

7. Chiang, L. Y. Evidence of Hemiketals Incorporated in the Structure of Fullerenes Derived from Aqueous Acid Chemistry / L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski, S. Soled // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115 P. 5453–5457.

8. Bogdanovi, G. Modulating activity of fullerol $C_{60}(OH)_{22}$ on doxorubicin-induced cytotoxicity / G. Bogdanovi, V. Koji, A. Pordevi [et al.] // Balti. 2004.

9. Churilov, G. N. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow / G. N. Churilov, L. A. Soloviev, Ya. N. Churilova [et al.] // Carbon. 1999. Vol. 37. № 3. P. 427–431.

10. Anantharaj, V. Synthesis and characterization of nitrated fullerene derivatives / V. Anantharaj, J. Bhonsle, T. Canteenwala, L. Y. Chiang // J. Chem. Soc. 1999. Vol. 1. P. 31–36.

11. Kokubo, K. Facile Synthesis of Highly Water-Soluble Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxyl Groups / K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki [et al.] // ACS Nano. 2008. Vol. 2. P. 327–333.

12. Husebo, L. O. Fullerenols revisited as stable radical anions / L. O. Husebo, B. Sitharman, K. Furukawa [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 124. P. 12055–12064.

E. A. Goncharova, V. G. Isakova, E. V. Tomashevich, G. N. Churilov

PREPARATION OF WATER-SOLUBLE POLYHYDROXYLATED FULLERENES USING IRON NANOPARTICLES AS CATALYST

The synthesis of water-soluble polyhydroxylated fullerenes using mixtures containing fullerenes and iron particles as precursors is considered. The iron nanoparticles are shown to catalyze fullerene hydroxylation process. It allows to realize hydrolysis in water and thus to avoid undesirable application of sodium hydroxide as the source of the hydroxyl groups, which causes the fullereneol agglomeration.

Keywords: fullereneol, hydroxylation, iron nanoparticles.

УДК 621.891(075)

В. С. Даниленко, Б. И. Ковальский, Ю. Н. Безбородов, Н. Н. Малышева, Е. А. Вишневская

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Описан метод определения термоокислительной стабильности смазочных материалов, приведены результаты испытания моторных масел различной базовой основы по определению температурной области их работоспособности.

Ключевые слова: смазочный материал, термоокислительная стабильность, критическая температура окисления, коэффициент поглощения светового потока, скорость окислительных процессов, летучесть.

К силовым установкам средств аэродромно-технического обеспечения полетов авиации предъявляются технические требования по надежности и безаварийной работе. Во многом эти требования связаны с применяемыми в них смазочными материалами.

Важными эксплуатационными параметрами, определяющими температурную область работоспособности смазочных материалов являются температуры начала окисления и испарения, а также их термоокислительная стабильность. Эти параметры влияют на ресурс смазочного материала и надежность двигателей внутреннего сгорания. Стандартные методы [1–3] предусматривают испытания масел на установках ИКМ в течение 40 ч или ДК-НАМИ при $T 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим определением вязкости и осадка на поршне или в масле, а также нагреванием тонкого слоя на металлической поверхности с последующим разделением остатка на рабочую фракцию и лак.

Исследовательские методы [4–8] направлены на расширение информативности стандартных методов и явля-

ются комплексными, учитывают концентрацию продуктов окисления, летучесть, вязкость и тепловую энергию, преобразованную в продукты окисления и летучести. Однако наряду с их простотой, ориентацией на применение непосредственно на эксплуатационных предприятиях и не требующих высококвалифицированных специалистов для проведения анализа, эти методы трудоемки, так как предусматривают длительное испытание при разных температурах. Поэтому поиск новых методов испытания смазочных материалов на термоокислительную стабильность является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка ускоренного метода определения термоокислительной стабильности с применением циклического изменения температуры в процессе испытания.

Методика исследования. Пробу исследуемого смазочного материала постоянной массы ($100 \pm 0,1\text{ г}$) заливают в термостойкий стакан, на наружной поверхности которого намотан электронагреватель, изолированный теплоизоляцией и помещенный в металлический цилин-

дрический кожух с ручкой. Нагреватель через разъемы соединен с терморегулятором TP101. Пробу масла нагревают до заданной температуры и перемешивают стеклянной мешалкой с помощью электропривода с частотой вращения 300 ± 1 об/мин. Применение стеклянного стакана и мешалки исключает влияние металлов на окислительные процессы.

