

УДК 543.429.23; 621.892.28; 665.7.038.5

## Экспериментальный анализ ресурса срабатывания моторных масел дизельных двигателей методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения

В. В. КОРЯКИНА<sup>1</sup>, Е. Ю. ШИЦ<sup>1</sup>, И. И. СЕДАЛИЩЕВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН,  
ул. Октябрьская, 1, Якутск 677891 (Россия)

E-mail: l.u.shitz@ipng.ysn.ru

<sup>2</sup>ОАО “Алмазы Анабара”,  
ул. Чернышевского, 6, Якутск 677000 (Россия)

(Поступила 21.07.14; после доработки 06.08.14)

### Аннотация

Представлены результаты комплексных исследований методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения эксплуатационных изменений моторного масла фирмы Техасо (США) для дизельных двигателей автомашин. Показано, что в ходе эксплуатации изменяется ряд химических характеристик масла: степень ароматичности, соотношение метил/метиленовых групп, содержание фосфорсодержащих присадок. Проведен качественный и количественный анализ фосфорсодержащих присадок, выявлен адаптационный механизм срабатывания присадки масла. Продемонстрирована перспективность применения метода ЯМР-спектроскопии в мониторинговом анализе моторных масел.

**Ключевые слова:** моторное масло, ЯМР-спектроскопия, фосфорсодержащие присадки, диорганодитиофосфат цинка

### ВВЕДЕНИЕ

Использование замкнутой системы при эксплуатации моторных масел, начиная от их закупки у дилера и заканчивая своевременной заменой и экологически грамотной утилизацией отработанного масла, позволит решить ряд задач: рациональное потребление моторного масла, повышение экономической эффективности применения моторных масел потребителем, улучшение экологической обстановки за счет сокращения вредных выбросов в виде отработанных моторных масел в окружающую среду, в том числе в реки и озера. Однако для практической реализации данной цепочки необходимо провести мониторинговый анализ состояния моторного масла на каждом этапе по таким показателям, как вязкость, наличие влаги и смол, степень разложения базовой основы масла, количество присадок.

Рекомендуемые производителем сроки замены моторных масел служат для потребителя, скорее, неким ориентиром и зависят от многих факторов, в том числе от интенсивности работы двигателя, типа нагрузки, форсирования двигателя, климатических условий эксплуатации и т. д. [1]. В этих условиях объективно требуется провести мониторинговый анализ состояния моторного масла в процессе эксплуатации дорогостоящего оборудования. Мониторинг машин и механизмов по аномальным изменениям параметров масла уже на ранних этапах эксплуатации позволит своевременно обнаруживать и устранять неисправности в работе двигателя.

Одна из информативных и экспрессных методик мониторингового анализа – метод ЯМР-спектроскопии. Он широко используется для анализа качества нефтепродуктов, пищевой продукции (соки, вина, растительные

масла, мед и т. п.), фармацевтических лекарственных и ядов, нефтепродуктов и др. [2–5]. В последнее время этот метод активно применяется в мониторинговом анализе нефтепродуктов, в том числе и моторных масел [5].

Цель данной работы – исследование возможностей метода ЯМР-спектроскопии в мониторинговом анализе моторных масел.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований выбрано моторное масло фирмы Техасо (США) для дизельных двигателей автомашин, отвечающее классу SAE 15W-40 и API CH-4. С использованием двух единиц техники – бульдозера Komatsu D-375 и самосвала Белаз 7540К – проанализированы изменения качественных и количественных характеристик образцов масла. В процессе эксплуатации тяжелой техники отбирались образцы моторных масел в интервалах работы на протяжении 60, 125, 180, 250 и 255 моточасов (м/ч).

