

В.В. Юдіна, Д.В. Лисак, І.В. Мрінська, Б.М. Ярмолюк

## ДОСЛІДЖЕННЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЙНИХ І ДЕТЕРГЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОТОРНОЇ ОЛИВИ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ЇЇ ТЕРМООКИСНЮВАНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ

Державне підприємство Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості  
“МАСМА”, м. Київ

Досліджено перебіг термоокиснюваних процесів моторних олив у тонкій плівці та в об'ємі. Виявлено функціональний зв'язок між термоокиснюваною стабільністю олив у тонкій плівці і утворенням продуктів окиснювано-нейтралізаційних процесів, що реалізуються під час окиснення в об'ємі.

### Вступ

Моторні оливи в умовах експлуатації двигуна (висока температура, тиск, контакт з повітрям і гарячими викидними газами, водою, нагрітими металевими поверхнями) піддаються складним термоокиснюваним перетворенням, що каталізуються кислотами і металами [1-4].

Розрізняють термоокиснювані процеси, що протікають в об'ємі оливи та тонкій її плівці на нагрітих металевих поверхнях двигуна [4].

Як наслідок, у об'ємі оливи (картер  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ) накопичуються полярні оливоорозчинні продукти, збагачені киснем: гідроперокси, спирти, альдегіди і кетони, карбонові кислоти та естери. Серед них переважають сполуки, що містять у своїй структурі карбонільні та гідроксильні групи [1].

Хоч органічні кислоти – не основний продукт окиснення оливи, але вони разом з неорганічними кислотами ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ), утвореними в умовах експлуатації двигуна із сірчистих компонентів палив, сірковмісних додатків, азоту повітря [5] належать до найагресивніших продуктів термоокиснюваних процесів, що реалізуються в оливі.

З одного боку, утворені кислоти каталізують подальші процеси окиснення, а з іншого, спричиняють корозію і передчасне зношення деталей двигуна, через що в оливі накопичуються нерозчинні вуглецевисті продукти, метали, їхні солі та оксиди. Олива гусне та стає непридатною для подальшої експлуатації.

На гарячих поверхнях двигуна (поршень, кільця, стінки циліндра), що змащуються тонкою оливою плівкою, де температура періодично змінюється в межах  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$  [44], утворюються нерозчинні в оливі лаки і нагари, які є причиною пригорання й заклинювання поршневих кілець. Все це сприяє посиленню корозійних та зношувальних процесів з усіма негативними звідси наслідками.

Термоокиснювана стабільність моторної оли-

ви як одна з її основних характеристик залежить не тільки від умов експлуатації двигуна, природи базової оливи, асортименту й концентрації легувальних додатків, але й визначається співвідношенням додатків різної функціональної дії, в першу чергу, антиокиснюваної, детергентної та диспергувальної, тобто залежить від збалансованості її композиції [6,7].

Якщо на тривалість експлуатації оливи в об'ємі, в першу чергу, впливають її антиокиснювані, нейтралізаційні та диспергувальні властивості, то у тонкій плівці крім антиокиснюваних найважливішими є детергентні та протизношувальні характеристики.

Хоч процеси окиснення олив в об'ємі і тонкій плівці, як засвідчують результати попередніх досліджень, протікають аналогічно [1,4], проте не зовсім ясно як параметри, що їх характеризують, між собою пов'язані функціонально.

Мета роботи – зіставлення термоокиснюваної стабільності товарних моторних олив однакових експлуатаційних груп і класів в'язкості, а також виявлення функціонального зв'язку між термоокиснюваною стабільністю оливи в об'ємі та тонкій плівці.

### Експериментальна частина

У дослідженні використовували зразки товарних напівсинтетичних моторних олив до бензинових двигунів експлуатаційної групи SL і класу в'язкості 10W40 різних виробників.

Термоокиснювану стабільність олив в об'ємі досліджували за температури  $200^{\circ}\text{C}$  в динамічних умовах і природної конвекції повітря на стенді ДК-НАМИ (ГОСТ 11063), а в тонкій плівці –  $250^{\circ}\text{C}$  за методом Папка (ГОСТ 23175).

