

## Abstract

A molecular mechanical model of the wear of nanogeometry (sub-roughness) of friction surfaces based on the theory of fatigue and adhesive destruction of the surface is carried out. It is shown that the model is adequate under conditions of steady wear and equilibrium roughness. The technology of accelerating the completion of the burn-in process is given.

*Keywords:* run-in, sub-roughness, model, wear, surface quality.

УДК 665.7.038.62

doi:10.18720/SPBPU/2/id24-263

И.А. Шульгин<sup>1,2</sup>, Wu Jiangyu, А.Д. Бреки<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, igorshulgin@polihimnpp.ru

<sup>2</sup>ООО «НПП «Полихим», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Jiangsu Pedagogical University, Xuzhou, 101 Shanghai Road, China

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТИВОЗАДИРНОЙ ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ ОСЕРНЁННОГО МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

### Аннотация

В работе приведён синтез новой противозадирной присадки и исследованы её свойства увеличения нагрузки сваривания при добавлении в индустриальное масло. Получение присадки проводится по реакции метилового эфира жирных кислот подсолнечного масла с элементной серой в инертной атмосфере с последующей очисткой продукта.

*Ключевые слова:* противозадирная присадка, сульфидирование, метиловый эфир жирных кислот подсолнечного масла.

### Введение

На протяжении более чем ста лет, серосодержащие соединения привлекают внимание исследователей как потенциальные присадки к маслам и смазкам. Всё началось с того, что было обнаружено, что масла, полученные из нефти, и подвергшиеся недостаточной очистке от содержащейся в ней серы, зачастую, проявляли себя более эффективно, чем высокоочищенные. Анализ этих данных привел к попыткам ввести серу в масла искусственно [1].

В качестве субстрата для синтеза полисульфидных соединений могут выступать различные масла минерального, растительного, животного или синтетического происхождения, что будет определять свойства полученных присадок. Присоединение серы протекает достаточно легко, при нагревании масла с элементной серой в инертной атмосфере. В зависимости от процента вводимой серы, природы субстрата и условий протекания реакции возможно получение сильно различающихся по свойствам продуктов реакции: это могут быть смолы и резины, похожие на продукты вулканизации каучука, или же жидкие соединения, хорошо растворимые в базовых маслах [2-5]. На рисунке 1 показаны возможные варианты протекания реакции серы с олефинами.

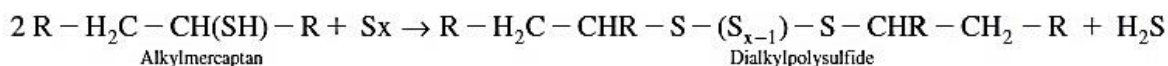
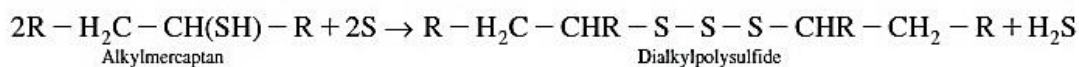
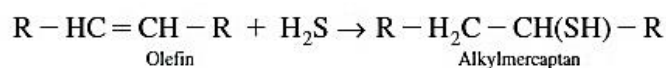
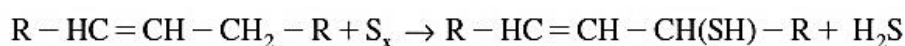


Рисунок 1 – Возможные варианты протекания реакции сульфидирования олефинов

Существуют присадки с активной и неактивной серой, их различают в зависимости от химической формы серы и её содержания в присадке. В органических сульфидах атом серы непосредственно связан с органическим радикалом, эта связь достаточно прочна, и такие присадки проявляют меньшую противозадирную активность. Неактивная сера сульфидов, всё же обладает сильным сродством к железу, поэтому такие присадки активно сорбируются на поверхности металла. Полученные плёнки достаточно легко разрушаются под воздействием высоких нагрузок и температур, которые могут возникать в узле трения в процессе работы, и не обеспечивают эффективного разделения трущихся поверхностей. Органические полисульфиды имеют значительно более высокую активность: атомы серы соединены в цепочки, связь в которых значительно слабее, чем связь S-C, поэтому они гораздо сильнее могут взаимодействовать с поверхностью металла. В результате трибологической химической реакции происходит образование неорганических сульфидов железа, которые имеют высокую термическую и механическую стабильность и эффективно разделяют трущиеся поверхности даже в достаточно жёстких условиях [6-8].

