

На правах рукописи



Якунина Ксения Александровна

**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК**

Специальность

1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Челябинск – 2022

Работа выполнена на кафедре экологии и химической технологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель:

Дыскина Бария Шакировна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры экологии и химической технологии, ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

Официальные оппоненты:

Корнаев Алексей Валерьевич, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры мехатроники, механики и робототехники ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева».

Аглиуллин Марат Радикович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет».

Защита состоится «16» ноября 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03, созданного на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» и на сайте ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/yakunina-kseniya-aleksandrovna>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(351)2679123, e-mail: sozykinsa@susu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета 24.2.437.03, к.ф.-м.н., доц.



С. А. Созыкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В настоящее время на рынке смазочных материалов представлен очень широкий ассортимент продукции, охватывающий практически все области применения. В этих условиях основным фактором конкурентоспособности конкретной марки смазочного материала, является качество. Этот же фактор наиболее существенно влияет на конкурентоспособность отечественных производителей и занимаемую ими долю рынка в РФ. В связи с быстрым развитием транспортных средств и промышленного оборудования, преимущественно импортного, фактор качества в большинстве случаев превалирует над ценой смазочного материала.

В широком смысле под качеством смазочного материала подразумевается его способность к обеспечению реализации потенциала, заложенного в конструкции узлов и агрегатов технических устройств, в которых применяется данный материал.

В более узком смысле под качеством смазочного материала подразумевается уровень комплекса эксплуатационных свойств, существенных для назначения и условий использования данного материала. Этот уровень определяется уровнем каждого из значимых параметров и зависит от свойств всех компонентов смазочного материала, их совместимости и взаимного влияния (антагонизм, аддитивность или синергизм). Таким образом, задача повышения качества и рыночной конкурентоспособности смазочного материала, включает рассмотрение свойств компонентов, определение компонента, лимитирующего уровень эксплуатационных свойств, оптимизацию данного компонента.

Как показывает анализ компонентной базы для основного ассортимента отечественных смазочных материалов, лимитирующим фактором является разработка и производство присадок, прежде всего, противоизносных. Так, современные моторные и многие трансмиссионные масла крупнейших российских производителей – ПАО ЛУКОЙЛ, ПАО «Газпром нефть», ПАО «НК-«Роснефть» и многих других производителей, соответствующие международным стандартам, изготавливаются с применением пакетов присадок зарубежного производства.

В данной работе рассмотрены такие распространенные виды смазочных материалов, как моторные, трансмиссионные и гидравлические масла с точки зрения функциональных свойств и возможности повышения их эксплуатационных свойств до уровня лучших аналогов зарубежного производства путем разработки эффективных противоизносных компонентов. Разработка проводилась на основе выполненных в ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» исследований физико-химических механизмов противоизносного действия маслорастворимых поверхностно-активных веществ.

Степень разработанности темы. Разработанные состав и метод синтеза противоизносных компонентов смазочных материалов готовы для организации опытно-промышленного производства на базе существующих технологии и оборудования для производства присадки ДФ-11.

Область исследований по заявленной специальности. Область исследований соответствует пунктам 3 и 12 паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Цель исследования заключается в определении механизма взаимодействия маслорастворимых противоизносных присадок с поверхностью металла и разработке присадок, превосходящих по эффективности коммерческие аналоги, производящиеся в Российской Федерации.

Задачи исследования:

1. Экспериментально подтвердить гипотезу о полимолекулярном характере адсорбции углеводородной жидкости на поверхности металла в присутствии ПАВ.

2. Определить влияние на коэффициент трения и режим трения параметров углеводородных радикалов в диалкилдитиофосфатах металлов Ва, Са, Zn и Мо(III).

3. Установить влияние параметров углеводородного радикала, входящего в состав триалкилфосфоротионатов и триарилфосфоротионатов, на противоизносные и антифрикционные свойства.

4. На основании полученных данных предложить состав более эффективных присадок, синтезировать их и провести экспериментальное определение уровня противоизносных свойств; определить соответствие результатов теоретическим представлениям.

Объекты исследования. Противоизносные присадки следующих типов: диалкилдитиофосфаты цинка, молибдена (III) и других металлов, триарилфосфоротионаты и триалкилфосфоротионаты.

Предмет исследования. Влияние на эффективность противоизносных присадок параметров углеводородных радикалов и природы ионов металлов.

Научная новизна.

1. Доказано, что при взаимодействии диалкилдитиофосфатов цинка и триарилфосфоротионатов с поверхностью металла не происходит образования фосфитов. Присадки формируют мономолекулярный слой и инициируют полимолекулярную адсорбцию углеводородных компонентов масла на поверхности металла.

2. Впервые экспериментально показано, что увеличение размеров углеводородных радикалов с C₈ до C₁₆ в диалкилдитиофосфатах металлов снижает коэффициент трения на 10...15 % и позволяет увеличить контактное давление, при котором происходит переход гидродинамического режима трения в граничный режим с 40 до 50 МПа. Диаметр пятна износа снижается в 1,1...1,8 раз. Противоизносное действие возрастает со снижением основных свойств металлов в ряду: Ва–Са–Zn–Мо(III).

3. Впервые экспериментально установлено, что в диапазоне температур 80 – 110 °С противоизносные свойства триалкилфосфоротионатов выше, чем триарилфосфоротионатов. Максимальное снижение коэффициента трения при температуре 90...95 °С составляет 20 %.

Достоверность полученных результатов обеспечивается обоснованностью используемых теоретических зависимостей и принятых допущений, корректной постановкой задач; подтверждается количественным и качественным совпадением результатов, полученных независимыми методами.

Практическая значимость. Результаты работы позволяют получать отечественные маслорастворимые противоизносные присадки для смазочных материалов на уровне лучших зарубежных аналогов, что позволит ликвидировать отставание России в области разработки присадок, а также обеспечить импортозамещение смазочных материалов.

Разработанные противоизносные присадки могут использоваться в производстве смазочных материалов для широкого спектра отраслей промышленности, в особенности оборонно-промышленного комплекса и автотранспортной отрасли.

Реализация. Основная часть работы выполнялась в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Создание высокотехнологичного производства нового поколения энергоэффективных трансмиссий для грузовых автомобилей и автобусов» по договору № 02.G25.31.0142 от «01» декабря 2015 года между Министерством образования и науки Российской Федерации и Публичным акционерным обществом «КАМАЗ» в кооперации с головным исполнителем НИОКТР - Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)». В соответствии с условиями договора, права патентообладания на 4 основных технических решения приобретены ПАО «КАМАЗ».