У продуктах термоокиснення оливи в об'ємі визначали кількість утвореного осаду, приріст в'язкості, рівень зужиття зольних детергентів, зниження диспергувальної здатності оливи, утворення нейтралізованих сильних і слабких, а також не

нейтралізованих вільних кислот [8].

Термоокиснювану стабільність у тонкій плівці, тобто утворення лаків і нагарів, оцінювали за параметром  $T_{250}$  – часом в хв, протягом якого досліджувана олива при 250°C перетворюється в залишок, що складається з 50% робочої фракції і 50% лаку.

Спочатку всі зразки моторних олив порівнювали за основними фізико-хімічними властивостями, що наведені в табл. 1.

За відношенням активних елементів в оливах (Zn/N, Ca/Zn) оцінювали збалансованість композицій моторних олив [9]. Символи елементів тут означають масову частку цих елементів у композиції.

Із табл. 1 очевидно, що попри близькість в'язкісно-температурних характеристик олив, вони відрізняються рівнем загальної лужності (7,0–11,85 мг КОН/г), та пов'язаних з нею сульфатної зольності (0,84–1,25%), і масовою часткою активних елементів: кальцію (0,18–0,29%), цинку (0,09–0,19%), фосфору (0,08–0,17%) та азоту (0,02–0,19% \*). Все це свідчить про різний рівень легування цих олив функціональними добавками. Не всі оливи характеризуються збалансованістю композиції за критеріями Zn/N, Ca/Zn [9].

Менші відмінності наведених у табл. 1 зразків моторних олив щодо якості використаних базових компонентів. Всі вони за рівнем випарності Ноак (6–10%) відповідають вимогам ACEA щодо експлуатаційних груп A3/B3 (SL за API) [10], а за в'язкісно-температурними характеристиками належать до класу в'язкості 10W40.

Загальна початкова лужність сучасних моторних олив ( $L_{HClO_4}$ ), визначена титруванням хлорною кислотою в льодяній оцтовій (ASTM

2896, ISO 3771), як правило, включає карбонатну складову \*\* (лужність колоїдної дисперсії  $CaCO_3$ , яка оцінюється титруванням соляною кислотою у спирто-толуольній суміші за ГОСТ 11362), спричинену зольними детергентами, та амінну. Остання пов'язана із сукцинімідними добавками та антиоксидантами на основі ароматичних амінів. Виходячи із статистичних даних, можна стверджувати, якщо частка аміної лужності перевищує ~15%, то олива, як правило, містить аміні антиоксиданти (табл. 1, зр. 4, 6).

Ще донедавна загальна лужність моторної оливи не регламентувалася залежно від її експлуатаційної групи ні за класифікацією API, ні ACEA. Вона суб'єктивно вибиралася розробником оливи залежно від умов експлуатації двигуна, якості базової оливи та використаних добавок. Проте зараз ACEA почала унормовувати цей показник, пов'язуючи його з експлуатаційною групою оливи. Стосовно групи A3/B3, що за API відповідає групі SL, загальна лужність за нормою ACEA Dec 2010 не може бути нижчою, ніж 8 мг КОН/ г [10].

Тим часом науково-обґрунтованим рівнем карбонатної лужності моторної цілорічної оливи до бензинових двигунів можна вважати ~10 мг КОН/г [11]. Із урахуванням аміної лужності допустима загальна лужність становитиме 11–12 мг КОН/г.

Вища початкова лужність оливи може призводити до погіршення протизношувальних властивостей [11]. Хоч, з іншого боку, за низької карбонатної лужності і значного вмісту в оливі органічних солей детергентів (ПАР) та сукцинімідних добавок можуть погіршуватися в'язкісно-температурні, нейтралізаційні та детергентні властивості

Примітка: \* – величина в 0,02% азоту – це межа точності аналізу за методом К'ельдаля; \*\* – якщо композиція містить фенолятні чи саліцилатні детергенти, то карбонатна лужність включає також лужність солей цих органічних кислот.