Испытания начинают проводить, начиная с температуры 180°C в течение постоянного времени, например 6 ч, с дальнейшим ее ступенчатым понижением на 10°C . После каждого испытания стакан с испытуемым смазочным материалом взвешивают с точностью 0,1 г, определяют массу испарившегося продукта и отбирают пробу для фотометрирования и определения коэффициента поглощения светового потока K_n . Понижение температуры проводят до наступления стабилизации коэффициента K_n . После наступления стабилизации коэффициента K_n температуру испытаний повышают ступенчато на 10°C до значения 180°C и затем ее ступенчато повторно снижают. Испытания проводят до значения коэффициента поглощения светового потока, равного 0,7–0,8 ед.

По результатам испытания определяют скорость окислительных процессов V_0 при каждой температуре из соотношения

$$V_0 = K_n/t, \quad (1)$$

и ее приращение ΔV_0 от температуры испытания:

$$\Delta V_0 = V_{02} - V_{01}, \quad (2)$$

где K_n – коэффициент поглощения светового потока; t – время испытания, ч; V_{02} , V_{01} – скорость окисления смазочного материала при соответствующих температурах, ч^{-1} .

Аналогично рассчитывают приращение испаряемости ΔG смазочного материала от температуры испытания:

$$\Delta G = G_2 - G_1, \quad (3)$$

где G_2 , G_1 – масса пробы смазочного материала после испытания при соответствующих температурах, г.

По результатам испытания строят графические зависимости приращений скорости окисления от температуры и коэффициента поглощения светового потока и приращения испаряемости от температуры испытания. Рассматриваемая технология запатентована [9].

Результаты исследования и их обсуждение. Для исследования выбраны минеральное моторное масло М-10-Г₂к, частично синтетическое Visco 3000 10W-40 SL/CF, и синтетическое Mobil Synts 5W-40 SL/CF.

Зависимости приращения скорости окисления (рис. 1, 2) и испаряемости (рис. 3) от температуры испытания обозначены цифрой 0 – начало испытания, 1 – первый цикл снижения температуры испытания, 2 – второй цикл повышения температуры испытания до максимального значения и т. д.

Для минерального моторного масла М-10-Г₂к (рис. 1, а) при температуре 150°C приращение скорости окисления практически равно нулю, поэтому эта температура является предельной и определяет температурную область его работоспособности.

Для частично синтетического моторного масла Visco 3000 10W-40 SL/CF (рис. 1, б) предельная температура

составляет 140°C , а синтетического Mobil Synts 5W-40 SL/CF (рис. 1, в) – 160°C .