Апробация. Содержание основных результатов работы докладывалось и обсуждалось на ежегодных научно-технических конференциях: Молодежный научно-инновационный конкурс «УМНИК», 2013 г., XI Международная конференция молодых учёных по нефтехимии, РАН, Звенигород, 2014г., "Инновационное развитие в современной науке", РИО МЦИИ «ОМЕГА САЙНС», г. Уфа, 2015 г., 53 Международная научная студенческая конференция «МНСК-2015», г. Новосибирск, 2015 г., «Международная научно-практическая конференция «Инновации в современном мире», XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (The 11th United Congress of Chemical Technology of Youth) «МКХТ-2015-UCChT», г. Москва, 2015 г., The 14th International Conference on Tribology – SERBIATRIB '15 (2015), «Пром-Инжиниринг 2016» (2016), 54-я Международная студенческая конференция «МНСК-2016»,

г. Новосибирск, 2016 г.; Конкурс «Научный потенциал – 2017», г. Челябинск, 2017 г.; 10th International Conference on Tribology – BALKANTRIB '20 (2021), May 20-22, 2021, Belgrade, Serbia.

Публикации. По материалам диссертационной работы и результатам исследований опубликовано 18 научных работ, в том числе 10 статей, включая 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ, а также 5 патентов РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 20 иллюстраций, 17 таблиц и библиографический список, содержащий 109 наименований, а также 14 приложений.

Положения, вынесенные на защиту:

1. Влияние параметров молекул на адсорбцию углеводородной жидкости на поверхности металла.
2. Зависимость между структурой и трибологическими параметрами солей диалкилдитиофосфорных кислот и триалкил / триарилфосфоротионатов.
3. Зависимость трибологических свойств солей диалкилдитиофосфорных кислот от природы иона металла, используемого для их нейтрализации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения об апробации, реализации и структуре диссертации.

Глава 1. Литературный обзор

Рассмотрены различные виды смазочных материалов, такие как моторные, трансмиссионные и гидравлические масла с точки зрения функциональных свойств и возможности повышения их эксплуатационных свойств до уровня лучших аналогов зарубежного производства. Рассмотрены противоизносные компоненты, добавляемые к смазочным материалам различного назначения. А также рассмотрена модель структурированного граничного слоя, обусловленного противоизносными присадками. Далее в данной главе проведен обзор и анализ механизмов трения и изнашивания зубчатых передач.

Выводы. Продление ресурса агрегатов машин и механизмов во многом определяется условиями формирования граничных смазочных слоёв на трущихся поверхностях. Для улучшения эксплуатационных свойств смазочных материалов, необходимо синтезировать противоизносные присадки с различными вариантами структуры углеводородных радикалов. Также, повышения

противоизносных свойств трансмиссионного масла при максимальных эксплуатационных температурах можно добиться путем введения в него противоизносных компонентов, аналогичных компонентам высокотемпературных пластичных смазок. В качестве основного прототипа высокотемпературной противоизносной присадки выбран триарилфосфотионат и аналогичные соединения.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных моторных масел

Объектом исследования являются образцы моторных масел: импортные марки - Shell Rimula Super FE и Valvoline Premium Blue E и марки отечественного производства М-10 ДМ и М8-Г₂К.

Методика исследования. По методу ASTM 2412 исследован состав масла, адсорбированного на порошке железа дисперсностью 5 мкм.

2.2 Изучение противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок

Исследованы три опытных образца: товарное индустриальное масло; индустриальное масло, содержащее 5% и 10% присадки FENOM. Приготовленные образцы проверяются на машине трения с целью изучения противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок.

2.3 Синтез дигексадецилдитиофосфата (1); диоктилдитиофосфата цинка (2)

Объектом исследования являются дигексадецилдитиофосфат (1); диоктилдитиофосфат цинка (2).

Описана методика и результаты лабораторного синтеза указанных веществ.

2.4 Исследование влияния иона металла, связанного с диалкилдитиофосфатом на антифрикционные и противоизносные свойства

Объектом испытаний выбраны дигексадецилдитиофосфаты цинка, кальция, бария и молибдена (III). Длина углеводородного радикала диалкилдитиофосфорной кислоты выбрана на основе результатов сравнительных испытаний диалкилдитиофосфатов цинка. Образцы присадок синтезированы по стандартным методикам из пентасульфида фосфора, гексадецилового спирта и гидроксидов цинка, бария, кальция и молибдена (III).

2.5 Противоизносные компоненты высокотемпературных смазок

Объект исследования – триарилфосфотионат.

Методика синтеза. Обычным методом синтеза таких присадок является реакция фенолята или алкилфенолята натрия с тиохлоридом фосфора. Вторым методом является реакция бензилата

натрия с тиохлоридом фосфора. В результате получают два продукта, несколько различающиеся по структуре – производные фенола и бензилового спирта, имеющие одинаковое обозначение триарилфосфотионаты.

2.6 Методика оценки смазочных масел

2.6.1 Обоснование выбора метода испытаний

Наиболее информативным из методов ускоренных испытаний является метод измерения зависимостей коэффициента трения от нагрузки и температуры в контактах трения качения с проскальзыванием. Используемая методика на основании зависимости коэффициента трения от контактного напряжения позволяет напрямую оценивать демпфирующие свойства масла и его способность противодействовать усталостному выкрашиванию при длительной работе зубчатой передачи.

2.6.2 Оценочные критерии

Наиболее информативной функциональной зависимостью, характеризующей эффективность смазочного материала, является экспериментальная кривая Герси – зависимость коэффициента трения от величины, обратной контактному давлению. Эта зависимость позволяет определять диапазоны параметров узла трения, при которых реализуются те или иные режимы трения. Оценочными критериями служат значения контактного давления, при которых происходит переход от гидродинамического режима к режиму граничной смазки (с преобладанием влияния адсорбционного слоя) и от режима граничной смазки к граничному трению.

2.6.3 Установка ИИ 5018 для испытания трибологических и триботехнических материалов

Испытания проводили на универсальной машине трения ИИ 5018.