Таблиця 1

Характеристика товарних моторних олив до бензинових двигунів SL SAE 10W40

Характеристика	Зразки								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
В'язкість кінематична за 100°C, мм/с	14,10	13,62	14,92	14,70	14,32	14,45	15,90	12,63	13,12
Індекс в'язкості	153	148	165	167	154	167	160	150	154
Загальна лужність мг КОН/г: ( $L_{HClO_4}$ ), в т.ч. амінна, %	7,58 13,0	9,18 12,1	8,64 13,2	11,85 19,8	7,79 5,9	8,04 19,9	7,04 7,7	7,09 3,4	7,88 11,1
Зольність сульфатна, мас.%	0,95	1,12	1,25	1,17	0,99	0,84	0,97	1,07	1,00
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	208	218	214	218	220	230	215	220	213
Випарність за Ноак, мас.%	10,3	10,0	10,2	6,0	7,3	6,2	8,4	8,5	9,1
Масова частка активних елементів, %: кальцію	0,21	0,29	0,25	0,28*	0,21*	0,18*	0,19*	0,25	0,25
фосфору	0,11	0,10	0,17	0,10	0,09	0,08	0,14	0,08	0,10
цинку	0,13	0,12	0,19	0,10	0,10	0,09	0,16	0,10	0,12
азоту	0,09	0,10	0,10	0,20**	0,04	0,14**	0,05	0,02	0,07
Збалансованість композиції: Ca/Zn	1,6	2,4	1,3	2,8	2,1	2,0	1,2	2,5	2,1
Zn/N	1,4	1,2	1,7	0,5	2,5	0,6	3,2	5,0	1,7

Примітка: \*) – в т.ч. ~0,03% магнію; \*\*) – в т.ч. – азот амінного антиоксиданта.

оливи [12–17].

Відповідно до лужності мають обмежуватися пов'язані з нею межі масової частки кальцію і сульфатної золи. За нашими розрахунками вони становлять 0,4 і 1,2% максимум.

Відзначимо, що деякі з досліджуваних оливи, крім кальцієвих, містять незначну кількість магнієвих детергентів (табл. 1. зр. 4–6).

Зараз накопичений значний фактичний матеріал [18–21], який засвідчує, що попри покращення нейтралізаційних, магнієві добавки в процесі експлуатації призводять до погіршення антиокиснюваних і протизношувальних властивостей оливи. Тому такі детергенти, особливо у підвищених концентраціях, все рідше використовуються в сучасних моторних оливах.

Вміст деяких активних елементів у моторних оливах обмежується не тільки експлуатаційними, але й екологічними проблемами. У першу чергу, це стосується вмісту фосфору, сірки та сульфатної золи.

Так, згідно з вимогами ILSAC GF-4 в перспективі пропонується поступове зниження в моторних оливах до бензинових двигунів фосфору до  $d \gg 0,05\%$ , сірки до  $\leq 0,2\%$  та сульфатної золи до  $J0,5-0,8\%$ .

Поки що АСЕА регламентує таке зниження лише в екологічних оливах категорії “С”. Щодо оливи інших експлуатаційних груп, то зараз спо-

стерігаємо тільки зниження сульфатної золи. Наприклад, щодо оливи АЗ/ВЗ регламентовані межі сульфатної золи становлять: 0,9–1,5%. Як засвідчують результати табл. 1, сульфатна зольність всіх товарних оливи відповідає вимогам АСЕА.

Усі сучасні моторні оливи як обов'язковий додаток містять сукциніміди. Оптимальний науково-обґрунтований вміст цих додатків у загущеній оливі до бензинових двигунів, щоб не погіршувати в'язкісно-температурні властивості оливи [16], за масовою часткою азоту не має перевищувати 0,1%.

Із табл. 1 очевидно, що більшість зразків моторних оливи відповідає цьому критерію. Підвищений вміст азоту в зразках 4, 6, як згадувалося вище, зумовлений наявністю в них амінних антиоксидантів.

Що ж стосується функціональної збалансованості композицій досліджуваних оливи, то за критерієм Ca/Zn відхилення мають зразки 1, 3, 7 (оптимум 2,0–4,5 [9]), а за Zn/N – зразки 1, 2, 4, 6, 8, (норма 1,5–3,5 [9]). Проте досить низькі значення величин Zn/N зр. 4, 6, як вже згадувалося, пов'язані з наявністю в оливах амінних антиоксидантів.

