

УДК 665.55

## Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах

О. П. Паренаго, В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина

*ОЛЕГ ПАВЛОВИЧ ПАРЕНАГО — доктор химических наук, профессор, заместитель директора, заведующий лабораторией химии нефти Института нефтехимического синтеза РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: нефтехимия, химический состав нефти, смазочные материалы и присадки, нанохимия, металло-комплексный катализ.*

*ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ БАКУНИН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: нефтехимия, физическая органическая химия, ингибиторы окисления, нанохимия.*

*ГАЛИНА НИКОЛАЕВНА КУЗЬМИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: механизм процессов окисления и ингибирования углеводородов, органический синтез, присадки к маслам.*

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 29, ИНХС РАН, тел. (095) 955-42-36, факс (095) 230-22-24,  
E-mail parenago@ips.ac.ru

### Введение

В настоящее время трудно представить какую-либо область знаний, которая бы развивалась столь стремительно, как нанонаука и нанотехнология. Буквально ежедневно в печати появляется несколько десятков статей и обзоров, каждый год проводятся многочисленные Международные и Национальные конференции, посвященные самым различным аспектам наноструктур и наноматериалов, как в области фундаментальной науки, так и в прикладном отношении.

Действительно, при переходе к наноразмерному диапазону весьма кардинально меняются свойства веществ, приводя тем самым к появлению новых специфических функций у материалов на их основе. С этим связано постоянное расширение круга нанобъектов в самых различных областях естественных наук: в электронике, биологии, химии, материаловедении и др. В химии наиболее интенсивно наноструктуры исследуются в катализе, полимерной и коллоидной химии, химии белков, электрохимии и в ряде других областей. Между тем в химии углеводородных смазочных материалов возможное влияние и роль наноразмерных структур представлялись не столь очевидными.

В настоящей статье мы сфокусируем внимание на смазочных маслах минерального происхождения. Хорошо известно [1], что они являются смесью нефтяных углеводородов преимущественно циклического строения (в основном пяти- и шестичленные циклы), имеющих алкильные заместители линейного или изо-строения различной длины.

Согласно современным воззрениям [2], нефть и нефтепродукты не являются молекулярными растворами, а представляют собой сложную многокомпонентную смесь, проявляющую свойства дисперсных сред. Коллоидные свойства нефти [3] связаны с нали-

чием надмолекулярной организации нефтяных систем, обусловленной процессами ассоциации, агрегации, структурирования и т.п. углеводородных и гетероатомных компонентов нефти.

Менее изучены изменения в фазовом составе углеводородных смазочных масел, особенно в присутствии различных синтетических добавок (присадок) и их композиций, вводимых в масла для улучшения функциональных характеристик (антиокислительные свойства, противоизносное и антифрикционное действие, детергентно-диспергирующая функция и др.). Большинство из вводимых добавок обладают свойствами поверхностно-активных соединений, что способствует протеканию фазовых превращений в углеводородных средах и появлению новых специфических качеств рассматриваемых систем. Развитие и достижения последних лет позволяют взглянуть на процессы, протекающие в смазочных маслах, с позиций нанохимии, чтобы на основе этих подходов улучшить эксплуатационные свойства жидких углеводородных материалов.

### Детергентно-диспергирующие (моющие) присадки

Как это ни парадоксально звучит, но основы нанотехнологий были заложены именно в химии моющих присадок, которые представляют собой соли (салицилаты, феноляты, сульфонаты) щелочноземельных металлов, в основном кальция. Их производят в мире в достаточно больших количествах (сотни тысяч тонн в год), начиная с 50-х годов прошлого столетия, и вводят в масла в составе композиций в количестве 5—10% (масс.). Основная функция этих присадок сводится к нейтрализации кислот, образующихся при сгорании бензина (в том числе оксидов азота), а также к уменьшению образования осадков и отложений на поверхности деталей у двигателей автомобильного транспорта.