Испытания проводили в узле трения «ролик – колодка». Достигаемая шероховатость поверхностей составляла $R_a = 1,16 \dots 1,20$ мкм. Скорость вращения вала машины трения 500 мин^{-1} , смазка – капельная со скоростью $0,05 \dots 0,1 \text{ см}^3$ в секунду. Нагружение узла - ступенчатое с шагом 50 Н. При каждом значении нагрузки фиксировали момент трения и температуру узла трения.

2.6.4 Методика испытаний на машине трения ИИ 5018

В пункте 2.6.4 описана методика испытания дигексадецилдитиофосфата и диоктилдитиофосфата цинка. Были проведены испытания для полученных образцов дигексадецилдитиофосфатов кальция, бария и молибдена (Ш). Показана методика сравнительных испытаний триарил- и триалкилфосфотионатов. Все испытания полученных образцов проводились согласно описанию, приведенному выше.

2.6.5 Методика испытания на четырехшариковой машине трения

Испытания проводили на машине трения ЧМТ-1 по методике ГОСТ 9490-75 п. 3.9. Нагрузка составляла 396 Н (40 кгс). Испытание проводили для стандартных смазочных масел и этих же масел с разработанными присадками.

Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение

3.1 Исследование механизма действия противоизносных присадок

3.1.1 Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных моторных масел

Адсорбционные способности импортных и отечественных масел оценивались по полученным ИК-спектрам образцов. Концентрирования диалкилдитиофосфатов цинка – DDTPZ в слое, прилегающем к поверхности металла, как в импортных, так и отечественных маслах не происходит. Следовательно, высоковязкий граничный полимолекулярный адсорбционный слой образован другими компонентами масла.

3.1.2 Изучение противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок

Выявлена зависимость значения нагрузки, соответствующей переходу от жидкостного режима к граничному, от концентрации присадки (рисунок 1).

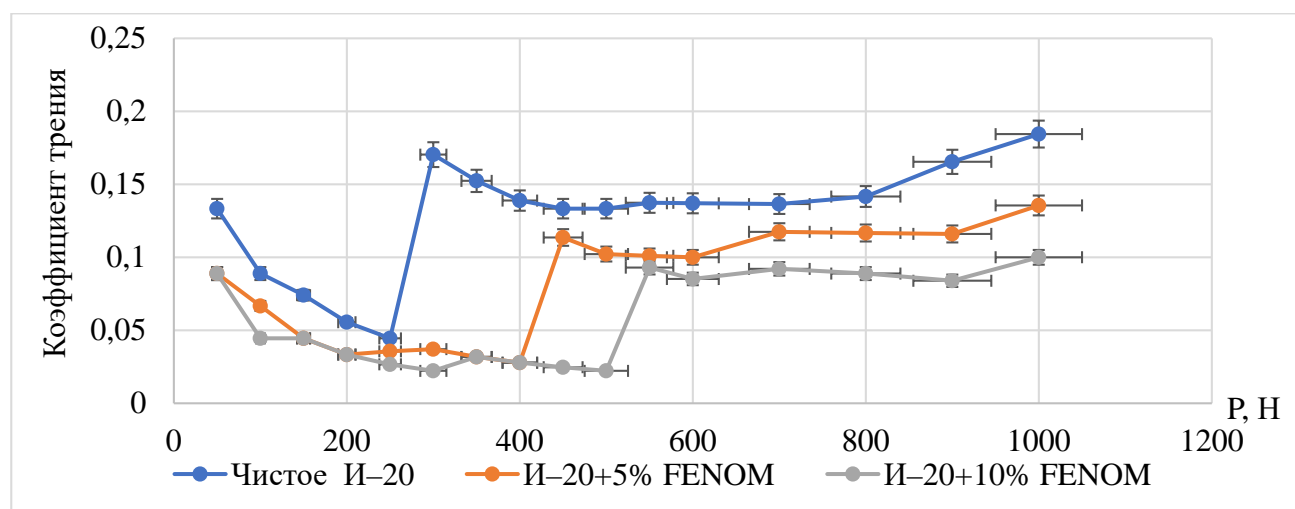


Рисунок 1–Зависимость коэффициента трения от нагрузки

3.1.3 Обсуждение результатов и выводы

Так как концентрирования противоизносных присадок (диалкилдитиофосфаты цинка – DDTPZ) в слое, прилегающем к поверхности металла, как в импортных, так и отечественных

маслах не происходит, предложена гипотеза, что роль DDTPZ, как и других противозносных присадок, сводится к инициированию процессов полимолекулярной адсорбции углеводородов, вследствие высокой поверхностной энергии мономолекулярного слоя диалкилдитиофосфатов цинка.

Введение противозносных компонентов, таких, как диалкилдитиофосфаты цинка, наиболее сильно влияет на диапазон нагрузок (нагрузке 1000 Н соответствует контактное давление 45,5 МПа), в котором трение имеет жидкостный характер. Следовательно, основным механизмом противозносного действия DDTPZ и аналогичных ПАВ, является обеспечение жидкостного трения при более высоких контактных нагрузках, чем для масел без присадок. В оптимальном варианте – во всем диапазоне эксплуатационных нагрузок на узел трения.

3.2 Выявление зависимости противозносных свойств диалкилдитиофосфатов цинка в зависимости от длины углеводородного радикала

3.2.1 Синтез дигексадецилдитиофосфата (1); диоктилдитиофосфата цинка (2)

Были синтезированы дигексадецилдитиофосфорная и диоктилдитиофосфорная кислоты для дальнейшего получения дигексадецилдитиофосфата и диоктилдитиофосфата цинка.

3.2.2 Трибологические испытания синтезированных присадок

Исследованы зависимости коэффициента трения от нагрузки при смазке базовым маслом И-20А; маслом И-20А, содержащим 2% диоктилдитиофосфата цинка; маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата цинка. Испытания проводили в режиме граничного трения, обусловленном высокой исходной шероховатостью поверхностей трибосопрежения: $R_a = 1,16 \dots 1,20$. Ниже приведен график сравнения зависимостей, полученных при испытании опытных образцов (рисунок 2).