Пробы масел исследованы с помощью ЯМР-спектрометра высокого разрешения Avance III 400 МГц (Bruker). Спектры снимали при комнатной температуре, растворяя навеску образца моторного масла массой 0.3–0.4 г в 1 мл дейтерированного хлороформа  $CDCl_3$ .  $^1H$  и  $^{13}C\{^1H\}$ -спектры калибровали относительно внутреннего стандарта ТМС,  $^{31}P$ -спектры – по внешнему стандарту  $H_3PO_4$  (конц.).

Протонные спектры снимали в интервале от –3 до 20 м. д. По полученным протонным спектрам рассчитывали соотношение  $CH_3/CH_2$  и степень ароматичности  $\alpha_{ар}$  образцов масел. Соотношение метил/метиленовых групп определяли как отношение интегралов в диапазоне значений, соответствующих метильным (0.5–1.0 м. д.) и метиленовым группам (1.0–1.4 м. д.). Степень ароматичности определяли как отношение интеграла ароматических протонов в диапазоне 6.5–7.5 м. д. к общему интегралу всех протонов (0.5–7.5 м. д.).

Качественный анализ базовой основы и изменения в ее составе проводили по  $^{13}C\{^1H\}$ -спектрам. Спектры ядер углерода снимали в режиме развязки от протонов по методике IGD (inverse gated decoupling) без подавления эффекта Оверхаузера, с задержкой на релак-

сацию  $D1 = 2$  с, в интервале от 0 до 220 м. д. Также для всех исследуемых образцов были получены спектры редактирования DEPT-135. Отнесение пиков осуществляли по методике, описанной в работе [6].

$^{31}P$ -спектры снимались с параметрами  $SW = 120$ ,  $O1 = 40$  м. д. Задержка между сканами выбиралась с учетом состава масла: для исходного масла  $D1 = 30$  с, для отработанных масел  $D1 = 2$  с, поскольку в отработанном масле посторонние вещества значительно сокращают время релаксации ядер фосфора. Отнесение пиков присадок – диорганодитиофосфатов цинка (ДДФ) – осуществляли согласно [7]. Количественное содержание присадок  $S_{ДДФ}$  рассчитывали по формуле  $S_{ДДФ} = S_{ДДФ}/C_m = VS_{ДДФ}/m_m$  где  $S_{ДДФ}$  – относительная интегральная интенсивность пика присадки ДДФ на  $^{31}P$ -спектре;  $C_m$  – концентрация моторного масла в исследуемом растворе;  $V$  – объем дейтерохлаороформа, мл;  $m_m$  – масса масла, г.

Образование дополнительного количества фосфорной кислоты в результате окисления присадок считали пренебрежимо малой величиной.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Определение структурных характеристик базовой основы моторного масла и их изменений в ходе эксплуатации

Известно, что стойкость моторного масла к угару зависит от химического состава базовой основы, а перспективный срок эксплуатации масла – от его качества [8].

ТАБЛИЦА 1

Отнесение сигналов (по мультиплетности) в  $^{13}C$  ЯМР-спектре моторного масла Техасо

Отнесение	Химический сдвиг, м. д.
$CH_3$	14.13, 19.24, 19.71
$CH_2$	11.42, 19.76, 20.20, 22.66, 22.69, 22.75, 24.54, 24.87, 26.46, 26.53, 26.82, 26.99, 27.17, 27.50, 28.63, 28.75, 29.44, 29.57, 29.74, 30.12, 32.01, 37.19, 37.38, 37.45, 37.48, 37.54, 38.21, 39.46
CH	28.03, 31.28, 32.83, 34.48
$CH_2-O$	59.62