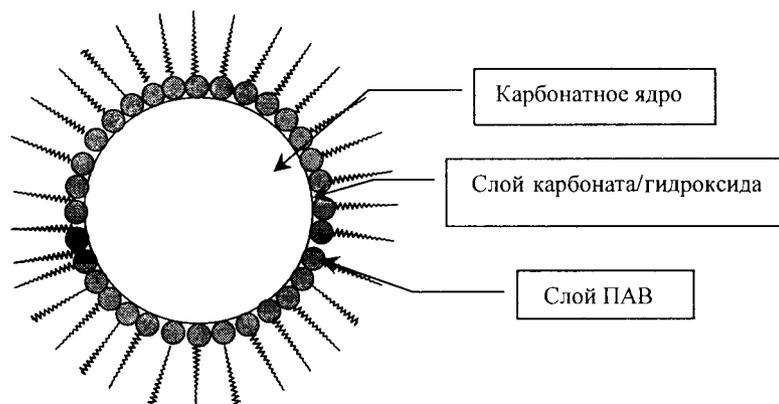


Рис. 1. Схема строения частицы моющей присадки к маслам

В недавно опубликованном обзоре [4] приведено схематическое строение частиц моющих присадок, которые представляют собой оксиды или карбонаты кальция, окруженные оболочкой из ПАВ (рис. 1). Эта своеобразная «шуба» из ПАВ способствует солюбилизации неорганической соли в растворе масла и препятствует агломерации частиц присадки.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния мы определили размер частиц у моющих присадок различной степени щелочности на основе солей кальция, выпускаемых в нашей стране [5] (табл. 1). Средний радиус частиц оказался весьма близким у всех исследованных присадок (кроме сульфоната кальция) и составляет в среднем около 1,5 нм, т.е. лежит в нанодиапазоне.

Таблица 1

Размер частиц моющих присадок различной природы

Присадка	Щелочное число, мг КОН/г	Радиус частиц, нм
Алкилфенолят бария	80	1,39
Алкилфенолят кальция	170	1,25
Сульфат кальция	150	4,24
Алкилсалицилат кальция	140	1,42
То же	200	1,23
— “ —	240	1,50
— “ —	300	1,75

### Модификаторы трения (антифрикционные присадки)

Среди группы присадок, влияющих на трение и износ, значительный интерес представляют так называемые «модификаторы трения». Интерес к этим присадкам возник в середине 70-х годов прошлого столетия в связи с первым энергетическим кризисом. Будучи введенными в смазочные масла в количестве всего 1–2%, эти присадки способствуют экономии топлива до 5%, при этом также уменьшается расход масла и снижается износ трущихся деталей.

Классическим, эталонным модификатором трения является дисульфид молибдена [6], представляющий

собой природный минерал со структурой, подобной графиту. К сожалению, это соединение нерастворимо в углеводородных средах, в том числе в смазочных маслах, поэтому его применение ограничено введением в состав смазок [7]. В качестве маслорастворимых модификаторов трения во всем мире используют комплексные серосодержащие соединения молибдена — диалкилдитиофосфаты и диалкилдитиокарбаматы [8–10]. Синтез этих комплексов достаточно сложен, трудно воспроизводим и основан на использовании в качестве исходных реагентов токсичных соединений ( $P_2S_5$ ,  $CS_2$  и др.), т.е. получение иных серосодержащих соединений молибдена, растворимых в маслах и обладающих антифрикционным действием, является весьма актуальной проблемой.

Основываясь на достижениях коллоидной и нанохимии, в последние годы нами предложены и развиты новые подходы к получению наночастиц сульфидов молибдена [11–13]. Поскольку синтезировать дисульфид молибдена химическим путем в мягких условиях трудно, был осуществлен синтез наночастиц трисульфида молибдена путем разложения тиомолибдата аммония. Это соединение, как известно, при повышенных температурах легко разлагается на дисульфид молибдена и серу. Можно было полагать, что эта реакция будет протекать и в зоне контакта трущихся поверхностей, обеспечивая необходимый трибологический эффект.