### Методы и материалы

В качестве исходного сырья для синтеза был взят метиловый эфир жирных кислот (МЭЖК) подсолнечного масла производства компании ООО «АВК-Хим». Его состав был проанализирован на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 7890 и представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав МЭЖК подсолнечного масла

Метиловый эфир жирной кислоты	C16	C18	C18/1	C18/2
Подсолнечного масла	2,9	2,8	48,5	45,8

Также были использованы: сера молотая марки 9995 по ГОСТ 127.4-93, азот газообразный собой чистоты 1 сорт по ГОСТ 9293-74 в баллонах.

Анализ содержания серы в конечном продукте проводили по ГОСТ 1437-75. Содержание активной серы определяют по ГОСТ 32267-2013. Трибологические исследования были проведены на ЧМТ-1 по ГОСТ 9490-75

Очистку продукта осуществляли с помощью цеолитового сорбента, содержащего клиноптилолит 20-30%, монтмориллонит 20-30%, опал-кристобалит 28-35%, кальцит 12-20%, кварц 5-11%. Все применяемые растворители и вспомогательные реактивы имели марку не ниже ч.

### Результаты и обсуждение

Получение серосодержащих присадок высокого давления для масляных

смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) возможно с помощью реакции сульфидирования. В качестве субстрата этой реакции могут выступать растительные масла, а также продукты их этерификации с спиртами. Использование эфиров в данной реакции является более предпочтительным, так как растительные масла могут подвергаться сшивке серными мостиками - реакции аналогичной вулканизации каучука, что приводит к резкому росту вязкости полученной присадки, и значительно ухудшает растворимость в базовых маслах [9]. При применении метилового эфира, полученного переэтерификацией растительного масла метиловым спиртом, получается хорошо растворимый низковязкий продукт.

Для получения сульфидированного эфира жирных кислот подсолнечного масла в трёхгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, термопарой и устройствами подачи и отвода газов, помещают 249 г. МЭЖК и 56,1 г. молотой серы (10% избыток от требуемого содержания серы в присадке). Полученную суспензию перемешивают, при этом подают азот из баллона, система подачи должна быть устроена так, чтобы газ пробулькивался через жидкость. Газоотвод из реакционного сосуда должен быть осуществлён в ёмкость, наполненную 5% раствором NaOH, для нейтрализации выделяющегося в процессе реакции сероводорода. Реакционную смесь осторожно нагревают до температуры 150°C. При температуре 115°C смесь становится однородной и прозрачной, при температуре 150°C начинается экзотермическая реакция, температура самопроизвольно растёт до 195°C, в дальнейшем поддерживают температуру 190±5°C в течение 2 ч. Затем температуру снижают до 145°C и подачу азота из баллона отключают. Подключают компрессор, подающий осушенный воздух также в толщу реакционной смеси. Пробулькивают воздух при 145±5°C в течение 2 ч. для удаления остатков сероводорода. Получают 285 г. (95%) неочищенного сульфидированного эфира жирных кислот подсолнечного масла в виде тёмной маслянистой жидкости с сильным неприятным запахом. Общая схема реакции, представлена на рисунке 2, также в реакции образуются побочные продукты - тиосоединения и продукты полимеризации, в том числе с участием двух двойных связей линоленовой кислоты.

