

УДК 544.421.081.7
DOI: 10.26467/2079-0619-2023-26-5-65-80

Термоконверсия авиационных масел

Е.А. Шапорова¹, С.В. Василевич¹, С.О. Стойко¹, В.В. Щур²

¹Белорусская государственная академия авиации, г. Минск, Республика Беларусь

²Институт биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Аннотация: Сегодня к авиационной технике предъявляются жесткие требования по повышению надежности, долговечности и экологичности. Надежность эксплуатации авиационной техники зависит не только от ее конструктивных и технологических особенностей, но и от того, насколько авиационные масла, топлива и технические жидкости отвечают по качеству предъявляемым к ним требованиям во время работы. В процессе эксплуатации авиационных двигателей масла подвергаются термическому воздействию, в результате чего их свойства и состав меняются, что может негативно сказаться на работе двигателя в целом. Наиболее перспективным способом повышения термической устойчивости авиационных масел представляется разработка новых и улучшение существующих составов масел. В связи с этим целесообразно проанализировать кинетические характеристики термоконверсии масел, что позволит прогнозировать их устойчивость в широком температурном интервале. В работе изучена кинетика термического разложения авиационных масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600, применяемых на разных типах воздушных судов в гражданской авиации Республики Беларусь, методом термогравиметрического анализа. Состав образцов масел исследован методами ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектроскопии. Сравнительный анализ результатов исследования новых масел и масел, слитых из двигателей воздушных судов, свидетельствует о том, что даже при незначительных перегревах в процессе эксплуатации происходит изменение углеводородного состава, изменяется в некоторой степени содержание основных классов углеводородов. Исследования термолитиза масел показывают, что возможные перегревы после останова двигателя соответствуют температурам начала разложения. Продукты термического превращения углеводородов масел будут способствовать образованию дефектов элементов узлов трения. В результате обработки экспериментальных данных термоконверсии авиационных масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 были определены механизмы их разложения, а также макрокинетические параметры, позволяющие достаточно точно оценить влияние температурных режимов эксплуатации масел на скорость их конверсии. Это представляется полезным при моделировании работы авиационных двигателей и прогнозировании изменений показателей качества масел в условиях их эксплуатации.

Ключевые слова: авиационные масла, термическое воздействие, степень конверсии, состав.

Для цитирования: Шапорова Е.А. Термоконверсия авиационных масел / Е.А. Шапорова, С.В. Василевич, С.О. Стойко, В.В. Щур // Научный Вестник МГТУ ГА. 2023. Т. 26, № 5. С. 65–80. DOI: 10.26467/2079-0619-2023-26-5-65-80

Thermal conversion of aviation oils

Е.А. Shaporova¹, S.V. Vasilevich¹, S.O. Stoiko¹, V.V. Shchur²

¹Belarusian State Aviation Academy, Minsk, the Republic of Belarus

²Institute of Bioorganic Chemistry of the Belarusian National Academy of Sciences, Minsk, the Republic of Belarus

Abstract: These days, strict requirements to aeronautical equipment are imposed to enhance reliability, durability, and environmental compatibility. Aeronautical equipment operation reliability depends not only on its structural and technologic abilities, but also on the fact how aviation oils, fuels and technical fluid meet quality requirements during operation. During the aircraft engine operation, oils are subjected to the thermal impact. As a consequence, their properties and composition change which can affect the engine operation, on the whole. The most promising means of improving thermal resistance of aviation oils is developing new ones and improving available oil compositions. Therefore, it is feasible to analyze the kinetic properties of the oil thermal conversion which will make it possible to predict their resistance within the extensive temperature range. The paper investigates thermal decomposition kinetics of aviation oils MS-8P, TN-98 and TN-600 used on different types of aircraft in civil aviation of the Republic of Belarus by the method of a thermo-gravimetric analysis. The composition of oil samples has been researched into by IR spectroscopy, chromatography-mass spectroscopy methods. A comparative analysis of research results of

new oils and oils drained from aircraft engines indicates that even under insignificant overheat during the operation, a change in the hydrocarbon composition occurs, and the hydrocarbon content of basic types varies to some extent. The oil thermolysis research reveals that potential overheat after engine shutdown complies with the temperatures at which the decomposition commences. Thermal conversion products of oil carbohydrates will contribute to the defect formation in friction subunits. As a result of test data processing of thermal conversion of aviation oils MS-8P, TN-98, TN-600, the principles of their decomposition as well as macrokinetic parameters, allowing us to precisely evaluate the effect of oils operation temperature conditions on their conversion rate, have been specified. It is essential while simulating the aircraft engine operation and predicting variations of oil quality properties during their operation.

Key words: aviation oils, thermal impact, conversion degree, composition.