3.2.3 Результаты испытания

При использовании смазочной композиции, содержащей 2% дигексадецилдитиофосфата цинка, зафиксировано значительное снижение коэффициентов трения в режиме граничной смазки и, как следствие, повышение контактного давления при котором достигается максимальный для данных испытаний момент трения 5 Н·м. Величина углеводородного радикала в диалкилдитиофосфатах цинка оказывает существенное влияние на предельную нагрузку, при которой режим трения переходит в граничный. Таким образом, величина углеводородного радикала влияет на способность масла разделять трущиеся поверхности при высоких контактных давлениях. Полученный результат соответствует предполагаемому влиянию присадки на параметры полимолекулярной адсорбции углеводородной жидкости на поверхности, модифицированной ПАВ.

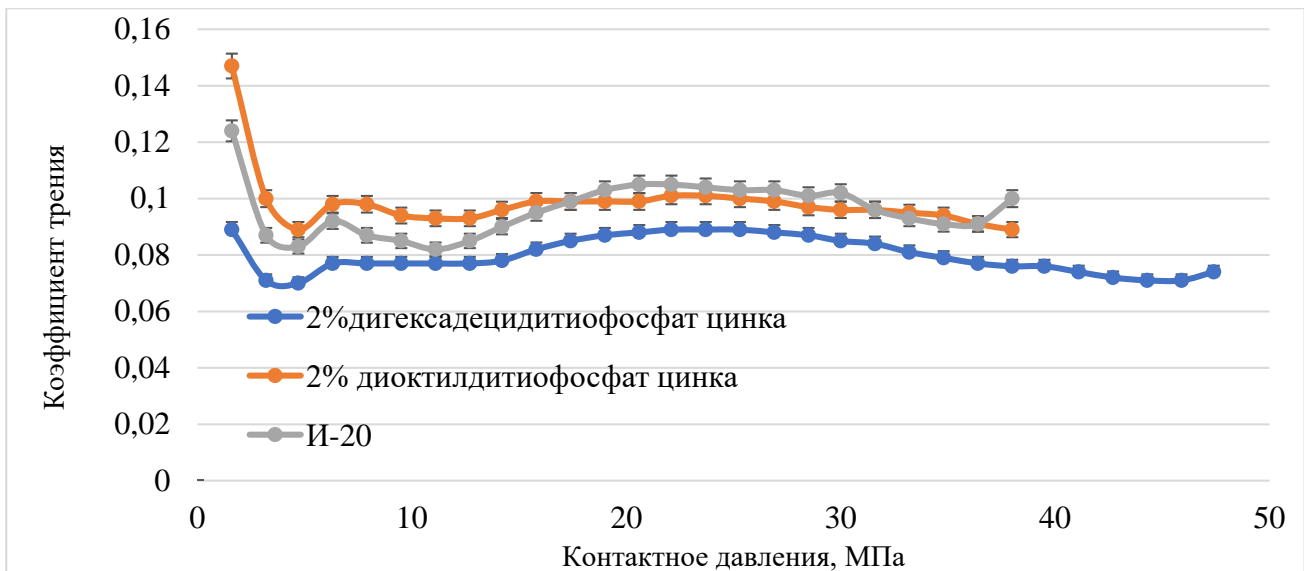


Рисунок 2 – Зависимости коэффициента трения от контактного давления для индустриального масла и масла, содержащего ZDDP с длиной углеводородных радикалов C₈ и C₁₆

3.3 Исследование влияния иона металла, связанного с диалкилдитиофосфатом на антифрикционные и противоизносные свойства

Зависимости коэффициента трения от температуры в модельном трибосопряжении при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата молибдена (Ш), 2% дигексадецилдитиофосфата цинка, 2% дигексадецилдитиофосфата бария, 2% дигексадецилдитиофосфата кальция представлены на рисунке 3.

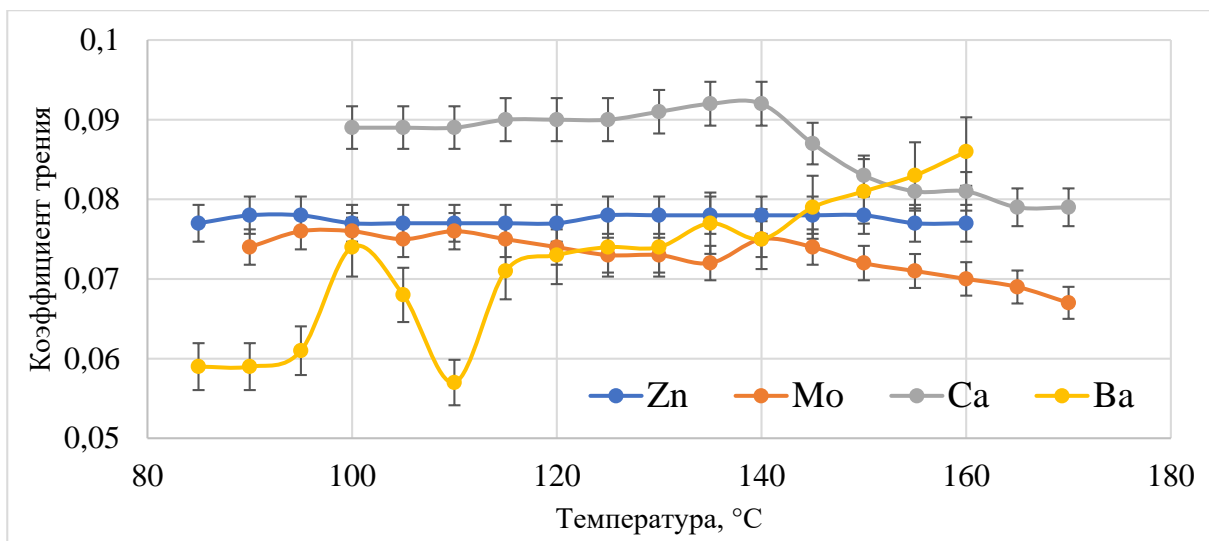


Рисунок 3 – Зависимости коэффициента трения от температуры при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфатов молибдена(Ш), цинка, бария и кальция

При смазке маслами, содержащими соединения кальция и бария, после испытаний на ролике имеются следы износа в виде матовой полосы серого цвета. При смазке маслами, содержащими соединения цинка и молибдена, после испытаний следы износа отсутствуют. Для дальнейших испытаний были выбраны образцы, показавшие лучшие результаты (дигексадецилдитиофосфаты молибдена, цинка).