**Результати і їх обговорення**

Результати термоокиснюваної стабільності моторних оливи в об'ємі (200°C) та тонкій плівці (250°C) наведені в табл. 2 та на рис. 1–3.

Таблиця 2

**Термоокиснювальна стабільність моторних оливи до бензинових двигунів SL SAE 10W40 в об'ємі (200°C) і тонкій плівці (250°C)**

Характеристика	Зразки моторних оливи								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Термоокиснювальна стабільність в об'ємі за 200°C, 50 год (ГОСТ 11063):									
утворення осаду, мас.%	0,24	0,23	0,16	0,18	0,16	0,19	0,20	0,34	0,26
приріст в'язкості за 100°C, $\Delta\gamma_{100}$ , %	110	83	97	24	153	16	50	45	106
зужиття зольних детергентів, ДДЗ, %	82	91	93	98	97	94	91	96	95
зниження диспергувальної здатності, ДДЗ, %	0	0	0	0	0	0	0	10	0
загальне утворення оливоорозчинних кислот, КЗ, мг/КОН г, у т.ч:	10,33	11,92	10,89	14,41	9,95	9,99	10,11	10,96	11,56
нейтралізованих сильних, КНС, %	60,4	50,4	65,2	61,3	59,5	57,9	58,3	54,6	51,4
нейтралізованих слабких, КНСЛ, %	2,1	20,7	9,1	19,5	16,7	18,8	5,5	7,4	13,9
“вільних”, КВ, %	37,5	28,9	25,7	19,2	23,8	23,3	36,2	38,0	34,7
нейтралізаційна здатність потенційна/факт. (НЗП/НЗФ), %	74/62,5	77/71,1	79/74,3	82/80,8	78/76,2	81/76,2	69/63,8	64/62,0	68/65,3
Термоокиснювальна стабільність (окиснення у тонкій плівці) за 250°C (ГОСТ 23175), хв	20	29	23	60	48	48	26	25	29

Примітка:  $ДДЗ = \frac{L_{HCl}^0 - L_{HCl}}{L_{HCl}^0} \cdot 100\%$ ,  $ДДЗ = (I_1 - I_0) / I_0 \cdot 100\%$ ;  $КЗ = КНС + КНСЛ + КВ = L_{HClO_4}^0 - L_{HCl} + DKЧ$ , мг КОН/г;  $НЗП = (L_{HClO_4}^0 / КЗ) \cdot 100\%$ ;  $НЗФ = КНС + КНСЛ = L_{HClO_4}^0 - L_{HCl}$ , де  $L_{HClO_4}^0$  – загальна початкова лужність оливи, визначена титруванням хлорною кислотою у льодяній оцтовій, мг КОН/г;  $L_{HCl}^0$  – карбонатна початкова лужність оливи, визначена титруванням HCl у спирто-толуольній суміші;  $L_{HCl}$  – карбонатна лужність окисненої оливи, визначена титруванням хлорною кислотою у льодяній оцтовій, мг КОН/г; DKЧ – приріст кислотного числа окисненої оливи, визначеного титруванням КОН у спирто-толуольній суміші, %;  $I_0$  і  $I_1$  – відповідно поглинання розчину наважки окисненої оливи в петролейному ефірі при 490 нм на фотокалориметрі відстояної і збовтаної проб.

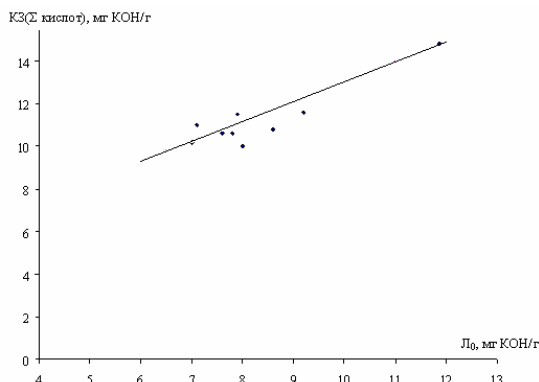


Рис. 1. Залежність між початковою загальною лужністю моторних олив і утворенням кислот в умовах термоокиснення в об'ємі за 200°C

Хоч термоокиснювана стабільність досліджених моторних олив не диференціюється за утворенням осаду (всі оливи витримують випробування, осад <0,5%, табл. 2), але така диференціація очевидна за утворенням оливоорозчинних продуктів окиснення – нейтралізованих (сильних і слабких), не нейтралізованих “вільних” кислот та за природою в'язкості.