For citation: Shaporova, E.A., Vasilevich, S.V., Stoiko, S.O., Shchur, V.V. (2023). Thermal conversion of aviation oils. Civil Aviation High Technologies, vol. 26, no. 5, pp. 65–80. DOI: 10.26467/2079-0619-2023-26-5-65-80

Введение

Для смазки современных газотурбинных двигателей (ГТД) применяются масла, работающие при высоких температурах, больших частотах вращения турбин. Так, температура масла в ГТД колеблется от 20–50 °С на входе до 125–200 °С на выходе. Для предотвращения перегрева узлов трения масло непрерывно подводится к таким элементам двигателя. При этом наиболее высокий уровень тепловыделения – в подшипниках роторов ГТД, воспринимающих осевую и радиальную нагрузки [1–4].

Жесткие условия работы масел обосновывают как предъявляемые к ним требования, так и тщательный контроль на всех этапах жизненного цикла: от производства и приемки в авиационной организации до хранения и отпуска в эксплуатацию. Основные предъявляемые требования – надежное смазывание узлов трения ГТД, определяющее минимальный износ в рабочих температурных режимах; незначительное изменение вязкости, обеспечивающее достаточную прокачиваемость в интервале рабочих температур; однородный и стабильный состав, обуславливающий минимальную испаряемость отдельных фракций и сохранность вязкостных характеристик масла при работе двигателя; высокие антиокислительные свойства в условиях эксплуатации; незначительная коррозионность по отношению к материалам, находящимся в контакте с маслами [1, 2].

Повышение уровня термодинамических параметров ГТД обосновывает повышение температур газовых сред, в том числе контак-

тирующих с элементами масляной системы. Возможные пути обеспечения работоспособности масел включают разработку новых составов, обеспечивающих более высокую термическую стабильность, и изменения конструкций топливно-масляных систем силовых установок. Разработки ведутся в обоих направлениях. Так, наравне с минеральными маслами используют и синтетические, работоспособные при температурах 225 °С и выше. Однако температуры, фиксируемые на выходе из двигателя, значительно отличаются от температур в узлах трения опор ГТД, которые достигают 300 °С, особенно в тонких пленках, стекающих по нагретым стенкам элементов подшипниковых систем и после останова двигателей. На сегодняшний день создание масел на углеводородной основе имеет свои ограничения. Тем не менее исследования в этом направлении не прекращаются.

В то же время предпринимаются попытки предотвратить ускоренное старение масел за счет снижения рабочих температур в подшипниковых системах установкой защитных кожухов, которые обеспечивают эффективное экранирование потоков тепла от нагретых частей двигателя. Как показано в [5], такие экраны не всегда могут быть установлены и (или) требуют внесения значительных изменений в конструкции двигателей, могут создавать дополнительные препятствия, загромождающие воздушный тракт.

Таким образом, одним из наиболее вероятных направлений исследований представляются все же разработки новых составов масел, улучшение существующих образцов за

счет добавления различных стабилизирующих присадок.

Кроме того, кинетические характеристики термического старения масел помогают определить длительность срабатывания присадок [6], а данные по изменению состава масел способствуют установлению наиболее термически устойчивых компонентов, что является весьма актуальным с точки зрения обеспечения требуемых эксплуатационных свойств масел.

В этой связи не только полезным, но и необходимым является изучение кинетики термического старения масел, установление кинетических параметров этого процесса, зная которые, можно прогнозировать поведение в широком температурном интервале, а также анализировать действие тех или иных компонентов масел на их термическую стабильность в целом.

Целью настоящей работы является выявление механизма и макрокинетических параметров термического разложения авиационных масел.

В ходе работы исследовались три типа масел МС-8П, Турбоникойл 98 (ТН-98) и Турбоникойл 600 (ТН-600), широко применяемых в настоящее время в гражданской авиации Республики Беларусь.

Данные масла имеют сложный химический состав. В табл. 1–3 представлены перечень и массовое содержание (в процентах) компонентов исследуемых авиационных масел. Для определения химического состава масел применялся газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu QP2010, находящийся в ГНУ «Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Таблица 1
Table 1

Химический состав авиационного масла МС-8П
Chemical composition of aviation oil MS-8P

№	Наименование компонента	Содержание, %
1	17-n-Hexadecyltetracontane	0,08
2	1-Hexadecanol	0,21
5	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	5,12
6	n-Hexadecane	0,40
7	Diethyl phthalate	5,65
8	n-Heneicosane	0,39
10	n-Nonadecane	1,77
12	2,6,10-Trimethyldodecane	3,18
14	3-Methyltetradecane	0,76
15	3,7,11,15-Tetramethylhexadecanol	1,23
16	Cyclopentylcyclohexylmethane	0,78
18	n-Tetratetracontane	5,21
19	n-Hexatriacontane	2,68
20	2,6,10,15-tetramethylheptadecane	2,27
21	4-methyl-hexadecane	2,34
22	n-Nonadecane	3,98
24	n-Tricosane	3,62
25	5-cyclohexyl-dodecane	4,64
26	n-Pentatriacontane	7,86
27	n-Hentriacontane	3,74
28	7-Cyclohexyleicosane	4,90
29	n-Pentatriacontane	5,90
30	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane	3,09
32	2,21-dimethyl-docosane	4,78