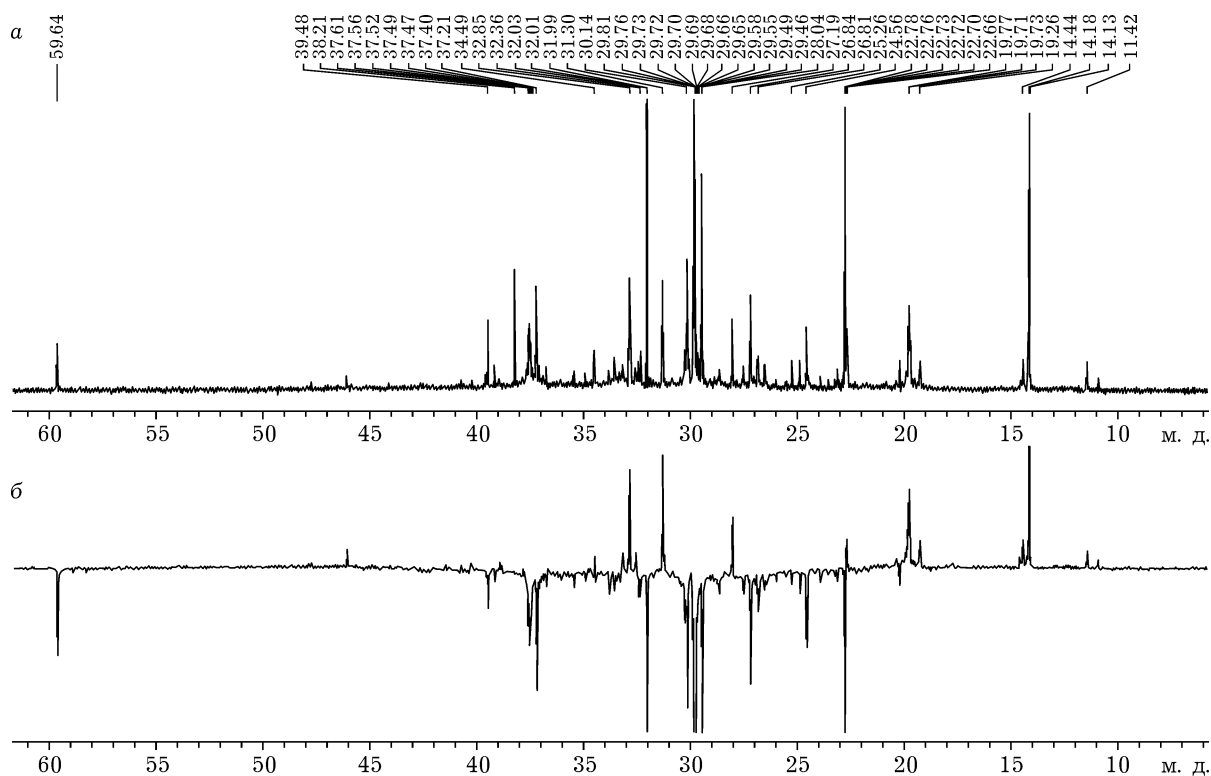


Рис. 1.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -спектр исходного моторного масла (а) и его спектр редактирования DEPT-135 (б).

В табл. 1 приведены результаты отнесения пиков на  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -спектрах исследуемого моторного масла. Установлено, что базовая основа масла представлена смесью слабозветвленных алканов с эфирами (рис. 1 и табл. 1), которые производители часто добавляют в моторное масло в качестве модификатора вязкости.

Качество моторного масла можно оценить по соотношению  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  – показателю общей степени разветвленности углеводородов [5]. Видно (табл. 2), что в ходе эксплуатации моторного масла соотношение  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  незначительно снижается (с 0.43 до 0.42), по-видимому, вследствие незначительного увеличения молекулярной массы углеводородов базовой основы масла за счет старения моторного масла.

В ходе работы двигателя моторное масло претерпевает химические превращения, которые сопровождаются образованием продуктов термической деструкции и полимеризации масла и остатков топлива, а также процессами их окисления. При контакте масла с сильно нагретыми поверхностями интенсивность этих процессов возрастает, что чревато формированием отложений на сопрягаемых деталях

двигателя и преждевременным износом двигателя. Косвенно об интенсивности процесса старения моторного масла в ходе эксплуатации можно судить по степени ароматичности [5].