Далее были проведены испытания противозносных и антифрикционных свойств полученных образцов дигексадецилдитиофосфатов молибдена (III) и цинка при введении их в трансмиссионное масло ТАД – 17 (рисунок 4).

Диалкилдитиофосфаты цинка и молибдена трехвалентного обеспечивают более высокие и стабильные антифрикционные свойства масел при повышенных температурах. Наиболее эффективны соли молибдена III.

Результаты испытаний на четырехшариковой машине трения представлены в таблице 1. Машина трения ЧМТ-1, осевая нагрузка 396 Н.

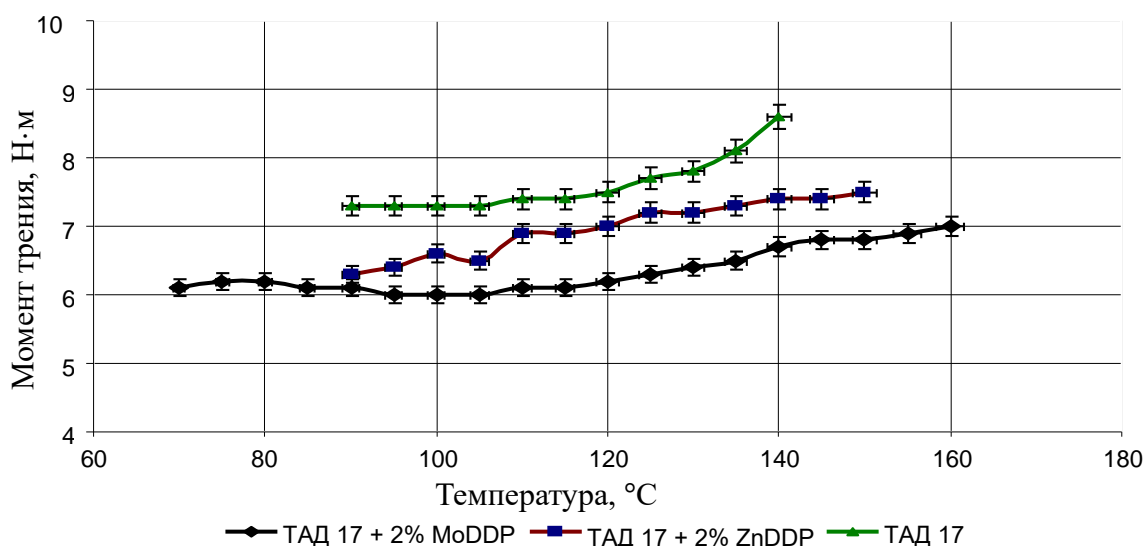


Рисунок 4 – Зависимости момента трения от температуры при смазке трансмиссионным маслом ТМ-5, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфатов молибдена и цинка

По полученным результатам эффективность присадок возрастает в ряду металлов Ва – Са – Zn – Мо (III). Прослеживается только закономерность связи эффективности присадки с химической активностью металла. При ослаблении химической активности металла противозносные свойства солей возрастают. Как видно из рисунка 4, даже на фоне высоких антифрикционных свойств масла ТАД-17, синтезированные присадки приводят к существенному повышению этих

свойств. Эффективность MoDDP превышает эффективность ZDDP. Испытания на четырехшариковой машине показали закономерное повышение противоизносных свойств трансмиссионного масла при введении этих присадок и более высокую эффективность MoDDP.

Таблица 1 – Результаты испытаний по ГОСТ 9490-75 п. 3.9. при смазке: базовым трансмиссионным маслом ТАД 17; маслом ТАД 17, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата цинка; маслом ТАД 17, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата молибдена (Ш)

Смазочный материал	Средний диаметр пятна контакта, мм	Средняя площадь пятна контакта, мм ²	Минимальное контактное давление, достигнутое в ходе испытаний, МПа
ТАД-17	0,5	0,196	673
ТАД-17 + 2% ZDDP	0,37	0,107	1220
ТАД-17 + 2% MoDDP	0,35	0,096	1360

3.4 Противоизносные компоненты высокотемпературных смазок

В качестве основного прототипа высокотемпературной противоизносной присадки выбран трифенилфосфотионат.

Далее был проведен синтез триалкил-, триарил- и смешанных алкиларилфосфотионатов, проведены сравнительные испытания противоизносных свойств полученных веществ и выбор наиболее эффективного, а также определено влияние выбранного вещества на противоизносные свойства трансмиссионного масла ТМ-5 при максимальных температурах эксплуатации.

3.4.1 Результаты испытаний триарил- и триалкилфосфотионатов

При испытаниях триарил-, триалкил- и алкиларилфосфотионатов в контакте трения качения со скольжением, определены зависимости коэффициента трения от температуры при введении указанных веществ в трансмиссионное масло Лукойл ТМ-5 (API GL-5) SAE 75W90, СТО 00044434-009-2006.

Результаты испытаний представлены на рисунке 5.

Масло Лукойл ТМ-5 SAE 75W90, с дополнительно введенными в количестве 2% массовых фосфотионатами имеет более высокие антифрикционные свойства, чем исходное масло. Наиболее существенное различие наблюдается в диапазоне температур 80...130 °С.