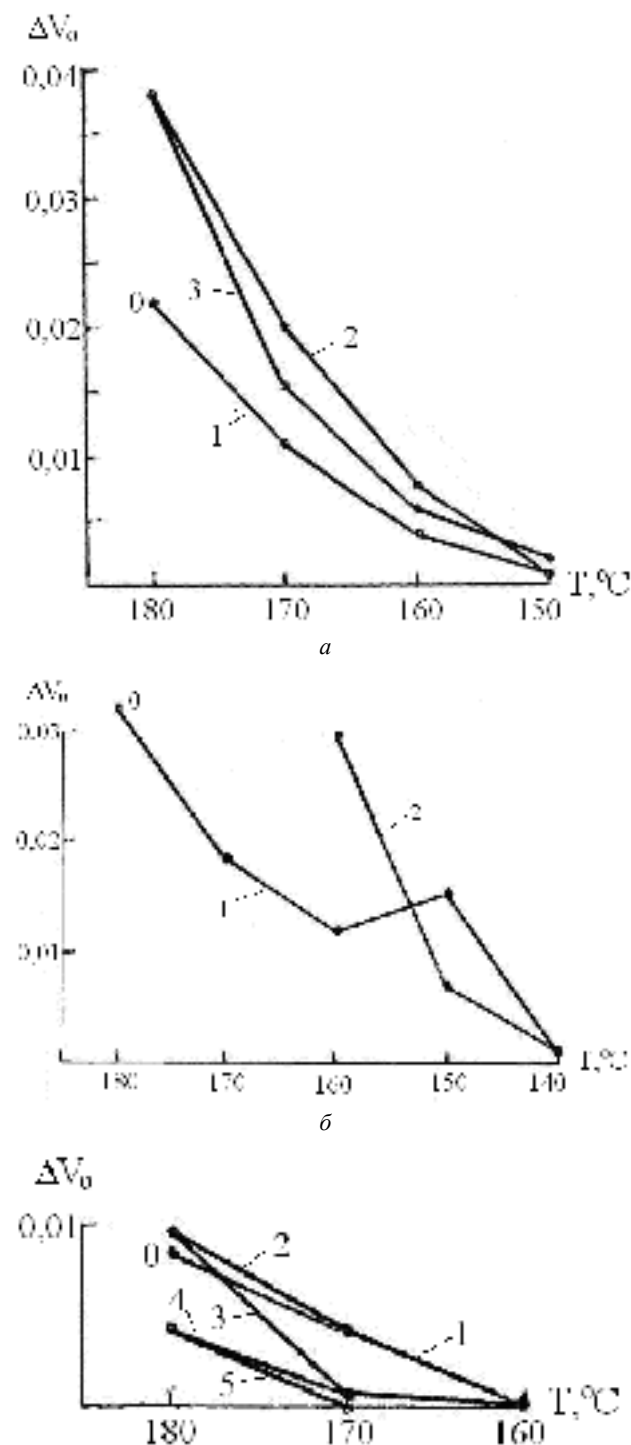
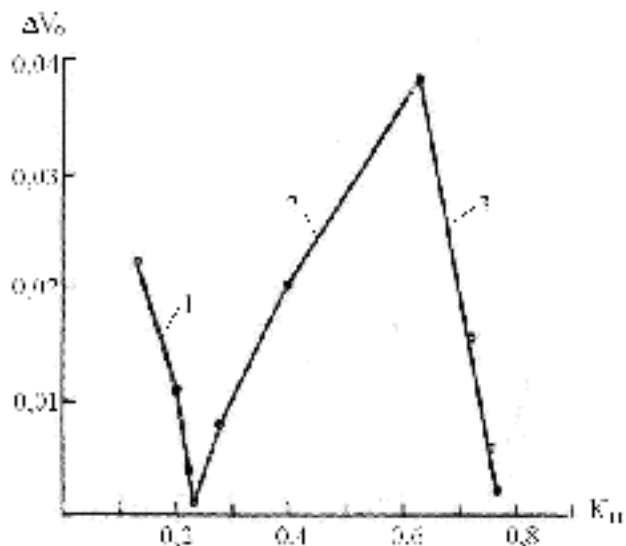


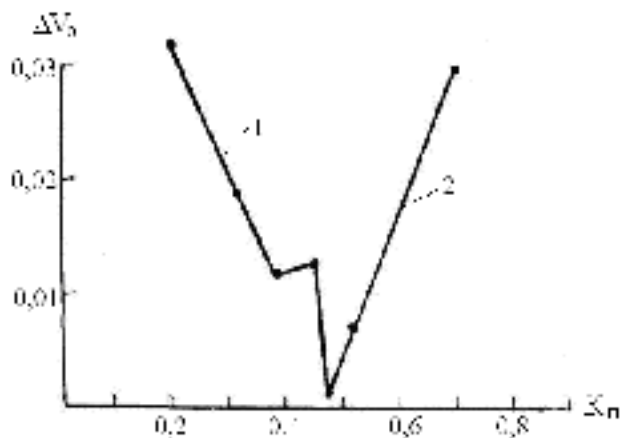
Рис. 1. Зависимость приращения скорости окисления от температуры испытания: а – минеральное моторное масло М-10-Г₂к; б – частично синтетическое Visco 3000 10W-40 SL/CF; в – синтетическое Mobil Synts 5W-40 SL/CF; 0 – начало окисления; 1–5 – циклы понижения и повышения температуры испытания

Зависимости приращения скорости окисления ΔV_0 от коэффициента поглощения светового потока K_n показывают количество циклов снижения и повышения температуры, которые выдерживает испытуемый смазочный

