этом показано, что наночастицы трисульфида

молибдена формируют антифрикционные слои в массе фосфатного трибослоя.

7. Показано, что применение наночастиц трисульфида молибдена в качестве

добавок к моторным маслам (500 млн'') позволяет уменьшить на порядок

концентрацию диалкилдитиофосфата цинка, являющегося каталитическим ядом

катализаторов дожигания вьклопных газов, до уровня, соответствующего

экологическим стандартам Евро-4.