В основу метода синтеза был положен принцип, описанный выше для моющих присадок (рис. 2). Стабилизация неорганических соединений в маслах обеспечивалась ПАВ. Для наночастиц трисульфида молибдена такими стабилизаторами служили специальные соединения-модификаторы, которыми обрабатывали поверхность синтезированных наночастиц. Было предложено два способа синтеза.

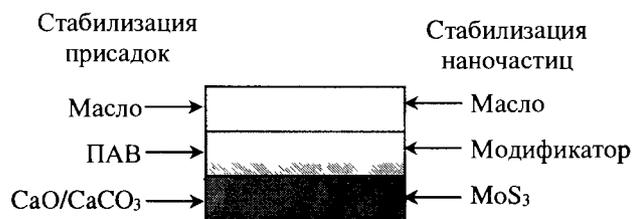


Рис. 2. Принцип стабилизации неорганических соединений в углеводородной среде

В первом способе для получения наночастиц использовали классические подходы коллоидной химии, где (схема 1) на начальной стадии синтеза в среде малополярного органического растворителя создавали обращенные мицеллы с использованием соответствующего ПАВ (обычно, цетилтриметиламмонийбромид). Далее туда вводили молибдат аммония, а затем в созданном таким образом нанореакторе осуществляли химическую реакцию сероводорода с солью молибдена с образованием внутри этого реактора наночастиц