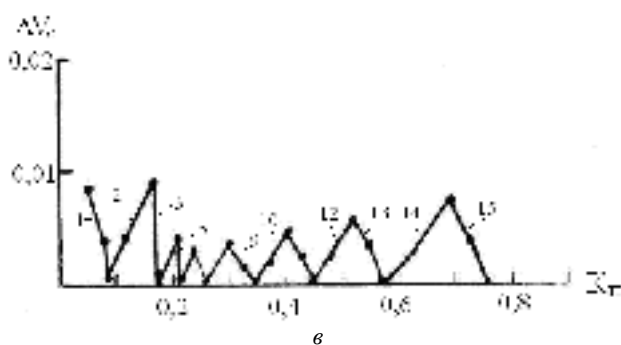
материал до значения коэффициента $K_n = 0,7-0,8$ ед. Для минерального масла М-10-Г₂к (рис. 2, а) установлено три цикла изменения температуры испытания до значения коэффициента $K_n = 0,7-0,8$ ед. Частично синтетическое масло Visco 3000 10W-40 SL/CF (рис. 2, б) выдержало два цикла изменения температуры испытания до значения коэффициента $K_n = 0,7$ ед. Синтетическое масло Mobil Synts 5W-40 SL/CF выдержало 15 циклов изменения температуры испытания (рис. 2, в).



а



б

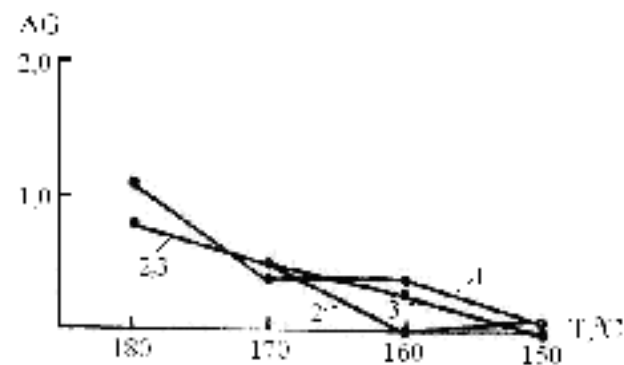


в

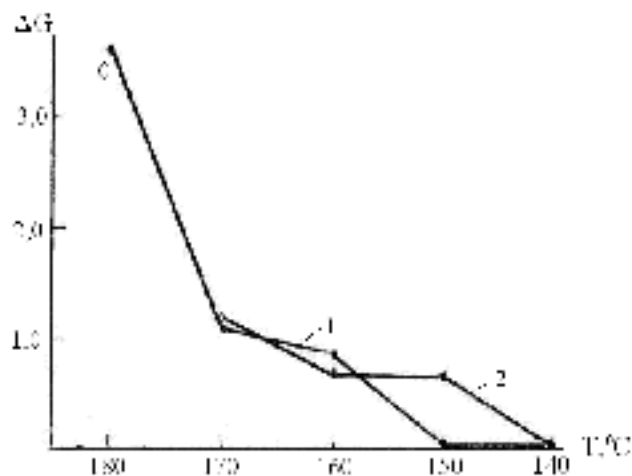
Рис. 2. Зависимость приращения скорости окисления от коэффициента поглощения светового потока (условные обозначения см. на рис. 1)

По зависимостям приращения испаряемости (летучести) моторных масел от температуры испытания уста-

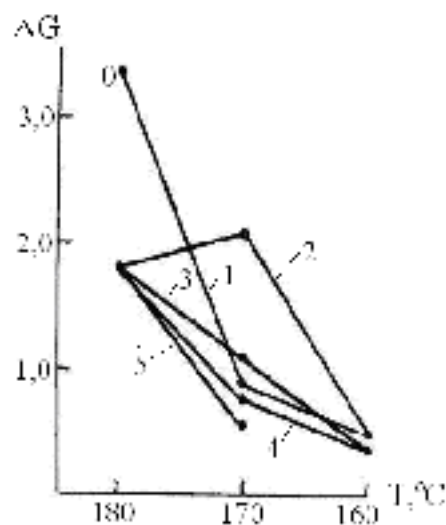
навливают температуру, при которой приращение испаряемости составляет $\Delta G = 0$, поэтому она является предельной и определяет температурную область их работоспособности. Так, для минерального масла М-10-Г₂к (рис. 3, а) температура, при которой практически отсутствует испаряемость, равна 150 °С – для первого и третьего циклов испытания и 160 °С для второго цикла изменения температуры при ступенчатом ее увеличении. Поэтому предельной температурной работоспособности минерального масла по параметру испаряемости является температура 150 °С.



а



б



в

Рис. 3. Зависимость приращения испарения от температуры испытания (условные обозначения см. на рис. 1).