Найнижчий приріст в'язкості спостерігаємо в зразках оливи, що містять аміні антиоксиданти (зр. 4, 6) – він становить всього 16–24%.

За методом випробування Sequence III G (ILSAC GF-4, API SM) приріст в'язкості моторної оливи не має перевищувати 150%. Вимоги General Motors GM471814 регламентують приріст в'язкості за цим методом не більше 90%. Межа ACEA A3/B3 – 100%.

Як впливає з табл. 2, за цим показником всі зразки досліджених оливи після окиснення в об'ємі при 200°C протягом 50 год (ГОСТ 11063) відповідають вимогам ILSAC GF-4, API SM і ACEA A3/B3.

Сумарне утворення оливоорозчинних кислот пропорційне початковій загальній лужності основи ( $L_{HClO_4}^0$ ), як це очевидно на рис. 1. Таку залежність можна пояснити проокиснюваним ефектом сульфонатних додатків [22], які є обов'язковим компонентом сучасних моторних оливи. Відомо, що проокиснюваний ефект вищий у лужних сульфонатів [22].

У процесі окиснення моторної оливи першочергове значення має не так кількість утворених кислот, як ефективність їх нейтралізації в цих умовах. Тобто нейтралізаційна здатність оливи, яка залежить від природи детергентів, початкової лужності оливи та від збалансованості композиції (співвідношення функціональних додатків) [6,7,9,23], є пріоритетною.

Характеристиками нейтралізаційної здатності оливи, що наведені в табл. 2, є їх фактична нейтралізаційна здатність (НЗФ), що є сумою нейтра-

лізованих сильних (КНС) і слабких (КНСЛ) кислот, відсоток зужиття детергентних додатків

$$\left( \text{ДДЗ} = \frac{L_{HCl}^0 - L_{HCl}}{L_{HCl}^0} \cdot 100\% \right), \text{ де } L_{HCl}^0 - \text{початкова}$$

лужність оливи, визначена титруванням HCl в спирто-толуольній суміші за ГОСТ 11362, а  $L_{HCl}$  – такого типу лужність окисненої оливи) та накопичення “вільних кислот” (КВ=ДКЧ, мг КОН/г), тобто пріоритет кислотного числа за ГОСТ 11362.

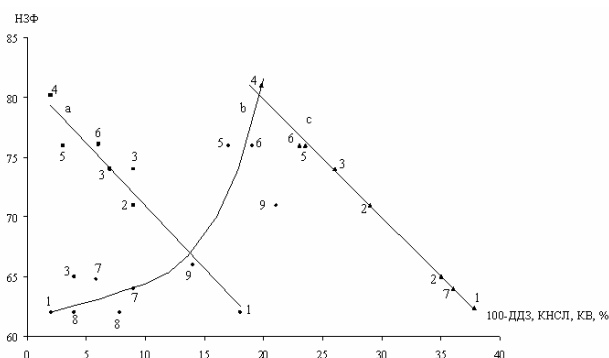


Рис. 2. Вплив зужиття зольних детергентів (а), утворення КНСЛ (в) та КВ (с) на нейтралізаційну здатність оливи

Як видно з рис. 2, між фактичною нейтралізаційною здатністю оливи НЗФ та кількістю утворених “вільних кислот” (КВ) і зужиттям детергентних додатків (ДДЗ) виконується лінійна залежність. Чим більшою мірою зуживаються зольні детергенти (крива а) і чим менше утворюється “вільних кислот” (крива с), тим вища фактична нейтралізаційна здатність оливи.