Продолжение таблицы 1
Continuance of Table 1

№	Наименование компонента	Содержание, %
33	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane	7,08
34	n-Pentacosane	4,25
36	5-n-Butyldocosane	2,77
37	n-Tetratetracontane	3,23
43	n-Docosane	1,87
46	n-Pentacosane	2,67
50	Tetrapentacosan	1,33
53	Tri-m-cresyl phosphate	0,56
54	Phosphoric acid, tris(methylphenyl) ester	0,84
55	n-Tetracosane	0,82

Таблица 2
Table 2

Химический состав авиационного масла ТН-98
Chemical composition of aviation oil TN-98

№	Наименование компонента	Содержание, %
1	Diethyl phthalate	36,57
2	Diisobutyl phthalate	0,45
3	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-dione	0,08
4	N-butyl isobutyl phthalate	1,06
5	N-Phenyl-1-naphthylamine	1,79
6	Hexanedioic acid, dioctyl ester	0,35
7	Hexanedioic acid, dioctyl ester	1,28
8	Hexanedioic acid, dioctyl ester	0,98
9	Hexanedioic acid, dioctyl ester	0,25
10	Hexanedioic acid, dioctyl ester	0,99
11	Hexanedioic acid, dioctyl ester	1,56
12	Hexanedioic acid, dioctyl ester	0,15
13	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	0,61
14	Decanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	52,59
15	bis-(octylphenyl)-amine	1,29

Таблица 3
Table 3

Химический состав авиационного масла ТН-600
Chemical composition of aviation oil TN-600

№	Наименование компонента	Содержание, %
1	Diethyl phthalate	21,22
2	Diisobutyl phthalate	0,21
3	N-butyl isobutyl phthalate	0,53
4	N-Phenyl-1-naphthylamine	9,36
5	Pentanoic acid, 2-hexenyl ester	0,85
6	Triphenyl phosphate	5,11

Продолжение таблицы 3
Continuance of Table 3

7	2-propenyl heptanoate	1,00
8	3-Methyl-3-ethylpentane	7,39
9	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	9,27
10	n-Heptanoic acid anhydride	1,50
11	2,4-Dimethylundecane	43,56

В связи со сложностью составов масел исследование кинетики их разложения в настоящей работе выполнено на основании предположения, в соответствии с которым разложение углеводородов, образующих масла, протекает по схожему механизму. Поэтому сложный механизм, в котором участвуют различные углеводороды, может быть представлен одной формальной реакцией:



Такой подход сводит набор параллельных и последовательных реакций, в которых участвуют различные углеводороды, к некоторой единой химической реакции с константой скорости k и энергией активации E , представляющей эффективное разложение всей группы тяжелых углеводородов.

Другое предположение заключается в том, что кинетика разложения аморфного материала, которым является масло, определяется теми же закономерностями, что и кинетика разложения кристаллических веществ (карбонаты и т. д.).

Указанные предположения позволяют использовать для анализа кинетики разложения методы исследования, разработанные для анализа разложения твердого вещества в условиях нагрева с постоянной скоростью.

Термогравиметрический анализ конверсии масел

Экспериментальное исследование разложения масел проводилось при неизотермических условиях термогравиметрическим методом при нагреве со скоростью 1 градус в ми-

нуту от комнатной температуры до 1000 °С с использованием термогравиметрического прибора Thermoscan-2, показанного на рис. 1. Во всех экспериментах в кювету термогравиметрического прибора помещалось 400 мг масла.

В качестве основного анализируемого параметра принята степень термолитиза масел, которая рассчитывается с помощью выражения

$$\alpha_t = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0}, \quad (2)$$

где m_0 и m_t – масса образца в начальный момент времени и в момент времени t соответственно, г.

Для исследования кинетики термоконверсии использовались как новые, так и работавшие масла.

На рис. 2 представлено изменение степени разложения новых масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600.

Как следует из рис. 2, заметное разложение масла МС-8П начинается при температуре порядка 467 К (194 °С), масла ТН-98 при температуре 530 К (257 °С), масла ТН-600 при температуре 497 К (224 °С). Начиная с этой температуры, степень разложения древесины изменяется с ростом температуры практически по линейному закону. После достижения температуры порядка 600 К (для всех трех масел) наблюдается заметное увеличение скорости разложения авиационного масла. При температуре выше 650–700 К скорость термоконверсии авиационного масла значительно снижается. Это проявляется наличием перегиба на кривой α -Т и переходом к более низкому углу линейной зависимости.