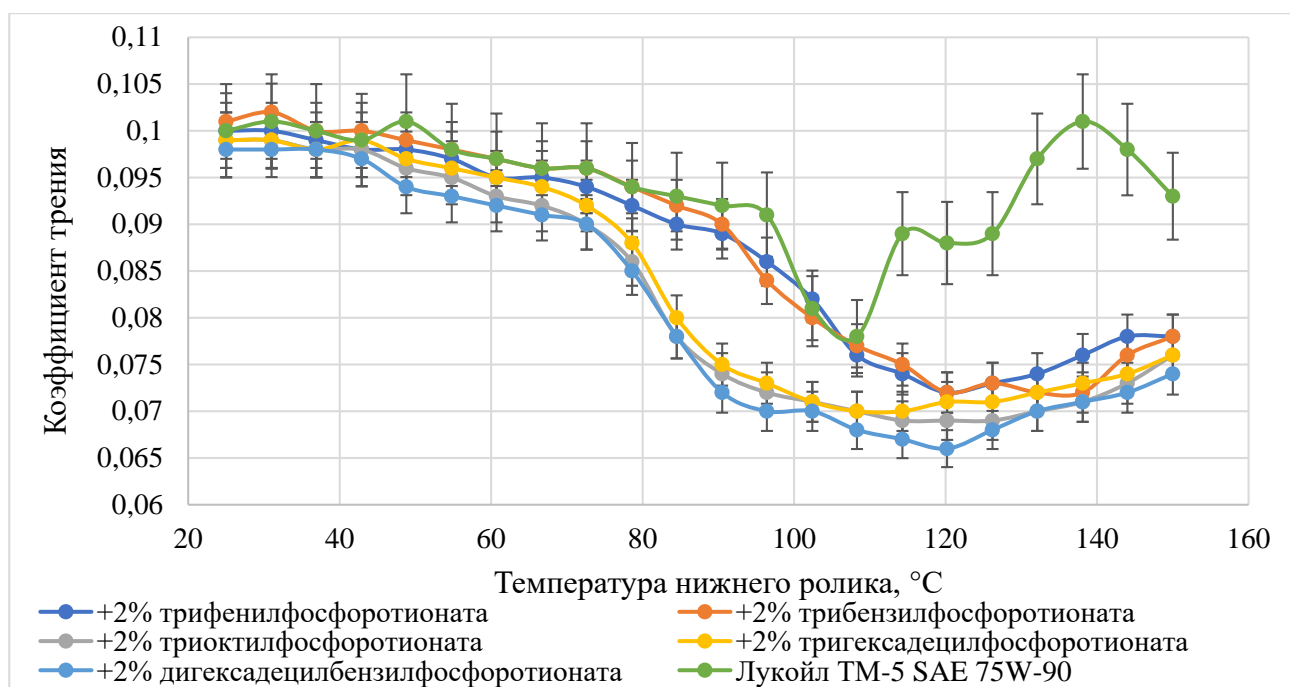


Рисунок 5 – Зависимости коэффициента трения от температуры в контакте качения со скольжением при смазке исходным маслом Лукойл TM-5 SAE 75W90 и маслом Лукойл TM-5 SAE 75W90 с добавками 2% фосфоротионатов различного состава

Наиболее значимым эффектом от дополнительного введения триалкил- и триарилфосфоротионатов является снижение силы трения в диапазоне температур 80...140 °C, что позволит в условиях эксплуатации снизить генерирование тепла в зубчатых передачах и предотвратить достижение критических температур.

Результаты испытаний дигексадецилбензилфосфоротионата и тригексадецилфосфоротионата на четырехшариковой машине трения по методике ГОСТ 9490-75 при осевой нагрузке 392 Н представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерений диаметра пятна износа для масла Лукойл TM-5 SAE 75W90; маслом Лукойл TM-5 SAE 75W90, содержащим 2% дигексадецилбензилфосфоротионата; маслом Лукойл TM-5 SAE 75W90, содержащим 2% тригексадецилфосфоротионата

Смазочный материал	Средний диаметр пятна контакта, мм	Средняя площадь пятна контакта, мм ²	Минимальное контактное давление, достигнутое в ходе испытаний, МПа
Лукойл TM-5	0,446	0,199	657
Лукойл TM-5 + 2% дигексадецилбензилфосфоротионата	0,342	0,117	1117
Лукойл TM-5 + 2% тригексадецилфосфоротионата	0,339	0,115	1136

Введение 2% дигексадецилбензилфосфоротионата или тригексадецилфосфоротионата в трансмиссионное масло Лукойл ТМ-5 SAE 75W90 приводит к снижению площади пятна износа на 80...85%. Это соответствует снижению износа в 2,5...3 раза по массе для шариков диаметром 12,5 мм.

3.5 Исследование эффективности дигексадецилдитиофосфата цинка в базовых полиальфаолефиновых маслах

Выполнено исследование сравнительной эффективности дигексадецилдитиофосфата цинка (ZDDP C₁₆) с диоктилдитиофосфатом цинка (ZDDP C₈) и присадкой ЦД-7 (ZDDP C₇) в базовых полиальфаолефиновых маслах. В качестве базовых масел использованы масла производства Нижнекамского завода синтетических масел (ПАО "Нижнекамскнефтехим", входящий в холдинг АО «ТАИФ-НК»): ПАОМ-4С, ПАОМ-8С и ПАОМ-13С.

Испытания проводили по методике ГОСТ 9490-75 п. 3.9.

В таблице 3 и на рисунке 6 приведены результаты сравнения показателя Ди (диаметр пятна износа) для ZDDP C₁₆ и ZDDP C₈ при разных концентрациях в масле ПАОМ-4С.

Таблица 3 – Зависимости диаметра пятна износа от концентрации ZDDP C₁₆ и ZDDP C₈ в масле ПАОМ-4С

Концентрация присадки, %	0	0,25	0,5	0,75	1,0
Диаметр пятна износа, мм, ZDDP (C ₁₆)	0,87	0,54	0,49	0,52	0,45
ZDDP (C ₈)	0,87	0,56	0,51	0,49	0,44

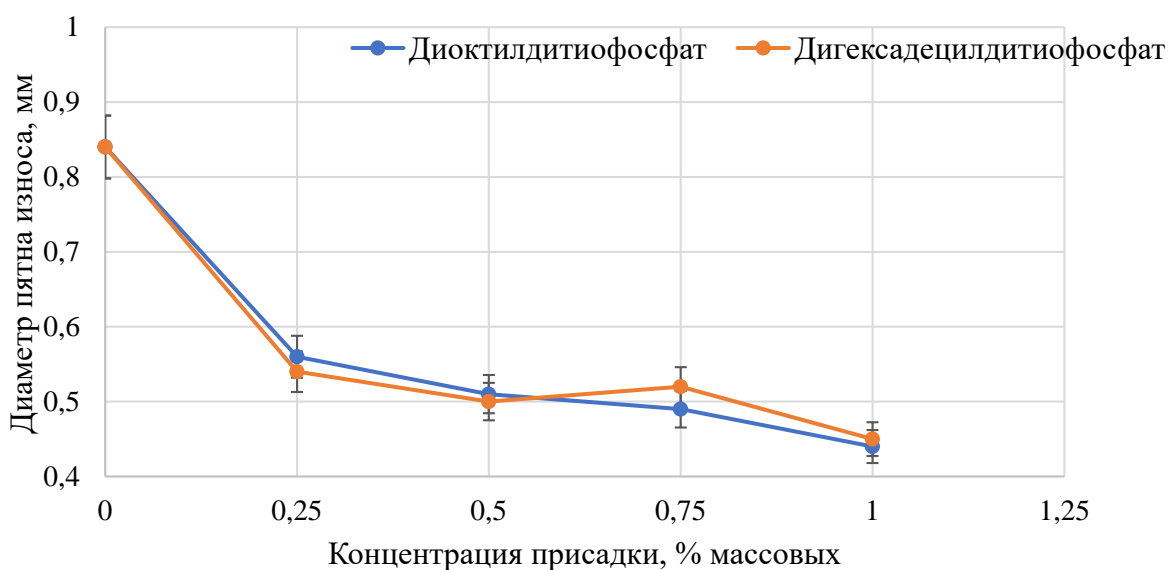


Рисунок 6 – Зависимости диаметра пятна износа от концентрации ZDDP C₁₆ и ZDDP C₈ в масле ПАОМ-4С