Установлено, что степень ароматичности масла при эксплуатации в двигателе Белаз в течение 250 м/ч повышается в 1.5 раза по сравнению с исходным маслом, тогда как при

ТАБЛИЦА 2

Соотношение  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  и степень ароматичности  $\alpha_{\text{ар}}$  образцов исходного моторного масла и масел, эксплуатируемых в двигателях Белаз и Komatsu

Образцы	Период работы, м/ч	$\text{CH}_3/\text{CH}_2$	$\alpha_{\text{ар}}$ , %
Исходное масло		0.43	0.81
Белаз II	60	0.43	0.97
Белаз III	120	0.42	1.05
Белаз IV	180	0.42	1.10
Белаз V	250	0.42	1.20
Komatsu II	65	0.42	0.86
Komatsu III	120	0.43	0.96
Komatsu IV	180	0.43	1.01
Komatsu V	255	0.42	1.08

работе в двигателях Komatsu этот показатель возрастает в 1.35 раза (см. табл. 2). Таким образом, в двигателе самосвала Белаз процесс старения происходит несколько интенсивнее, чем при работе масла в двигателе бульдозеров Komatsu.

Проведенные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР исследования показали, что в ходе эксплуатации в двигателях самосвала Белаз и бульдозеров Komatsu состав базовой основы масла претерпевает небольшие преобразования, идет постепенное накопление продуктов его термического разложения, причем с различной интенсивностью.

#### Исследование механизма срабатывания присадок моторного масла

Присадки – это модифицирующие моторное масло химические соединения, которые добавляются в базовое масло для улучшения его свойств в периоды эксплуатации и хранения [9]. Многие современные присадки многофункциональные. Сегодня в качестве противоизносных/противоокислительных приса-

док преимущественно используются соли кислых эфиров дитиофосфорной кислоты, особенно ДДФ [10]. Их содержание в товарных автомаслах строго регламентируется и, как правило, не превышает 1.5–1.8 мас. %. Массовая доля ДДФ в общем пакете присадок достигает 15 % [11]. Присадки этого вида служат индикаторами эффективности работы масла.

Механизм противоизносного действия присадок заключается в образовании защитных слоев на трущихся деталях двигателя за счет установления химических связей между молекулами серы в составе ДДФ и металлическими поверхностями, а углеводородные радикалы в молекуле создают наноразмерный демпфирующий слой [12, 13]. Таким образом, смазывающие свойства моторного масла и, соответственно, срок его эксплуатации зависят от степени и скорости образования/разрушения на поверхности деталей двигателя так называемого квазисмазочного трибослоя.

На рис. 2 представлены  $^{31}\text{P}$ -спектры присадок к исходному маслу Техасо (а) и отработанных в течение 120 (б) и 250 м/ч (в) масел в дизельном двигателе автомашины Бе-