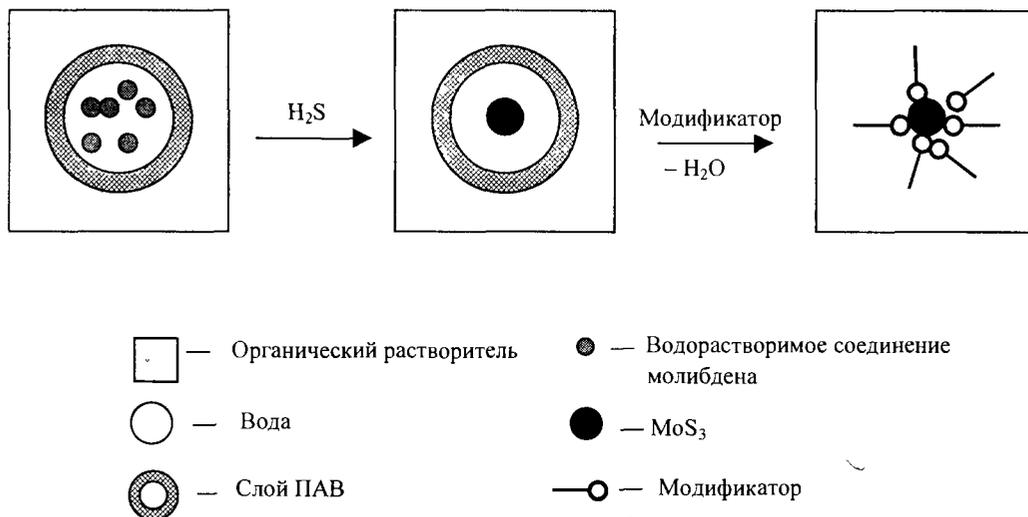


Схема 1

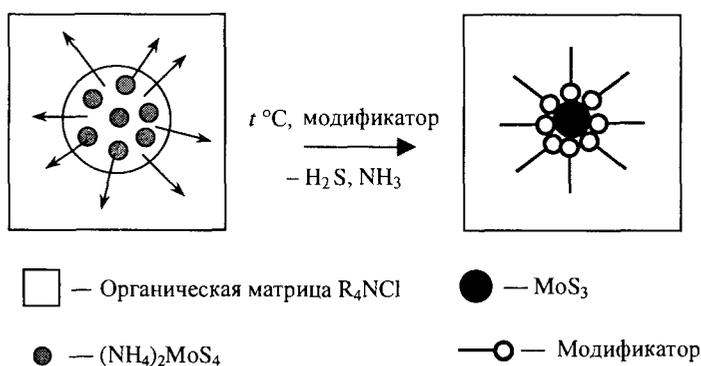


Схема 2

MoS<sub>3</sub>. Наконец, обрабатывали поверхность наночастиц модификаторами и удаляли избыток ПАВ.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния средний радиус частиц составляет около 2,5–3,0 нм [11–13]. Размер частиц при этом определяется размером ядра обращенной микроэмульсии и концентрацией соли молибдена. Применение этого метода на практике, скорее всего, будет несколько ограничено вследствие недостаточной технологичности отдельных стадий.

Другой способ синтеза (схема 2) основан на высокотемпературном разложении тетрамолибдатов в матрице, в качестве которой использовали тетраалкиламмонийные соли (они в данном случае обеспечивали как модификацию поверхности наночастиц, так и их сольubilization в углеводородных средах).

Наночастицы, полученные по второму способу, характеризуются практически такими же размерами (средний радиус ~2 нм), но более узким распределением по размерам, близким к монодисперсному (рис. 3).

Трибологические характеристики наночастиц MoS<sub>3</sub> также несколько различаются в зависимости от способа синтеза. На следующих рисунках приведены

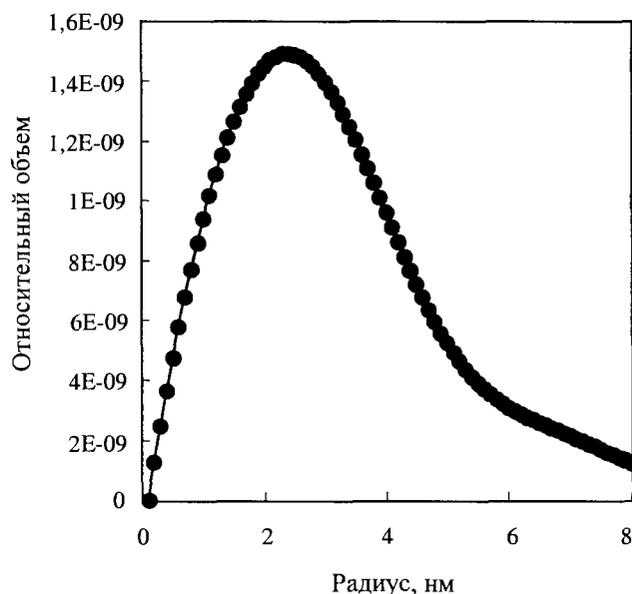


Рис. 3. Распределение наночастиц MoS<sub>3</sub> по размерам. Получено методом малоуглового рентгеновского рассеяния

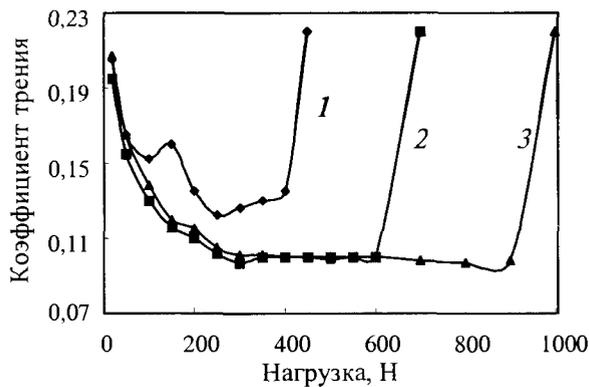


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от нагрузки, полученная на трибометре марки SRV (Германия):

1 — минеральное масло Т-46; 2 — масло, содержащее 1%(масс.) дитиокарбамата молибдена; 3 — масло, содержащее 1%(масс.) наночастиц  $MoS_3$

зависимости коэффициента трения от нагрузки для различных молибденсодержащих присадок.