Таблица 4 – Влияние присадок ZDDP C16 и ЦД-7 на противоизносные свойства базовых ПАОМ

Смазочный материал		Ди, мм (40 кгс, 1 час)
ПАОМ-4С	основа	0,90
	1% ЦД-7	0,65
	1% ZDDP (C16)	0,50
ПАОМ-8С	основа	0,65
	1% ЦД-7	0,63
	1% ZDDP (C16)	0,55
ПАОМ-13С	основа	0,68
	1% ЦД-7	0,67
	1% ZDDP (C16)	0,38

В таблице 4 приведены результаты испытаний присадок ZDDP C16 и ЦД-7 в маслах ПАОМ-4С, ПАОМ-8С и ПАОМ-13С, выполненные в лаборатории НИИ «Триботехники и смазки» УГАТУ. Данные испытания выполнены в качестве независимой экспертизы эффективности разработанной присадки ZDDP C16.

Как следует из приведенных результатов, предельная эффективность диалкилдитиофосфатных присадок в ПАО базовых маслах достигается при концентрации около 0,5 % массовых и при повышении концентрации практически не меняется. Для минеральных масел И-20А и И-40А снижение пятна износа наблюдается до концентраций 1 – 1,5 %. Вероятной причиной предельного значения Ди при малых концентрациях является низкая растворимость ZDDP в ПАОМ, вследствие чего предельная адсорбция происходит при меньших концентрациях присадок, чем в минеральных маслах. Сравнительно большие, чем в минеральных маслах, значения диаметра пятен износа, могут быть объяснены затруднением образования полимолекулярного адсорбционного слоя данными ПАОМ, полученными полимеризацией α -децена. Отсутствие закономерности результатов для однотипных ПАОМ с разной вязкостью может быть связано с особенностями технологии производства ПАОМ-8С и особенностями структуры молекул этого масла.

Результаты, приведенные в таблице 4 подтверждают предположение о более высокой противоизносной эффективности диалкилдитиофосфатов цинка с углеводородными радикалами C₁₆ и более. Следует заметить, что испытания проводились при одинаковых массовых концентрациях присадок, однако рассмотренные присадки имеют разное содержание т.н. «активных элементов» - цинка, фосфора и серы. ZDDP с радикалами C₁₆ и более, имеют более высокие противоизносные свойства по сравнению с ЦД-7, ДФ-11 и др. при меньшем в 1,5 – 1,6 раза массовом содержании цинка, фосфора и серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено экспериментальное подтверждение полимолекулярного характера адсорбции углеводородной жидкости на поверхности металла в присутствии ПАВ и определяющего влияния адсорбции на трибологические характеристики углеводородной жидкости.

2. Получены зависимости влияния на трибологические характеристики смазочных масел диалкилдитиофосфатов металлов с различными размерами углеводородных радикалов, различной основностью нейтрализующего металла. Установлено, что противоизносные свойства смазочных масел, содержащих диалкилдитиофосфаты металлов, повышаются при увеличении размеров углеводородных радикалов и снижении основности иона металла.

3. Установлено влияние параметров углеводородного радикала, входящего в состав триалкилфосфоротионатов и триарилфосфоротионатов, на противоизносные и антифрикционные свойства. Установлено, что триалкилфосфоротионаты оказывают более сильное влияние на противоизносные и антифрикционные свойства смазочных масел, чем триарилфосфоротионаты.

4. Разработаны и синтезированы противоизносные присадки, превосходящие по эффективности присадки, производящиеся в настоящее время в Российской Федерации. Экспериментально показана большая эффективность разработанных присадок при введении их в состав как минеральных масел, так и синтетических полиальфаолефинов. Полученные результаты полностью соответствуют теоретическим представлениям о механизме действия противоизносных присадок, заключающемся в инициировании полимолекулярной адсорбции углеводородных компонентов масла на поверхности металла, модифицированной мономолекулярным слоем ПАВ.

Разработанный состав и метод синтеза противоизносных компонентов смазочных материалов готовы для организации опытно-промышленного производства на базе существующих технологии и оборудования для производства присадки ДФ-11. Используемые в работе теоретические подходы и методы исследования позволяют выполнять дальнейшие исследования по созданию противоизносных компонентов для производства полноценных импортозамещающих смазочных масел и пластичных смазок.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Наиболее перспективным направлением дальнейших исследований в данной области является синтез и изучение противоизносных компонентов, не содержащих цинк, серу и фосфор, аналогичных присадкам в смазочных маслах иностранного производства (коммерческий термин «безцинковые масла», низкотемпературные моторные масла). Предмет исследований: устойчивость к эксплуатационным воздействиям, эффективность в синтетических базовых маслах, температурные и концентрационные пределы эффективности, влияние на коррозионно-химическое изнашивание. Цель дальнейшей

разработки: создание компонентной базы для производства полноценных импортозамещающих моторных, трансмиссионных, гидравлических, компрессорных и других смазочных масел, и пластичных смазок.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ, ОТРАЖАЮЩИХ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

Статьи, в изданиях, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки России по специальности 1.4.4. «Физическая химия»:

1. Mukhortov, I. The influence of poly-molecular adsorption on the rheological behaviour of lubricating oil in a thin layer / I. Mukhortov, E. Zadorozhnaya, I. Levanov, **К. Pochkaylo (К. Yakunina)**¹ // FME Transactions – 2015. – Vol. 43. – No. 4. – pp. 230 – 235 (6 с./2 с.).