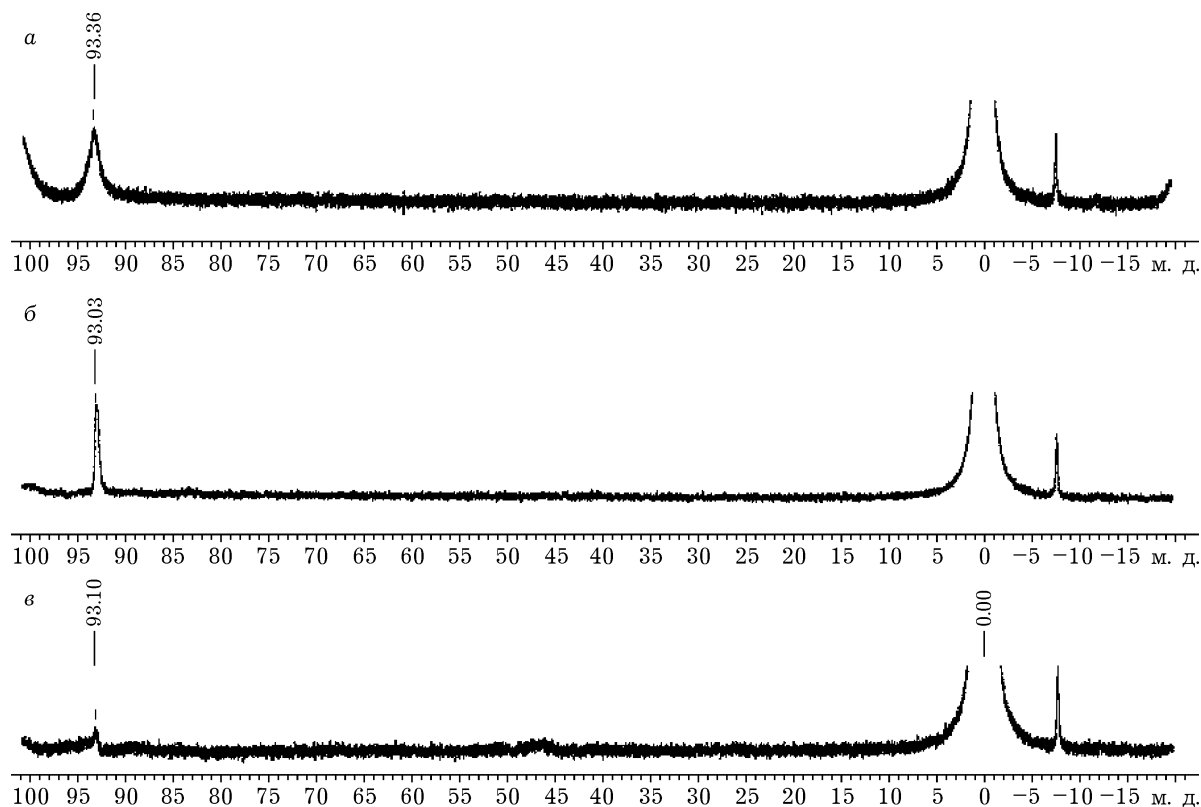


Рис. 2.  $^{31}\text{P}$ -спектры присадок к исходному маслу Техасо (а) и отработанных в течение 120 (б) и 250 м/ч (в) масел в двигателе самосвала Белаз 7540К.

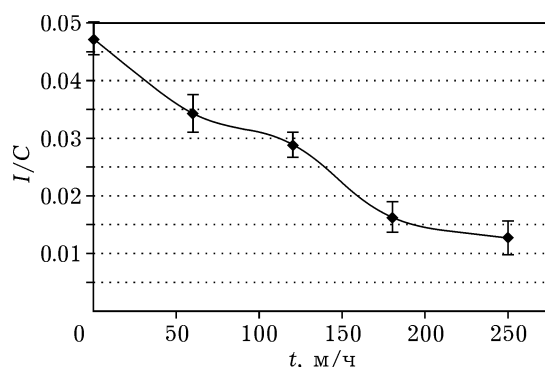


Рис. 3. Расход присадки ДДФ в дизельном двигателе самосвала Белаз 7540К.

лаз 7540К. На всех спектрах наблюдается один пик при 93 м. д. нейтрального ДДФ  $(RO)_2P(S)SZnS(S)P(OR)_2$ , интенсивность которого постепенно снижается в ходе эксплуатации масла. На спектрах отработанного масла увеличивается “горб” (45–47 м. д.) продуктов окисления исследуемой присадки. Таким образом, при работе двигателя автомашины Белаз присадки масла деградируют, образуя продукт окисления  $(RO)_2P(S)O^-$  – O,O-диалкилмонотиофосфат.