Как следует из рис. 4, наночастицы  $MoS_3$ , полученные первым способом, значительно превосходят традиционные присадки на основе комплексов молибдена (более низкие значения коэффициента трения при более высоких нагрузках). Особенность наночастиц трисульфида молибдена, синтезированных вторым способом, заключается в их способности снижать коэффициент трения при повышенных температурах (рис. 5).

Таким образом, синтез стабильных в углеводородных средах неорганических соединений металлов и их применение в качестве эффективных модификаторов трения является первым примером использования наночастиц в качестве антифрикционных присадок к смазочным материалам.

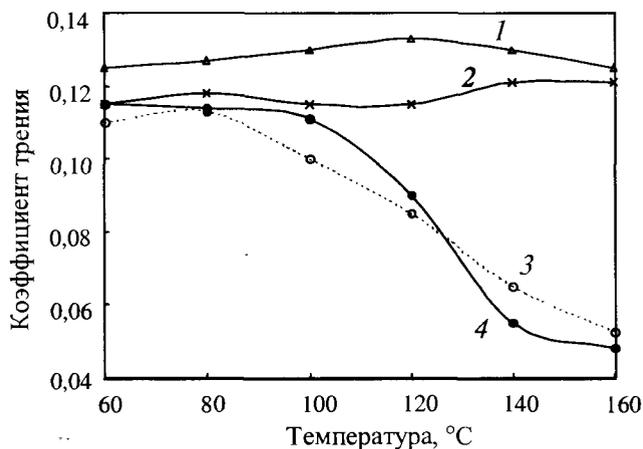


Рис. 5. Результаты трибологического анализа на приборе «Cameron Plint» (США):

1 — масло марки SAE 10W-30; 2 — масло с 2%(масс.) беззольного модификатора трения типа CFM; 3 — масло с 2%(масс.) дитиокарбамата молибдена; 4 — масло с 2%(масс.) наночастиц  $MoS_3$

### Мицеллярные структуры в процессе окисления углеводородов (ингибиторы окисления)

Рассмотрим некоторые особенности окисления углеводородов. Совокупность данных по кинетике и механизму этой реакции свидетельствует, что накапливающиеся в ходе окисления полярные кислородсодержащие продукты, в первую очередь гидропероксиды, приводят к изменению фазового состава среды. При этом из-за ассоциации кислородсодержащих продуктов могут формироваться обращенные мицеллярные агрегаты, что в свою очередь может повлиять на механизм реакции окисления, в частности, на процесс его торможения. Ранее нами была выдвинута гипотеза мицеллярного ингибирования процессов окисления, основанная на образовании обращенных мицелл при окислении углеводородов [14—16]. В настоящее время высказанные предположения получили дальнейшее развитие.

Как известно [17, 18], кинетика накопления гидропероксидов при высокотемпературном окислении гексадекана характеризуется s-образным ходом кривых и наличием максимума концентрации этих интермедиатов. Обычно такую закономерность связывают с квадратичным обрывом кинетических цепей при достаточном высоких концентрациях гидропероксидов [19].

Вместе с тем мы обнаружили, что в момент времени, соответствующий максимальному содержанию гидропероксидов, происходит изменение фазового состава системы за счет возникновения обращенных мицелл [20]. Одним из методов доказательства их образования является солюбилизация водорастворимых красителей, например метилоранжа.

Как следует из данных рис. 6, зависимость логарифма концентрации солюбилизированного красителя от степени окисления гексадекана имеет такой же вид, как и для растворов мицеллообразующего ПАВ в том же субстрате; при этом перегиб на кривых соответствует критической концентрации мицеллообразования.