Однак на рис. 2 точки щодо оливи з невисокою потенційною нейтралізаційною здатністю (НЗП), нижчою 70%, випадають із загальної залежності НЗП – ДДЗ (табл. 2, зр. 7–9). Оскільки НЗП є відношення початкової загальної лужності оливи  $L_{HClO_4}^0$  до загальної кількості утворених кислот  $K_3$  ( $K_3 = \text{КНС} + \text{КНСЛ} + \text{ДКЧ}$ , де  $\text{КНС} = L_{HClO_4}^0 - L_{HClO_4}$ ,  $\text{КНСЛ} = L_{HClO_4}^0 - L_{HCl}$ ,  $L_{HClO_4}$  – лужність, виначена титруванням хлорною кислотою в льодяній оцтовій окисненій оливі за ISO 3771 [7]),  $\text{НЗП} = (L_{HClO_4}^0 / K_3) \cdot 100\%$ , то причиною відхилення від кореляційної залежності НЗФ – ДДЗ у випадку зразків 7–9 є їх недостатня початкова лужність, що не забезпечує в умовах дослідження ефективної нейтралізації утворених кислот. Тобто щодо таких умов експлуатації в оливах 7–9 занижена концентрація функціонального пакета додатків.

Нейтралізаційна здатність оливи підвищується також за рахунок вторинних нейтралізаторів, нейтралізованих слабких кислот, властиво їх кальцієвих солей, що здатні нейтралізувати сильні кислоти. Причому залежність між НЗФ і КНСЛ має експоненціальний характер (крива в). При накопиченні  $\geq 15\%$  нейтралізованих слабких кис-



лот нейтралізаційна здатність олив суттєво підвищується (рис. 2).

Тому, виходячи з антиокиснювано-нейтралізаційних характеристик моторних олив, наведених у табл. 2, варто проаналізувати утворення нейтралізованих сильних і слабких кислот.

Бачимо, що на утворення сильних нейтралізованих кислот припадає 50–65% всіх утворених кислотних продуктів. Максимальна різниця між ними у досліджених зразках становить ~20%.

Що ж стосується нейтралізованих слабких кислот, то їх кількість у різних зразках відрізняється у рази (у 2–10 разів).

Це можна пояснити тим, що в досліджених умовах окиснення сильні кислоти вірогідно утворюються переважно внаслідок термічного розкладу додатків, наприклад дитіофосфатів і сульфонатів [5]. Тому кількість утворених сильних кислот у всіх зразках близька.

Розрахунки щодо утворення  $H_2SO_4$  із дитіофосфатів, виходячи із масової частки активних елементів, узгоджується с такою кількістю утворених нейтралізованих кислот. За масової частки в оливі Zn 0,1% максимальна кількість нейтралізованої сірчаної кислоти, що може утворитися з дитіофосфатів і вираженої в мг КОН/г становить ~7 мг КОН/г, що відповідає рівню початкової лужності олив.

У реальних умовах експлуатації двигуна сильні кислоти можуть утворюватися іншим способом. Наприклад, із  $SO_x$  і  $NO_x$ , утворених внаслідок згоряння палива і окиснення атмосферного азоту.

Низький рівень утворених слабких нейтралізованих кислот, що спостерігаємо в деяких зразках моторних олив (1, 3, 7, 8, 9), пов'язаний або з недостатньо збалансованою композицією чи заниженою концентрацією функціонального пакету (недостатньою початковою лужністю), що є наслідком низької нейтралізаційної здатності олив (зр. 1, 7, 8, 9) або є недоліком значного утворення сильних кислот (зр. 3), наприклад, за вищих концентрацій S і P-додатків. Сильні кислоти можуть витіснити слабкі із продуктів їх нейтралізації, тобто із вторинних нейтралізаційних продуктів.

Як наслідок, у оливі поступово накопичуються “вільні” слабкі кислоти, які при зужитті детергентних додатків вже не можуть бути нейтралізовані.

Те що “вільні” карбонові кислоти також негативно впливають на утворення лаків і нагарів, що має місце в тонкій оливній плівці на гарячих металевих поверхнях двигуна, ілюструється на рис. 3.

Із рис. 3 очевидно, що між термоокиснюваною стабільністю у тонкій плівці ( $T_{250}$ ) і утворенням нейтралізованих слабких (КНСЛ) і “вільних” (КВ) кислот існує нелінійна кореля-

ційна залежність. Параметр  $T_{250}$  зростає з підвищенням рівня КНСЛ і зниженням – КВ. Тобто ті чинники, що сприяють покращенню нейтралізаційних властивостей оливи, підвищують її термостабільність у тонкій плівці.