На рис. 3 представлена зависимость относительного содержания фосфорсодержащих присадок в масле от продолжительности эксплуатации масла в дизельном двигателе автомашины Белаз. По-видимому, на начальном этапе (до 50 м/ч) происходит срабатывание присадки в зоне трения механизмов, доставка присадок к трущимся поверхностям и их химическое закрепление с образованием квазисмазочного трибослоя. В интервале 60–120 м/ч присадки постепенно расходуются в зоне трения и вымываются из зон контакта. Таким образом, этот интервал наиболее эффективен. Основное количество присадок расходуется в интервале до 180 м/ч; далее их содержание в масле плавно снижается до остаточных значений. На этом этапе эффективность присадок мала, поскольку их низкое содержание и повышенная вязкость отработанного масла затрудняют своевременную доставку ДДФ в зону трения деталей двигателя.

Из данных рис. 4 следует, что на начальном этапе эксплуатации масла в двигателе расходуется 30 % присадок, в интервале 120–180 м/ч их содержание резко уменьшается (почти в два раза), а при 250 м/ч (рекомен-

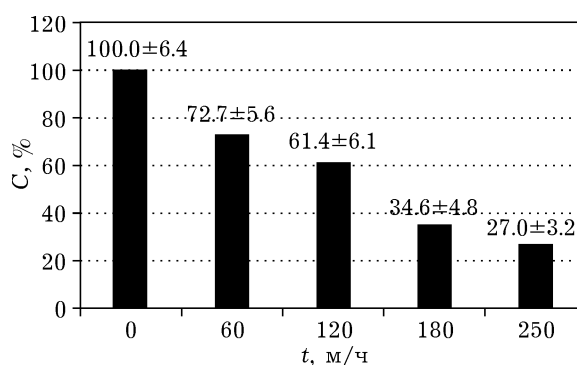


Рис. 4. Содержание присадки ДДФ в моторном масле при эксплуатации в двигателе самосвала Белаз 7540К.

дуемый срок замены) остается только треть от исходного содержания присадок в масле.

Установлено, что 50 % нейтральной присадки ДДФ в моторном масле расходуется уже при 65 м/ч эксплуатации бульдозера Komatsu с образованием двух полупродуктов – O,O,S-триалкилдитиофосфата  $(RO)_2P(S)SR'$  и O,O-диалкилмонотиофосфата  $(RO)_2P(S)O^-$  (рис. 5). Первый полупродукт образуется непосредственно в двигателе бульдозера при нагревании ДДФ выше температуры разложения [14] (при 83 м. д., рис. 6). Он термически более стойкий, чем нейтральный ДДФ, и обладает противоионными свойствами [15]. Содержание этого полупродукта возрастает в ходе эксплуатации, а после 180 м/ч начинает снижаться. В отличие от O,O,S-триалкилдитиофосфата, второй продукт (O,O-диалкилмонотиофосфат) противоионными свойствами

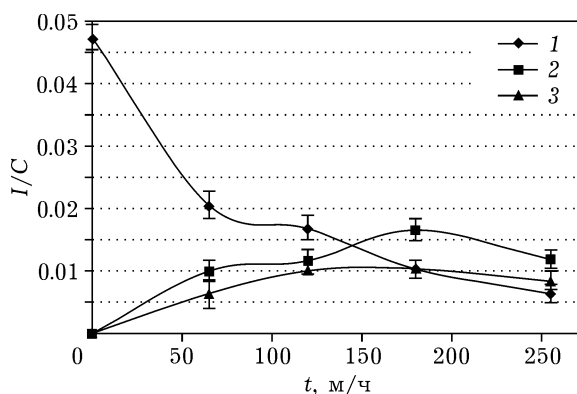


Рис. 5. Изменение содержания присадок ДДФ и полупродуктов их разложения в ходе эксплуатации моторного масла в двигателе бульдозера Komatsu: 1 – исходный ДДФ  $(RO)_2P(S)SZnS(S)P(OR)_2$ , 2 – O,O,S-триалкилдитиофосфат  $(RO)_2P(S)SR'$ , 3 – O,O-диалкилмонотиофосфат  $(RO)_2P(S)O^-$ .