Рис. 1. Установка для дифференциально-термического анализа и термогравиметрического анализа Thermoscan-2 (USB, ТГА-модификация)
Fig. 1. Differential thermal analyser and thermogravimetric analyser Thermoscan-2 (USB, TGA modification)

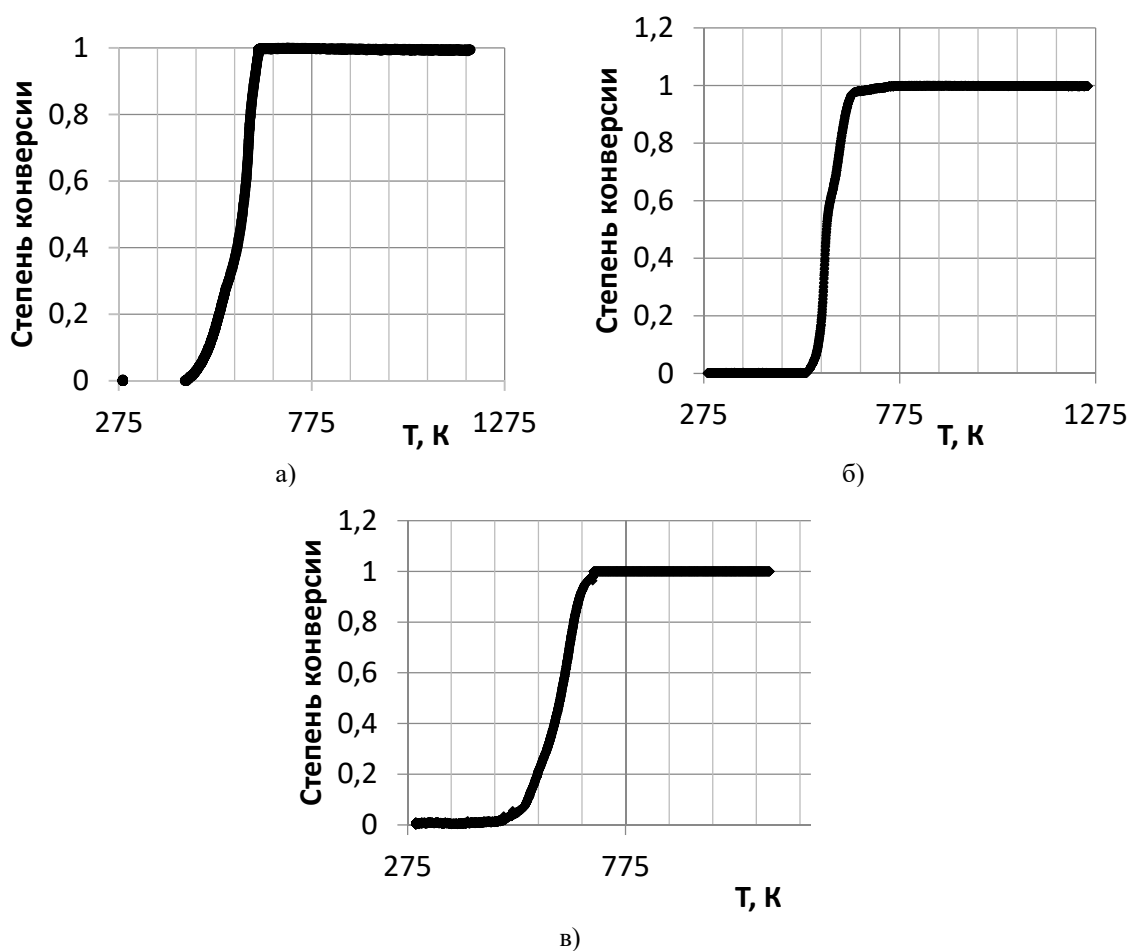


Рис. 2. Зависимость степени конверсии новых масел от температуры: а – МС-8П; б – ТН-98; в – ТН-600
Fig. 2. Conversion degree dependence of new oils MS-8P (a), TN-98 (б), TN-600 (в) on temperature

Существует ряд методов анализа термogrавиметрических данных разложения исследуемых образцов в условиях непрерывного нагрева с постоянной скоростью: метод Киссинджера, Акахиры и Санозе [7, 8], метод Фридмана [9], метод Флинна, Уолла и Озавы [10, 11], метод Коутса и Редферна [12] и метод Криадо [13].

В настоящей работе был использован интегральный метод [14], сущность которого заключается в следующем.