2. Mukhortov, I. The influence of anti-wear additives on the bearings hydro-mechanical characteristics / I. Mukhortov, **К. Pochkaylo (К. Yakunina)**, E. Zadorozhnaya // Procedia Engineeringthis. – 2016. – Vol. 150. – pp. 607 – 611 (5 с./2 с.).

3. Mukhortov, I. Non-toxic antiwear additive for food and biodegradable lubricants // I. Mukhortov, **К. Yakunina**, E. Zadorozhnaya, M. Kandeва, O. Dorokhova // Journal of Environmental Protection and Ecology.–2020.–Vol. 21 – No. 4. – pp.1326 – 1335. (10 с./4 с.)

4. Mukhortov, I. Influence of the structure of a hydrocarbon radical on the antifriction properties of phosphorothionates in biodegradable lubricants // I. Mukhortov, I. Levanov, **К. Yakunina**, E. Zadorozhnaya // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J Journal of Engineering Tribology.–2022.– DOI:10.1177/13506501221081570 (7 с./3 с.)

Патенты:

5. Патент 2 627 771 Российская Федерация, RU 2 627 771. Противоизносная композиция к смазочным маслам. / Мухортов И.В., **Почкайло К.А. (Якунина, К.А.)**, Кузнецов Е.Г., Тетерин М.Ф., Садретдинова Р.Г., Хаджаева Л.А.; Заявитель и патентообладатель ПАО «КАМАЗ» – № 2016145012; Заяв. 2016.11.16; Оpubл. 2017.08.11.

6. Патент 2 656 345 Российская Федерация, RU 2 656 345. Применение три(бензилфенил) фосфоротионата в качестве противоизносной присадки к смазочным маслам. / Мухортов И.В., **Якунина К.А.**, Кузнецов Е.Г., Тетерин М.Ф., Садретдинова Р.Г., Хаджаева Л.А., Кульшев А.Н.; Заявитель и патентообладатель ПАО «КАМАЗ» – № 2017144435; Заяв. 2017.12.19; Оpubл. 2018.06.05.

¹ Смена фамилии на основании свидетельства о заключении брака П-ИВ № 759538 от 08.10.2016.

7. Патент 2 665 693 Российская Федерация, RU 2 665 693. Противоизносная композиция к смазочным маслам. / Мухортов И.В., **Якунина К.А.**, Кузнецов Е.Г., Тетерин М.Ф., Садретдинова Р.Г., Хаджаева Л.А., Кулышев А.Н.; Заявитель и патентообладатель ПАО «КАМАЗ» – № 2017141531; Заяв. 2017.11.28; Оpubл. 2018.09.04.

8. Патент 2 669 944 Российская Федерация, RU 2 669 944. Противоизносная композиция к смазочным маслам. / Мухортов И.В., **Якунина К.А.**, Кузнецов Е. Г., Тетерин М.Ф., Садретдинова Р.Г., Хаджаева Л.А., Кулышев А.Н.; Заявитель и патентообладатель ПАО «КАМАЗ» – № 2017141523; Заяв. 2017.11.28; Оpubл. 2018.10.17.

9. Патент 2 675 632 Российская Федерация, RU 2 675 632. Противоизносная композиция к смазочным материалам. / Мухортов И.В., **Якунина К.А.**; Заявитель и патентообладатель Мухортов И.В., Якунина К.А. – № 2017140732; Заяв. 2017.11.22; Оpubл. 2018.12.21.

Другие публикации:

10. **Почкайло, К.А. (Якунина, К.А.)** Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных смазочных масел на металлической поверхности / К.А. Почкайло, Б.Ш. Дыскина // Международный научно-исследовательский журнал, №10 (29) Ч. 2. – Екатеринбург, 2014. С. 58 – 60. ISSN 2303-9868. (3 с./2 с.)

11. **Почкайло, К.А. (Якунина, К.А.)**, Дыскина Б.Ш. Исследование адсорбции смазочных масел на металлической поверхности / Тез. докл. «XI Международной конференции молодых учёных по нефтехимии, РАН» – Звенигород, – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2014. – С. 229 – 230. (2 с./1 с.)

12. **Почкайло, К.А. (Якунина, К.А.)** Моделирование противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок / **К.А. Почкайло** // «Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов X Межд. конгресса молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2015» № 1. – М: ФГБОУВПО "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева", 2015 – С. 89 – 90. (2 с./2 с.)

13. **Почкайло, К.А. (Якунина, К.А.)** Исследование механизма действия противоизносных присадок в моторных маслах / Тез. докл. «53-й Международной научной студенческой конференции "МНСК-2015"» – Редакционно-издательский центр Новосибирского Государственного Университета, Новосибирск, 2015. – С. 77. (1 с./1 с.)

14. **Почкайло, К.А. (Якунина, К.А.)** Разработка технического решения по оптимизации присадочных компонентов к моторным маслам / Тез. докл. «54-й Международной научной студенческой конференции "МНСК-2016"» – Редакционно-издательский центр Новосибирского Государственного Университета, Новосибирск, 2016. – С. 31. (1 с./1 с.)

15. Мухортов, И.В. Связь структуры и трибологических характеристик диалкилдитиофосфатов цинка / И.В. Мухортов, **К.А. Почкайло (К.А. Якунина)**, А.А. Дойкин, И.Г. Леванов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 67 – 74. DOI: 10.14529/engin160408. (7 с./3 с.)
16. Мухортов, И.В. Влияние противоизносных присадок на параметры гидродинамического режима трения в подшипниках ДВС / И.В. Мухортов, Е.А. Задорожная, **К.А. Почкайло (К.А. Якунина)** // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2016 г.– № 3(51). – С. 29 – 36. (8 с./3 с.)
17. **Якунина, К.А.** Влияние длины углеводородного радикала на противоизносные свойства присадок в смазочных маслах / К.А. Якунина // Инновационные процессы в научной среде: сборник статей Международной научно - практической конференции В 4 ч. Ч.3 –Уфа: МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2016. – С. 128. (1 с./1 с.)
18. Мухортов, И.В. Влияние антифрикционных присадок на генерацию тепла в контактах качения с проскальзыванием / И.В. Мухортов, И.Г. Леванов, **К.А. Якунина** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 58 – 66. DOI: 10.14529/engin170307. (9 с./4 с.)