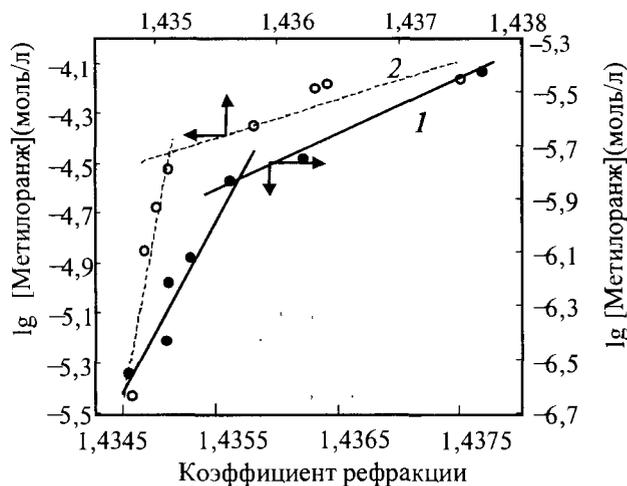


Рис. 6. Зависимость логарифма концентрации солюбилизированного красителя метилоранжа от показателя преломления окисленного (160 °C) гексадекана (1) и раствора мицеллообразующего ПАВ бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия в гексадекане (2)

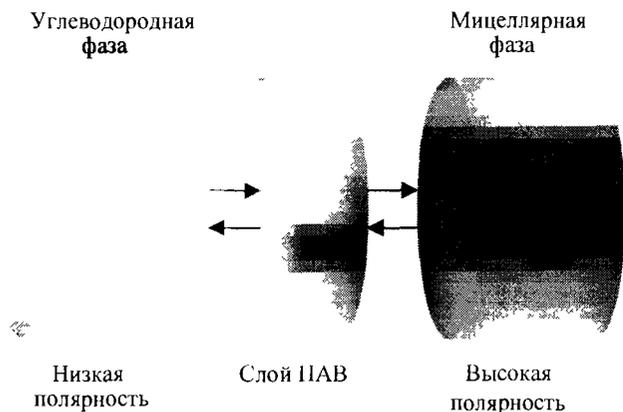


Рис. 7. Схема микрогетерофазных структур, образующихся в процессе окисления минерального масла

В случае окисляемого гексадекана точка перегиба отвечает приблизительно 30 мин реакции (при 160 °С), т.е. начальному этапу окисления, когда этот процесс только выходит на максимальную скорость.

Следовательно, уже на самых ранних стадиях окисления углеводородов система приобретает микрогетерофазный характер и включает следующие компоненты (рис. 7):

- углеводородная макрофаза, для которой, в частности, справедливы все классические представления о механизме окисления углеводородов;

- мицеллярная микро(или нано-)фаза, которая характеризуется относительно высокой полярностью из-за значительной концентрации полярных функциональных групп (гидропероксиды, полифункциональные кислородсодержащие продукты);

- слой ПАВ между двумя этими фазами, имеющий относительно низкую полярность и возникающий либо за счет образования в ходе окисления кислородсодержа-

щих продуктов, либо за счет введения в систему присадок. Этот слой обеспечивает стабильность всей системы, а также перенос ее компонентов из одной фазы в другую.

Наиболее принципиальный вопрос механизма реакции окисления связан с направлениями разложения гидропероксидов. Их распад на свободные радикалы приводит к развитию процесса, в то время как разложение на молекулярные продукты, напротив, к его торможению. В таком случае, если в углеводородной фазе гидропероксиды разлагаются, в основном с образованием свободных радикалов (рис. 8), то, будучи вовлеченными в состав мицеллярной фазы, они оказываются в полярном окружении, вследствие чего возрастает вероятность их гетеролитического распада на молекулярные продукты. Таким образом, роль ядра мицеллы как ловушки для гидропероксидов (эффект макроклетки) является весьма существенной для ингибирования процесса окисления.