Константа скорости реакции термического разложения определяется по выражению

$$k = \frac{g_i^*(\alpha_m)}{t}, \quad (3)$$

где $g_i^*(\alpha_m)$ – значение интегральной функции, рассчитанное по экспериментальному значению степени разложения; t – время реакции, мин.

В табл. 4 представлены интегральные функции $g(\alpha)$, соответствующие различным механизмам разложения твердого тела [7–19].

В ходе исследований было выявлено, что реакция термического разложения всех рассматриваемых масел (как новых, так и работающих) описывается законом R_2 (механизм реакции ограничивается поверхностью). На рис. 3 представлены графики зависимости логарифма константы скорости новых масел МС-8П (а), ТН-98 (б) и ТН-600 (в), установленные при использовании интегрального метода.

Для случая масла МС-8П выражение для степени конверсии α рассматриваемых масел имеет вид

$$\alpha = 1 - (1 - kt)^2. \quad (4)$$

Таблица 4
Table 4

Интегральные $g(\alpha)$ кинетические функции, соответствующие различным механизмам химических реакций твердого тела

Integral $g(\alpha)$ kinetic functions corresponding to various principles of solid chemical reactions

№	Модель реакции	Обозначение	$g(\alpha)$
1	Степенной закон	P_1	α
2	Степенной закон	$P_{3/2}$	$\alpha^{2/3}$
3	Степенной закон	P_2	$\alpha^{1/2}$
4	Степенной закон	P_3	$\alpha^{1/3}$
5	Степенной закон	P_4	$\alpha^{1/4}$
6	Аврами – Ерофеев	$A_{3/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
7	Аврами – Ерофеев	A_2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
8	Аврами – Ерофеев	A_3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
9	Аврами – Ерофеев	A_4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
10	Проут – Томкин	B_1	$\ln[\alpha \cdot (1 - \alpha)] + e^\alpha$
11	Поверхность	R_2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
12	Объем	R_3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
13	Одномерная диффузия	D_1	α^2
14	Двумерная диффузия	D_2	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
15	Трехмерная диффузия	D_3	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
16	Реакция 1-го порядка	F_1	$-\ln(1 - \alpha)$
17	Реакция 2-го порядка	F_2	$[1 - (1 - \alpha)^{-1}] / (-1)$
18	Реакция 3-го порядка	F_3	$[1 - (1 - \alpha)^{-2}] / (-2)$