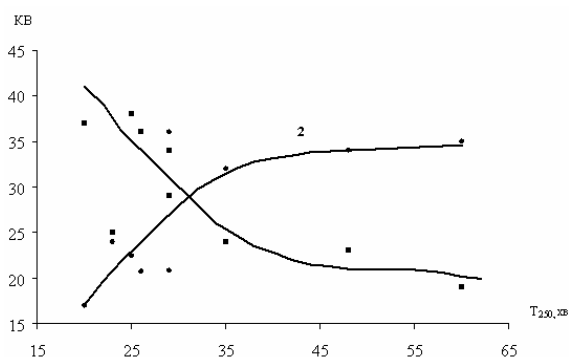


Рис. 3. Вплив утворених внаслідок окиснення в об'ємі оливи кислот на індукційний період утворення осадів у тонкій плівці (детергентні властивості): 1 – вільні кислоти (КВ); 2 – нейтралізовані слабкі кислоти (КНСЛ); 3 – нейтралізовані сильні кислоти (КНС)

Оскільки нейтралізовані слабкі кислоти є ПАР, а якась кореляція  $T_{250}$  із залишковими детергентами (колоїдна дисперсія  $CaCO_3$ ) чи нейтралізованими сильними кислотами (кальцієві солі сірчаної чи сірчистої кислот, тощо) відсутня, то ці результати засвідчують, що термоокиснювана стабільність за методом Папка характеризує також детергентні властивості оливи, а продукти нейтралізації слабких карбонових кислот виконують також функції вторинних детергентів.

Із всіх досліджених олив найефективнішими виявилися зразки 4–6. Оливи 1, 3, 7, 8 мають незбалансовану композицію, а 7–9 недостатній початковий ресурс лужності. Олива 1, ймовірно, містить детергенти недостатнього рівня якості (при задовільній потенційній нейтралізаційній здатності виявляють низьку фактичну внаслідок невисокого зужиття детергентних додатків).

### Висновки

1. У порівняльних умовах досліджували термоокиснювану стабільність в об'ємі та тонкій плівці моторних олив до бензинових двигунів експлуатаційної групи SL і класу в'язкості 10W40 виготовлених різними виробниками.

2. В умовах термічного окиснення оливи повітрям в об'ємі в динамічних умовах при 200<sup>o</sup>C протягом 50 год (ГОСТ 11063, стенд ДК-НАМИ) виявлені такі закономірності:

– загальна кількість утворених внаслідок окиснення оливоорозчинних кислот пропорційна загальній початковій лужності оливи;

– непрямым способом підтверджено висновок, зроблений іншими дослідниками про утворення сильних кислот внаслідок термічного розкладу додатків, що містять сірку і фосфор;

– оливи із незбалансованими композиціями (Ca/Zn<2, Zn/N>3,5) або невисокою початковою лужністю виявляють недостатню нейтралізаційну здатність (<70%), свідченням чого невисокий рівень утворених нейтралізованих слабких кислот (<10% від усіх утворених) і значне накопичення “вільних” кислот (≥35% від усіх утворених);

– оливи, що містять у своїй композиції додаткові антиоксиданти амінного типу в умовах окиснення менше гуснуть, ніж оливи, до композиції яких входять тільки традиційні антиоксиданти типу діалкілдитіофосфатів цинку (відповідно на 20–25% і 50–150%.

3. Виявлено функціональний зв'язок між термоокиснюваною стабільністю оливи у тонкій плівці і утворенням продуктів окиснювано-нейтралізаційних процесів, що реалізуються під час окиснення в об'ємі.