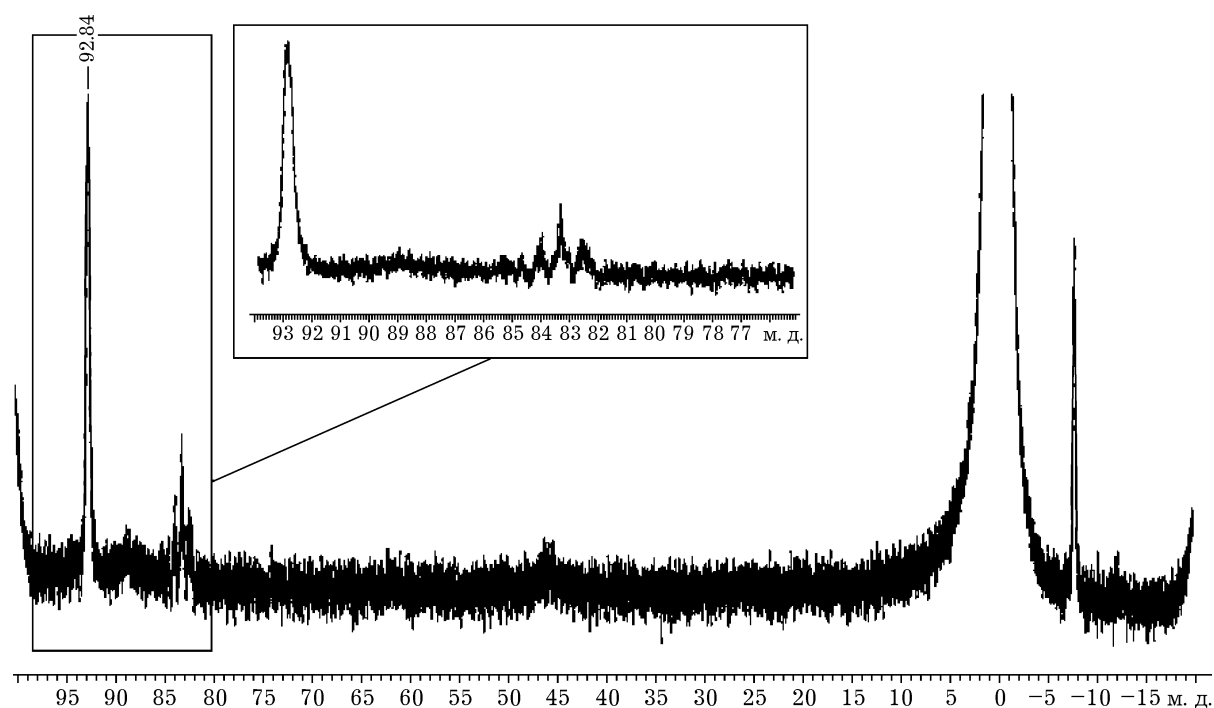


Рис. 6.  $^{31}\text{P}$ -спектр масла, отработанного в течение 65 м/ч в двигателе бульдозера Komatsu.

не обладает. Оба полупродукта после 180 м/ч постепенно разлагаются с конечным образованием фосфатов. Необходимо отметить, что при достижении 180 м/ч количество исходной присадки (нейтрального ДДФ) сокращается в пять раз.

Если учесть, что O,O,S-триалкилдитиофосфат также обладает противоположными свойствами, то общее содержание присадок (ДДФ и  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SR}'$ ) при сроках замены масла составит почти 35 % (рис. 7). Это соответствует

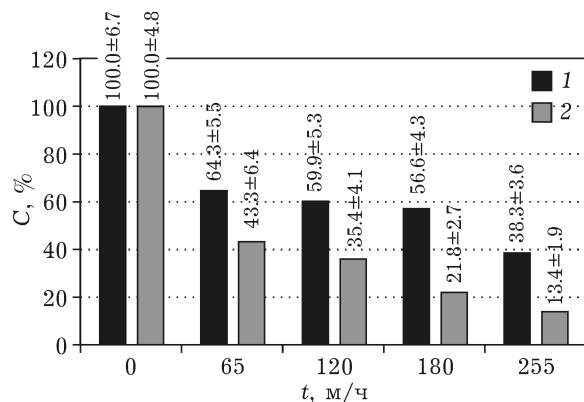


Рис. 7. Среднее суммарное содержание присадок ДДФ и O,O,S-триалкилдитиофосфата (1) и присадки ДДФ (2) в моторном масле в ходе эксплуатации в двигателе бульдозера Komatsu.