Для частично синтетического масла Visco 3000 10W-40 SL/CF (рис. 3, б) приращение испаряемости равно нулю при температуре 150 °С для первого цикла снижения температуры испытания и 140 °С при втором цикле увеличения температуры, поэтому предельной температурой работоспособности является температура 140 °С.

Для синтетического масла Mobil Synto 5W-40 SL/CF (рис. 3, в) предельной температурой работоспособности по параметру испаряемости является температура 160 °С.

На основе полученной информации о термоокислительной стабильности исследуемых моторных масел рассмотренную технологию испытания можно использовать для идентификации смазочных масел на соответствие группам эксплуатационных свойств. В этой связи, чем больше циклов ступенчатого снижения и повышения температуры испытания выдержал испытуемый смазочный материал и чем выше предельная температура его работоспособности по показателям приращения скорости окисления и испарения, тем должна быть выше группа эксплуатационных свойств, и этот смазочный материал может применяться в двигателях с более нагруженными условиями эксплуатации и степенью форсирования. Кроме того, количество циклов изменения температуры испытания определяет ресурс испытуемого смазочного материала в данном температурном диапазоне.

Так, количество циклов предложено использовать в качестве не только как параметра термоокислительной стабильности смазочного материала, но и для идентификации или установления группы эксплуатационных свойств. По результатам испытания следует, что моторное масло Visco 3000 10W-40 SL/CF не может относиться к группе эксплуатационных свойств SL/CF, так как оно выдержало всего два цикла изменения температуры, а предельная температура работоспособности равна 140 °С, т. е. ниже, чем у масел M-10-G₂к и Mobil Synto 5W-40 SL/CF.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет получить дополнительную информацию при определении термоокислительной стабильности смазочных материалов в широком диапазоне температур испытания по таким параметрам, как количество циклов колебаний при-

ращения скорости окисления при ступенчатом снижении и повышении температуры испытания до установленного значения коэффициента поглощения светового потока, определяющих потенциальный ресурс, предельную температуру работоспособности, при которой приращение скорости окисления и летучести равны нулю.

Библиографический список

1. ГОСТ 20457–75 Масла моторные. Метод оценки антиокислительных свойств на установке ИКМ.
2. ГОСТ 23175–78 Масла моторные. Метод оценки моторных свойств и определения термоокислительной стабильности.
3. ГОСТ 11063–77 Масла моторные с присадками. Метод определения стабильности по индукционному периоду осадкообразования.
4. Пат. 2057326 РФ, МКИ³ G01N 25/02. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б. И. Ковальский, Л. Н. Деревягина, И. А. Кириченко ; опубл. 27.03.96. Бюл. № 9.
5. Пат. 2219530 РФ, МКИ³ G01N 25/00. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б. И. Ковальский, С. И. Васильев, Е. Ю. Янаев ; опубл. 0.12.03. Бюл. № 35.
6. Пат. 2247971 РФ, МКИ³ B 01N 29/11. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б. И. Ковальский, Ю. Н. Безбородов, С. И. Васильев, А. А. Бадина ; опубл. 10.03.05. Бюл. № 7.
7. Пат. 2274850 РФ, МПК G 01N 25/02. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б. И. Ковальский, С. И. Васильев, Ю. Н. Безбородов, В. В. Гаврилов ; опубл. 20.04.06. Бюл. № 11.
8. Пат. 2298173 РФ, МПК G 01N 25/02. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б. И. Ковальский, Н. Н. Малышева, М. А. Шунькина, А. А. Метелица, В. В. Гаврилов ; опубл. 27.04.07. Бюл. № 12.
9. Пат. 2318206 РФ, МПК G 01N 25/02. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б. И. Ковальский, В. С. Даниленко, Н. Н. Малышева, Ю. Н. Безбородов ; опубл. 27.02.08. Бюл. № 6.

V. S. Danilenko, B. I. Kovalskiy, Yu. N. Bezborodov, N. N. Malysheva, E. A. Vishnevskaya

METHOD OF THERMAL-OXIDATIVE STABILITY OF LUBRICANTS ASSESSMENT

A method of thermal oxidative stability of lubricants assessment is described, the test results of motor oils of various base and their operating temperature domain identification are represented.

Key words: lubricant, thermal-oxidative stability, critical temperature of the oxidation, light flux absorption factor, speed of oxidative process, volatility.