Індукційний період утворення осаду ( $T_{250}$ ) як параметр окиснення у тонкій плівці зростає із підвищенням нейтралізаційної здатності оливи, тобто зі збільшенням вмісту нейтралізованих і зменшенням “вільних” кислот, і характеризує також детергентні властивості оливи.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дружинина А.В., Ингура Т.А. Окисление углеводородов масел в условиях работы двигателя // Присадки к маслам: труды второго всесоюзного научно-технического совещания. – М.: Химия, 1966. – С.195-202.
2. Непогодьев А.В. Условия окисления масла в двигателях внутреннего сгорания // Присадки к маслам: Труды второго всесоюзного научно-технического совещания. – М.: Химия, 1966. – С.202-209.
3. Исследование старения моторных масел в лабораторных условиях / А.Б. Виппер, И.И. Задко, М.В. Ермолаев, Ж.Я. Олейник. – М.: ОАО “ННИИТЭ Нефтехим”, 2001. – 19 с.
4. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. – М.: Гостопиздат, 1951. – 307 с.
5. Пат. 03033629WO. Lubricating oil composition for internal combustion engine / Yagashita K., Igarashi I., Koizumi T.; Опубл. 24.04.03. – 7 с.
6. Оцінювання збалансованості функціональних властивостей моторних оливи / Б.М. Ярмолюк, Л.І. Береза, В.М. Антонов, П.Г. Бірюк // Нафтова і газова промисловість. – 2005. – № 5. – С.59-61.
7. Ярмолюк Б.М., Береза Л.І., Антонов В.Н. Соотно-

шения присадок – характеристика сбалансированности функциональных свойств моторных масел // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 3. – С.5-7.

8. Оцінювання спрацьовування моторних оливи / Б.М. Ярмолюк, Л.І. Береза, В.М. Антонов, І.О. Чернишев // Нафтова і газова промисловість. – 2001. – № 1. – С.59-60.

9. Вплив співвідношення присадок на ефективність функціональної дії моторних оливи / Б.М. Ярмолюк, Л.І. Береза, В.М. Антонов, І.О. Чернишев // Нафтова і газова промисловість. – 1988. – № 4. – С.57-59.

10. Trans aktuell spezial. – 2012. – № 18. – S.50.

11. Пат. 4326972 США. Concentrates lubricant compositions and methods for improving fuel economy of internal combustion engine / Chamberlin W. B.; Опубл. 27.04.82. – 4 с.

12. Пат. 97/10317 WO. Multigrade crankcase lubricants with low temperature pumpability and low volatility / Dowling M.; Опубл. 20.03.97. – 7 с.

13. Пат. 97/10318 WO. Crankcase lubricating compositions / Dowling M.; Опубл. 20.03.97. – 4 с.

14. Пат. 1533362 EP. Lubricating composition / Bell I.A.; Опубл. 10.11.04. – 7 с.

15. Пат. 2004/094573 WO. Method of reducing intake valve deposits in a direct injection engine / Calder R.; Опубл. 04.11.04.

16. Пат. 1439217 EP Lubricating oil composition for internal combustion engine / Yagashita K.; Опубл. 15.10.02.

17. Пат. 5256322 США. Lubricating oil for methanol fuel engines / Cohu L. K.; Опубл. 26.10.93. – 6 с.

18. Особливості спрацьовування моторної оливи, що містить магній / Б.М. Ярмолюк, Л.І. Береза, В.М. Антонов, О.О. Міщук // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5-6. – С.111-115.

19. Влияние состава моторных масел на развитие термоокислительных и нейтрализационных процессов / Б.М. Ярмолюк, Л.И. Береза, В.Н. Антонов, П.Г. Бирюк // Мир нефтепродуктов. – 2006. – № 5. – С.22-25.

20. Пат. 0317348 EP. Improved lubricant compositions for low-temperature internal combustion engines / Many E.J., Hla Gyaw Ch.P.; Опубл. 24.05.99. – 5 с.

21. Пат. 2004/0144355 США. Modification of lubricant properties in an operating all loss lubricating system / Carey V.M., Kelly K.J., Crouthamel K.L. Saddler K.P.; Опубл. 29.07.04.

22. Ваха J., □u□i B., Kiričenkova S. Oxidacia olejov v pritomnosti sulfonatovych prisad // Ropa a Uhlie. – 1983. – Vol.25. – P.271-250.

23. Лейтметер Т. Коллоидно-химические аспекты нейтрализующего действия детергентов в моторных маслах: Автореф. дис...канд. тех. наук / РГУНГ им. Губкина. – Москва, 2002. – 22 с.

Надійшла до редакції 29.04.2013