содержанию присадок в масле после 180 м/ч работы в двигателе самосвала Белаз (см. рис. 4). Следовательно, ресурс срабатывания моторного масла по присадкам в двигателе бульдозера Komatsu не исчерпывается 255 м/ч работы и теоретически может достигать 300–350 м/ч.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод ЯМР-спектроскопии высокого разрешения позволяет комплексно анализировать химические процессы, происходящие в ходе эксплуатации моторных масел.

Среди прочих аналитических методов исследования ЯМР-спектроскопия имеет существенное преимущество при анализе продуктов срабатывания присадок к маслам, так как позволяет отслеживать механизм качественных и количественных изменений в составе присадок. Установлено, что механизм срабатывания фосфорсодержащих присадок масла зависит от условий его эксплуатации. При эксплуатации моторного масла в двигателе с более напряженными условиями реализуется адаптационный механизм срабатывания присадки ДДФ. При этом доля присадок исследованного моторного масла на момент сро-

ка его замены составляет примерно 35 мас. %, т. е. ресурс срабатывания этого моторного масла по присадкам на 255 м/ч не исчерпывается. Следовательно, дорогостоящее моторное масло Техасо целесообразно использовать именно в тяжелых условиях в двигателе бульдозера Komatsu, а для двигателя Белазы лучше выбрать более дешевый вариант.

Работа выполнена совместно с ОАО “Алмазы Анабара” (договор № 251-03.13).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Adnani A. S., Hashemi S. J., Shooshtari A., Attar M. M. // Tribology in Industry. 2013. Vol. 35, No. 1. P. 61–68.
- 2 Holzgrabe U., Diehl B., Wawer I. // J. Pharm. Biomed. Anal. 1998. Vol. 17. P. 557–616.
- 3 Spyros A., Dais P. NMR Spectroscopy in Food Analysis. UK, Cambridge: RSC Publ., 2012. 220 p.
- 4 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного и органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 5 Edwards J. C. // Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants. ASTM Int., Bridgeport, the USA, 2011. P. 423–472.
- 6 Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. / Пер. с англ. Н. М. Сергеева. М.: Мир, 1975. 295 с.
- 7 Zimmermann V., Jaeger G., and Meyer H. // Chem. Technik. 1986. Vol. 38, No. 4. P. 169–72.
- 8 Балтенас Р., Сафонов А. С., Ушаков А. И., Шергалис В. Моторные масла: производство, свойства, классификация, применение. СПб.: Альфа-Лаб, 2000. 272 с.
- 9 Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 312 с.
- 10 US Pat. No. 4044032, 1977.
- 11 Балтенас Р. А. Моторные масла. СПб.: Альфа-Лаб, 2000. 272 с.
- 12 Bec S., Tonck A., Georges J. M., Coy R. C., Bell J. C., Roper G. W. // Proc. R. Soc. London, A. 1999. Vol. 455. P. 4181–4203.
- 13 Nicholls M. A., Norton P. R., Bancroft G. M., Kasrai M. // Tribology Lett. 2004. Vol. 17, No. 2. P. 205–216.
- 14 Rudnick L. R. Lubricant additives: chemistry and applications. CRC Press, Taylor&Francis Group, LLC, 2009. 53 p.
- 15 Johnson D. W., Hils J. E. // Lubricants. 2013. Vol. 1. P. 132–148.