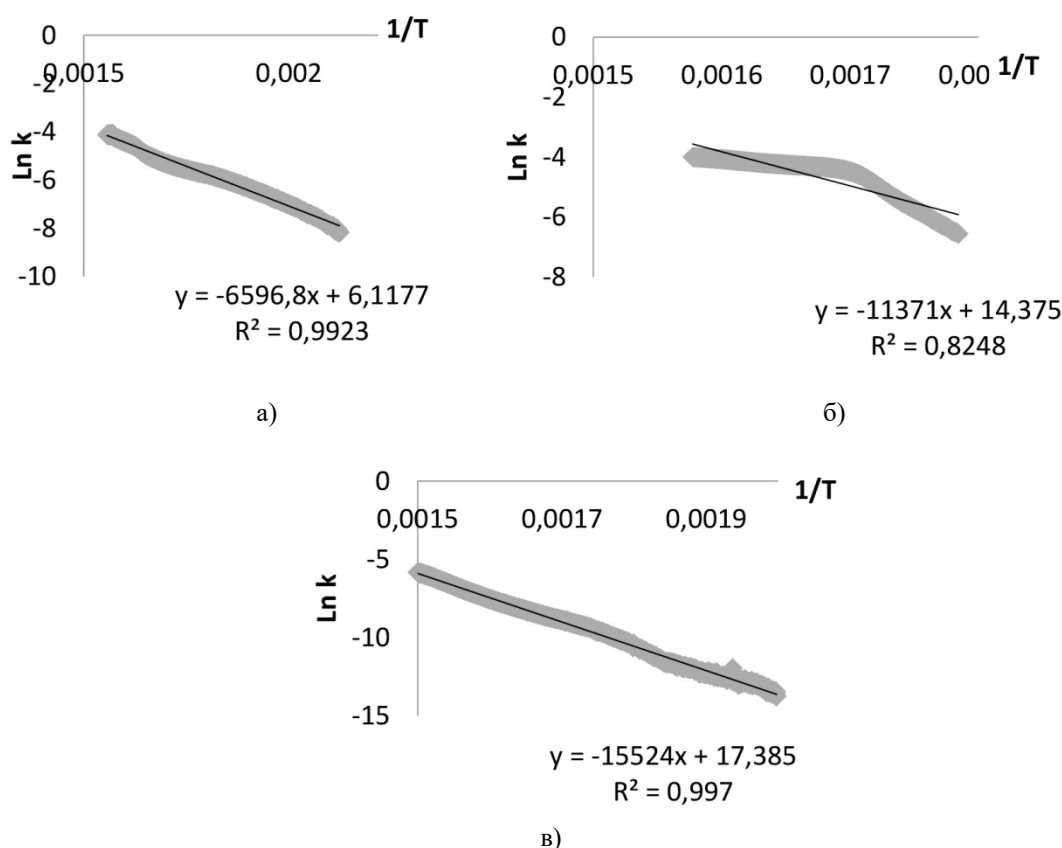


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости новых масел от величины обратной температуры: а – МС-8П; б – ТН-98; в – ТН-600
Fig. 3. Rate constant logarithm dependence of new oils MS-8P (a), TN-98 (б), TN-600 (в) on reciprocal temperature magnitude

Для случая масла ТН-98 выражение для степени конверсии рассматриваемых масел имеет вид

$$\alpha = kt. \tag{5}$$

Для случая масла ТН-600 выражение для степени конверсии рассматриваемых масел имеет вид

$$\alpha = 1 - (1 - \sqrt{kt})^3. \tag{6}$$

В табл. 5 приведены значения энергий активации E и предэкспонент A , соответствующие реакциям термического разложения новых и работавших масел.

Выражения для констант скорости термического разложения масел имеют следующий вид:

Масло МС-8П новое:

$$k = 453,8 \cdot \text{Exp}(-54845,8/RT)$$

Масло МС-8П работавшее:

$$k = 582,9 \cdot \text{Exp}(-58910,3/RT)$$

Масло ТН-98 новое:

$$k = 1749778,9 \cdot \text{Exp}(-94538,5/RT)$$

Масло ТН-98 работавшее:

$$k = 2195301,2 \cdot \text{Exp}(-98369,1/RT)$$

Масло ТН-600 новое:

$$k = 35498465 \cdot \text{Exp}(-129066,5/RT)$$

Масло ТН-600 работавшее:

$$k = 40192010,1 \cdot \text{Exp}(-134138,6/RT)$$

На рис. 4 приведены сравнительные графики изменения степени конверсии новых масел от температуры.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой точности применяемого метода расчета кинетических параметров процесса термического разложения авиаци-

Таблица 5
Table 5

Значения энергий активации E и предэкспонент A , соответствующие реакциям термического разложения новых и работавших масел
Energy values of activation E , pre-exponent A and induction periods t_{ind} , corresponding to thermal decomposition reactions of new and used oils

Масло	новое		работавшее	
	E , кДж/моль	A , мин ⁻¹	E , кДж/моль	A , мин ⁻¹
МС-8П	54,84	453,8	58,91	582,9
ТН-98	95,54	1749778,9	98,37	2195301,2
ТН-600	129,07	35498465	134,14	40192010,1