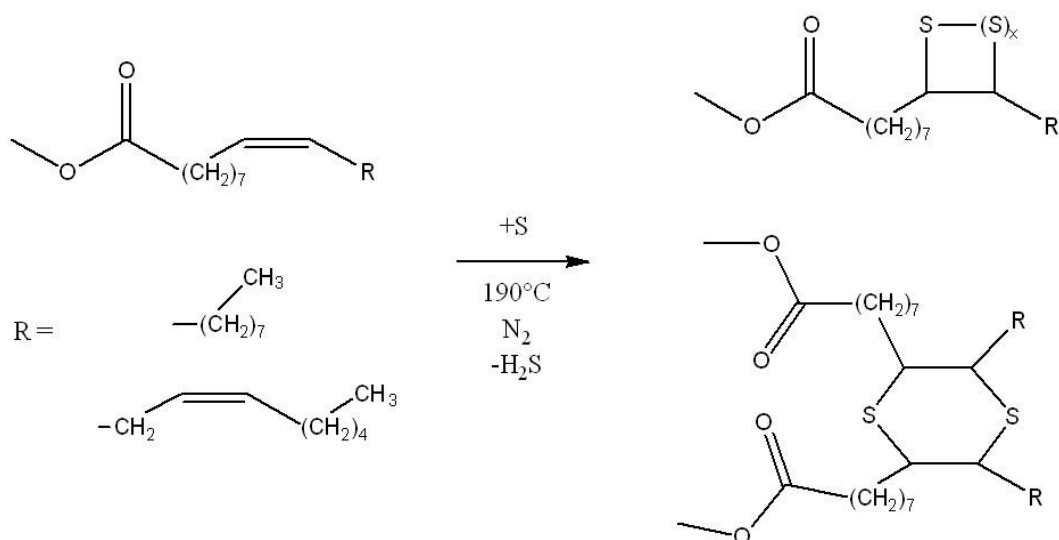


Рисунок 2 – Общая схема протекания реакции сульфидирования МЭЖК

Для дальнейшей очистки продукт реакции разбавляют 1:1 смесью толуола и этилацетата (3:1), после чего полученную смесь пропускают через колонку, наполненную цеолитом, элюируя смесью растворителей. В результате, более полярные тиольные соединения, имеющие выраженный неприятный запах,

сорбируются на поверхности цеолита и остаются в колонке. Также в колонке задерживаются побочные продукты полимеризации, имеющие высокую молекулярную массу, которые придают присадке тёмный цвет и снижают её растворимость в базовых маслах. Затем растворитель отгоняют под вакуумом и получают очищенный сульфидированный эфир жирных кислот подсолнечного масла в виде прозрачной коричневой жидкости со слабым запахом, выход 85% от теоретического. Физико-химические свойства полученной присадки представлены в таблице 2.

Таким образом, получена активная противозадирная присадка, содержащая 17,05% серы, и имеющая в своём составе значительное количество активной серы. Данный продукт стабилен во времени, легко растворим практически во всех базовых маслах и не обладает одним из основных недостатков серосодержащих присадок – неприятным запахом. Благодаря очистке, продукты на основе полученной присадки обладают незначительным раздражающим запахом даже при нагревании.

Таблица 2 – Физико-химические свойства полученной присадки

Характеристика	Значение	Метод определения
Внешний вид	Прозрачная коричневая жидкость	Визуально
Содержание серы, %	17,05	ГОСТ 1437-75
Содержание активной серы серы, %	7	ГОСТ 32267-2013
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	45	ГОСТ 33-2016
Коррозия медной пластины (1% раствор в И-20), баллы	4с	ГОСТ 32329-2013

При попытке увеличения количества серы в реакции, продукт с более высоким содержанием серы образуется, однако он не стабилен и в течение нескольких дней разлагается с выделением избытка серы. Вероятно, существование такого предела, связано с тем, что содержание серы в присадке примерно соответствует стехиометрическому соотношению: два атома серы на одну молекулу МЭЖК.

Были проведены исследования трибологических свойств полученной противозадирной присадки, их результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Трибологические свойства полученной противозадирной присадки

Содержание присадки в масле И-20, %	0%	1%	3%	5%	8%	10%
Нагрузка сваривания, Н	1039	1842	2450	2930	3479	3920
Критическая нагрузка, Н	465	465	549	657	872	980
Индекс задира, Н	176	225	284	363	471	530
Диаметр пятна часового износа, мм	0,56	0,34	0,41	0,48	0,55	0,58

Синтезированная присадка обладает характерными противозадирными свойствами, и значительно повышает нагрузку сваривания, критическую нагрузку и индекс задира. Эти показатели находятся практически в линейной зависимости от концентрации присадки в масле в исследуемом диапазоне концентраций. Также синтезированная присадка на низких концентрациях проявляет некоторые противозадирные свойства, однако, эти свойства теряются с ростом концентрации, что характерно для противозадирных присадок, [10], соответственно, если полученная присадка будет использоваться в концентрациях выше 3%, необходимо дополнительное введение в масло противозадирных присадок.