Введение синтетических маслорастворимых поверхностно-активных соединений позволяет не только изменять структуру жидких углеводородов, но и целенаправленно управлять механизмом процесса окисления. Установлено, что механизм разложения гидропероксидов в слое ПАВ определяется природой его полярных групп. На примере высокотемпературного окисления сложноэфирного масла видно (табл. 2), что, например, алкилсульфонаты катализируют реакцию окисления, алкилсилилаты слабо ингибируют этот процесс, а соли алкилфосфорной кислоты заметно тормозят окисление эфира. Установлено также заметное влияние на скорость образования гидропероксидов концентрации ПАВ: скорость накопления этих продуктов существенно снижается при переходе концентрации ПАВ через критическую концентрацию мицеллообразования.

Антиокислительные присадки, которые широко применяют для защиты масел от окислительной деструкции, включают несколько классов химических соединений (фенолы, ароматические амины, органические соединения серы, фосфора, и др.). Кроме различий в природе полярных функциональных групп,

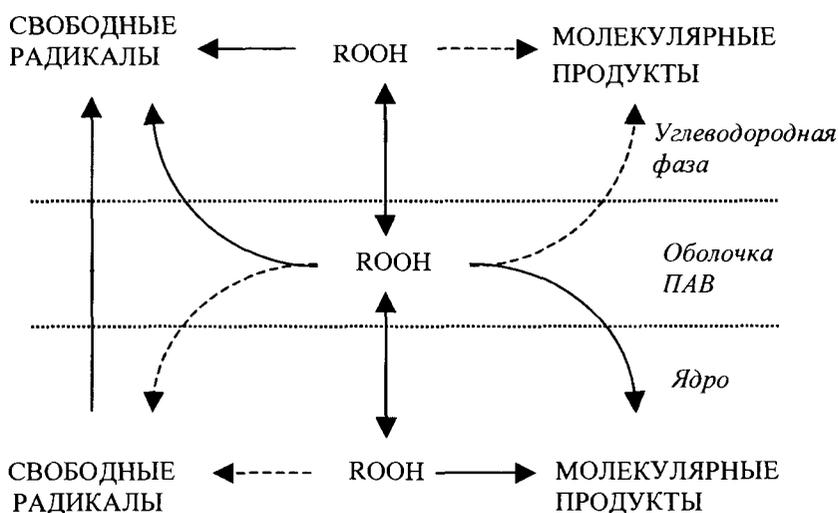


Рис. 8. Вероятные пути разложения гидропероксидов в различных фазах окисляющегося масла

Влияние природы нейтральных ПАВ на высокотемпературное (250 °С) окисление синтетического масла на основе эфира пентаэритрита

Поверхностно-активное вещество	Содержание фракций, %*	
	окисленная фракция	слабоокисленная + неокисленная фракция
Без ПАВ	11,7	0,2
Салицилат кальция	0,6	4,0
Сульфонат кальция	14,2	0
Фосфат кальция	0	21,0

\* За вычетом испарившейся фракции

они отличаются также по числу и размерам алкильных заместителей, повышающих растворимость присадок в углеводородах. Таким образом, антиоксиданты различаются и по своим гидрофильно-липофильным свойствам, а следовательно, и по степени взаимодействия с мицеллами других присадок в маслах при их совместном присутствии в составе реальных смазочных композиций. Очевидно, что более липофильные антиоксиданты, например, стерически затрудненные фенолы, будут предпочтительно находиться в неполярной углеводородной фазе. Более полярные соли диалкилдитиофосфорной и диалкилдитиокарбаминовых кислот в зависимости от длины алкильных заместителей будут либо находиться в оболочке обращенных мицелл детергентных присадок, либо формировать собственные ассоциаты типа обращенных мицелл. Правильный подбор композиций антиокислительных добавок, таким образом, связан не только с выбором функциональных групп, но и с учетом структурных особенностей и типа ПАВ, входящих в состав присадок в целом.