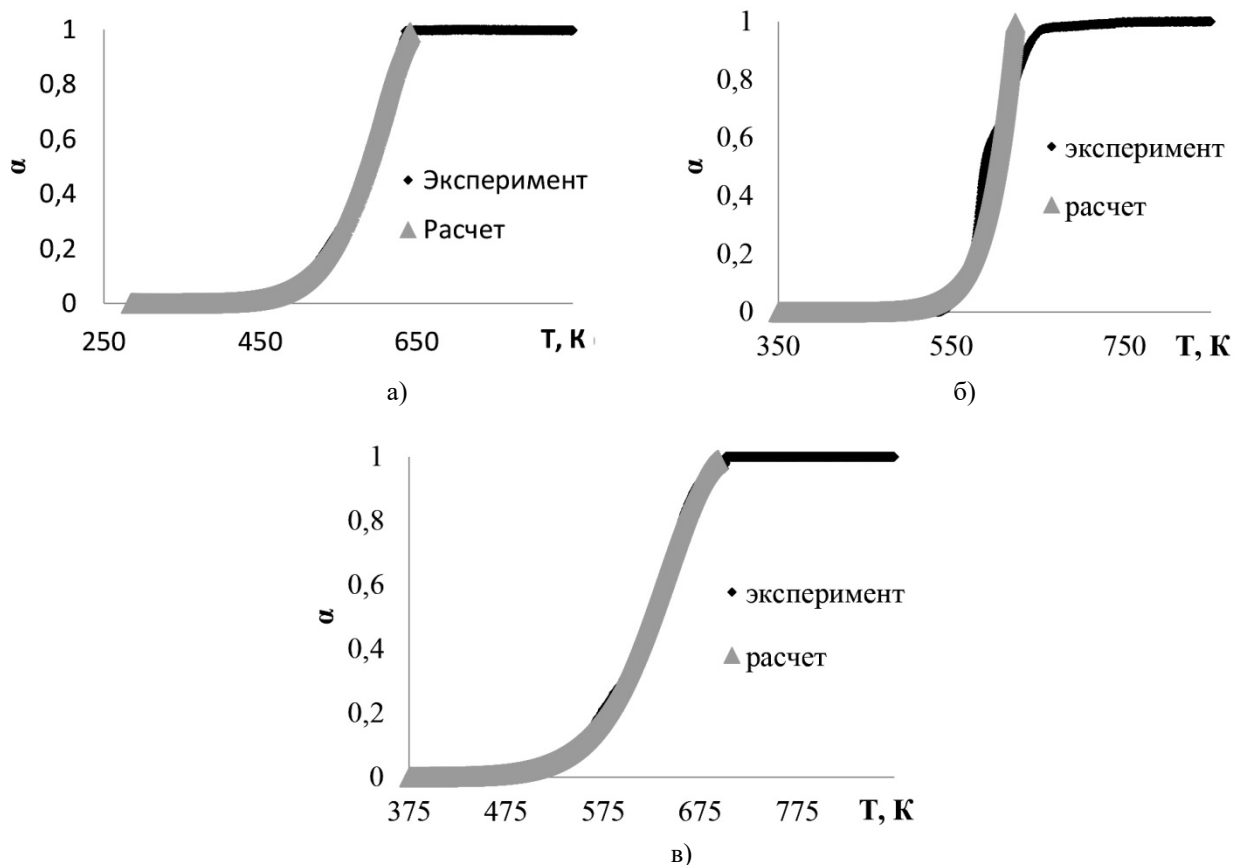


Рис. 4. Зависимость степени конверсии новых масел от температуры: а – МС-8П; б – ТН-98; в – ТН-600
Fig. 4. Conversion degree dependence of new oils MS-8P (a), TN-98 (б), TN-600 (в) on temperature

онных масел и правильности принятых допущений.

Из полученных выражений констант скорости видно, что энергия активации разложения рассматриваемых работавших масел вы-

ше, чем у соответствующих новых образцов в среднем на 4–5 кДж/моль. Это можно объяснить изменением их химического состава в процессе эксплуатации, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

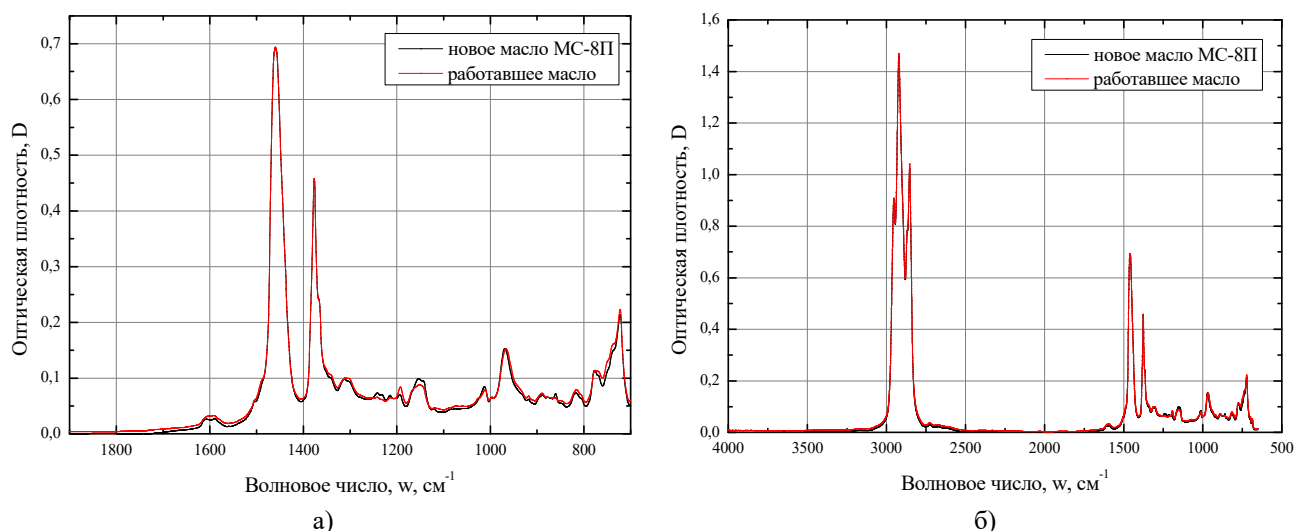


Рис. 5. ИК-спектры нового (черная линия) и работавшего (красная линия) образцов масел МС-8П в интервале волновых чисел: *а* – от 1900 до 650 см^{-1} ; *б* – от 4000 до 700 см^{-1}
Fig. 5. IR spectra of new (black line) and used (red line) MS-8P oils samples in the interval of wave numbers from 1900 to 650 см^{-1} (*а*) and from 4000 to 700 см^{-1} (*б*)