## Заклучение

В данной работе получена противозадирная присадка на основе осернённого метилового эфира жирных кислот подсолнечного масла. Исследованы её физико-химические и трибологические свойства. Установлена значительная противоизносная активность при росте концентрации в базовом масле и противоизносная активность при низких концентрациях. Данная присадка может служить эффективным компонентом пакета присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям, однако необходимо совместное применение противоизносных присадок и пассиваторов меди для предотвращения коррозии медных сплавов под воздействием активной серы.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда по приоритетному направлению деятельности Российского научного фонда «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» научного проекта: "Применение цифрового моделирования и больших данных для повышения эффективности механической обработки титановых лопаток паровых турбин и их эксплуатации в условиях каплеударной эрозии № 22-19-00178".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 1367428 (USA - США) МКИ<sup>2</sup> С 10 М 135/02. Base for metal-cutting compounds and process of preparing the same / G.W. Pressell. N 284980, Заявлено 25.03.1919; Оpubл. 01.02.1921.
2. Forbes, E.S. Antiwear and extreme pressure additives for lubricants / E.S. Forbes // Tribology. - 1970. - Vol. 3 - No. 3 - P. 145-152.
3. Пат. 2110281 (USA - США) МКИ<sup>2</sup> С 10 М 1/08. Pure compounds as extreme-pressure lubricants / A.E. Wade, G.M. McNulty. N 718438; Заявлено 31.03.1934; Оpubл. 08.03.1938.
4. Пат. 2012446 (USA - США) МКИ<sup>2</sup> С 10 М 135/04. Method of sulphurizing pine oil and product thereof / M.C. Edwards, J.V. Congdon. N 736350; Заявлено 21.07.1934; Оpubл. 27.08.1935.
5. Пат. 1974299 (USA - США) МКИ<sup>2</sup> С 10 М 135/06. Lubricating compound and process of making the same/ L.R. Churchill. N 590635; Заявлено 03.02.1932; Оpubл. 18.09.1934.
6. Davay, W. The Mechanism of Action of Extreme Pressure (E.P.) Lubricants /W. Davay // Industrial Lubrication and Tribology. – 1955. - Vol. 1 - No. 6. - P. 23-27.
7. Kawamura, M. Organic sulphur and phosphorus compounds as extreme pressure additives / M. Kawamura, K. Fujita // Wear. – 1981. - Vol. 72. - P. 45 - 53.
8. Carroll, G. Polysulfides - nature's organic soluble sulfur / G. Carroll, E. Atochem // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. - 1994. - Vol. 95-96. - P. 517-518.
9. Kammann, K.P.J. Sulfurized Vegetable Oil Products as Lubricant Additives / K.P.J. Kammann, A.I. Phillips // JAOS. – 1985. - Vol. 62. - No. 5. - P. 917-923
10. Lubricant Additives: Chemistry and Applications / edited by L.R. Rudnick - 2nd ed. - USA: CRC Press. - 2009. - P. 790.

I.A. Shulgin<sup>1,2</sup>, Wu Jiangyu<sup>3</sup>, A.D. Breki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
Saint Petersburg, Russia, kalinin@ya.ru

<sup>2</sup>ООО «RPE «Polihim», St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Jiangsu Pedagogical University, Xuzhou, 101 Shanghai Road, China

## PREPARATION OF EXTREME PRESSURE ADDITIVE BASED ON SULFURED METHYL ETHER OF SUNFLOWER OIL

### Abstract

The work presents the synthesis of a new extreme pressure additive and investigated its properties of increasing the welding load when added to industrial oil. The additive is obtained by reacting the methyl ester of fatty acids of sunflower oil with elemental sulfur in an inert atmosphere, followed by purification of the product.

*Keywords:* extreme pressure additives, sulfurization, methyl ester of sunflower oil fatty acids.

УДК 665.7

doi:10.18720/SPBPU/2/id24-264

Д.И. Данилогорский<sup>1</sup>, Zhang Bufan<sup>2</sup>, А.Д. Бреки<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, danilogorik@mail.ru

<sup>2</sup>Changchun University, Changchun, 6543, Satellite Road, China

## АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ МОТОРНОГО МАСЛА В ДВИГАТЕЛЕ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

### Аннотация

В работе рассмотрен процесс старения масла Лукойл Люкс 5W40 в двигателе внутреннего сгорания автомобиля. Были взяты 9 образцов масла: 1 новое и 8 отработанных на разных этапах срока его службы. Эти пробы подвергались бумажной хроматографии и испытанию на индекс износа на машине трения ЧШМ-3,2. В результате проделанной работы, даны рекомендации по использованию данного моторного масла, которые позволяют продлить срок службы двигателя внутреннего сгорания.

*Ключевые слова:* Трение, износ, моторное масло, двигатель внутреннего сгорания, машина трения.

### Введение

Двигатель внутреннего сгорания (ДВС) автомобиля содержит ряд изнашивающихся в процессе работы пар трения. Для уменьшения сил трения, и, как одно из следствий, интенсивности изнашивания данных пар, существует множество мероприятий. Одно из них – использование смазочного материала – моторного масла. [1]

Моторное масло играет важную роль в работе двигателя. В процессе работы двигателя масло меняет свой состав, структуру, и как следствие, физико-химические (в том числе смазывающие) свойства. Это может негативно влиять на работу двигателя. С этой целью масло имеет заявленный срок службы – для синтетического масла это 15 000 км пробега. [2,3,4]

Суть работы заключается в том, что в двигатель автомобиля заправлялось свежее моторное масло и фиксировалась величина пробега ДВС в моточасах по счетчику. Через определенное количество моточасов работы из двигателя сливалась проба масла. Проводились испытания на индекс износа на машине трения. Также