Использование наноразмерных структур в процессе окисления углеводородов позволяет целенаправленно конструировать новые эффективные ингибирующие системы, включающие в себя традиционные антиоксиданты, действующие в углеводородной фазе, и мицеллярные ингибирующие системы, работающие в полярном ядре обращенных мицелл. Для создания эффективной системы мицеллярного ингибирования необходимы по меньшей мере следующие этапы:

выбор антиоксиданта для углеводородной фазы,

выбор состава ядра мицеллы для регулирования процессов, протекающих с полярными продуктами окисления,

выбор подходящего ПАВ,

создание пакета антиокислительных присадок.

Итак, рассмотрение углеводородных смазочных масел с позиций нанохимии оказалось весьма плодотворным в решении проблемы повышения эффективности их действия. Можно полагать, что дальнейшее совершенствование синтетических и инструментальных подходов и методов нанохимии приведет к дальнейшему прогрессу в области получения и эксплуатации различных видов присадок.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Казакова Л П, Крейн С Э Физико-химические основы производства нефтяных масел М Химия, 1978, 319 с
- 2 Сафиева Р З Физикохимия нефти М Химия, 1998, 448 с
- 3 Фукс Г И Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов М Знание, 1984, 61 с
- 4 Galsworthy J, Hammond S, Hone D Curr Opin Colloid Interface Sci, 2000, v 5, p 274–279
- 5 Bakunin V N, Parenago O P, Zolotov V A 2<sup>nd</sup> World Tribology Congress Abstracts of Papers Vienna, 2001, Sept 3–7 The Austrian Tribology Society, 2001, p 355
- 6 Killefer D H, Linz A Molybdenum Compounds (Their Chemistry and Technology) Interscience Publ, N-Y—London, 1952
- 7 Sebnik R F Molybdenum Disulphide in Grease, Oil Dispersions and Solid Films NLGI Spokesman, 1993, v 57, p 96–106
- 8 Ioyama H, Sakurai Tribology International, 1974, v 7, p 151
- 9 Mitchell P S Wear, 1984, v 100, p 281–300
- 10 Займовская Т А Кузьмина Г Н, Дзюбина М А, Паренаго О П Изв АН СССР Сер хим, 1991, № 9, с 2151–2152
- 11 Bakunin V N, Suslov A Yu, Kuz'mina G N, Vedeneeva L M, Parenago O P Surface-capped Molybdenum Sulfide Nanoparticles – a Novel Type of Lubricant Additives // 2<sup>nd</sup> World Tribology Congress Plenary and Session Key Papers (Vienna, 2001, Sept 3–7) The Austrian Tribology Society, 2001, p 147–150
- 12 Паренаго О П, Бакунин В Н, Кузьмина Г Н, Суслов А Ю, Веденева Л М Докл АН, 2002, т 383, № 1, с 84–86
- 13 Суслов А Ю, Бакунин В Н, Кузьмина Г Н, Веденева Л М, Паренаго О П Нефтехимия, 2003, т 43, № 3, с 200–204
- 14 Бакунин В Н, Кузьмина Г Н, Паренаго О П Нефтехимия, 1997, т 37, № 2, с 94–98
- 15 Бакунин В Н, Паренаго О П, Кузьмина Г Н Росс хим ж, 1997, т 41, № 3, с 69–75
- 16 Bakunin V N, Kuz'mina G N, Parenago O P Industrial Lubrication and Tribology, 2000, v 52, № 3, p 137–141
- 17 Шелкова Р Г, Кузьмина Г Н, Санин П И, Паренаго О П Кинетика и катализ, 1990, т 31, № 5, с 1246–1250
- 18 Паренаго О П, Кузьмина Г Н, Бакунин В Н, Шелкова Р Г, Займовская Т А Нефтехимия, 1995, т 35, № 3, с 210–218
- 19 Эмануэль Н М, Денисов Е Т, Майзус З К Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе М Наука, 1965, 375 с
- 20 Бакунин В Н, Попова З В, Оганесова Э Ю, Кузьмина Г Н, Харитонов В В, Паренаго О П Нефтехимия, 2001, т 41, № 1, с 41–46