ИК-спектроскопия масел

ИК-спектры исследуемых авиационных масел регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в тонком слое между пластинами из КСl в диапазоне 500–4000 см^{-1} . Анализ ИК-спектров нового и работавшего образцов масла МС-8П показывает низкое содержание ароматических углеводородов, о чем свидетельствует незначительное плечо в области 3100–3000 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям С–Н-связей ароматического кольца (рис. 5, *б*). В то же время в области 3000–2800 см^{-1} наблюдается сильное поглощение, соответствующее колебаниям связей $\nu(\text{C-H})$ в алканах и алкильных фрагментах, составляющих углеводородную основу масла. Это подтверждается деформационными колебаниями в интервале 1470–1430 см^{-1} , внеплоскостными деформационными колебаниями $\delta(\text{C-H})$ в области 1400–1350 см^{-1} и деформационными маятниковыми колебаниями в интервале 740–720 см^{-1} [20, 21]. Поглощение в области 750 см^{-1} может быть связано также с колебанием валентных связей С–S серосодержащих

соединений присадок, добавляемых для повышения смазывающих свойств масел [22]. Наблюдаются также слабые перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 1590 и 1610 см^{-1} , которые отвечают нитрации и окислению углеводородов масла, возможно связанными с внесением некоторого количества присадок. Кроме того, полосы поглощения в интервале 1642–1568 могут быть обусловлены наличием некоторого небольшого количества ароматических углеводородов [20]. Присутствие кислородсодержащих соединений подтверждается наличием слабой полосы поглощения в области 1180–1140 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей С–О в углеводородах масла. Сульфация углеводородов проявляется слабой полосой поглощения с максимумом при 1150 см^{-1} . Наличие на спектре слабой полосы поглощения в интервале 980–920 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям двойных связей в непредельных углеводородах масла [21]. При этом полоса поглощения соответствующих валентных колебаний перекрывается, вероятно, из-за низкой интенсивности с валентными колебаниями связей С–Н в области 3000–2800 см^{-1} (рис. 5).

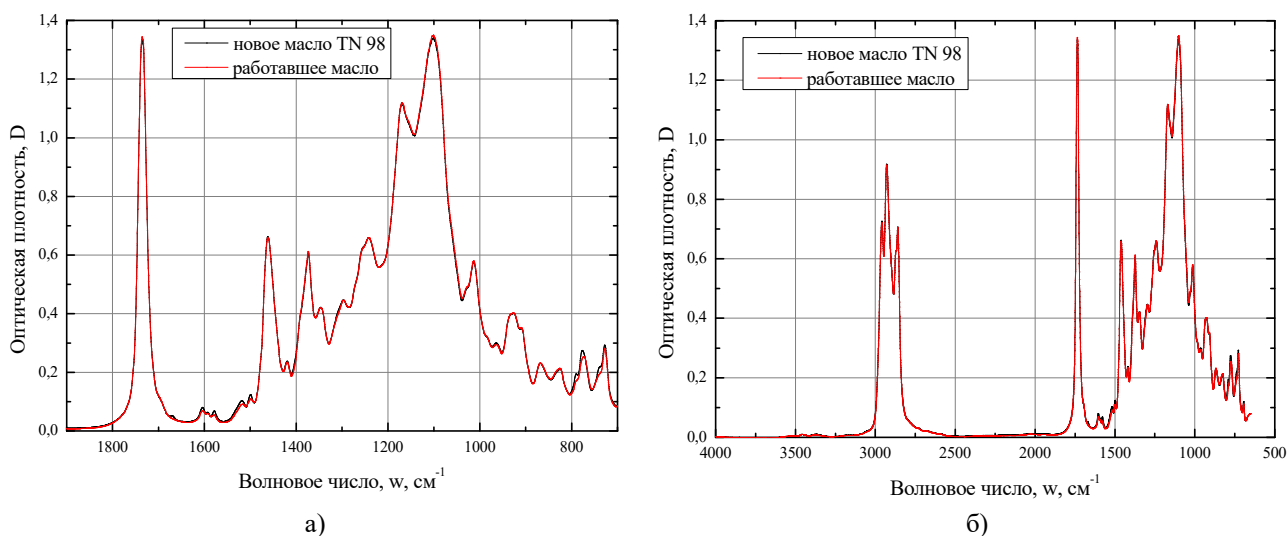


Рис. 6. ИК-спектры нового (черная линия) и работавшего (красная линия) образцов масел ТН-98 в интервале волновых чисел: *a* – от 1900 до 650 см^{-1} ; *б* – от 4000 до 700 см^{-1}
Fig. 6. IR spectra of new (black line) and used (red line) TN-98 oils samples in the interval of wave numbers from 1900 to 650 см^{-1} (a) and from 4000 to 700 см^{-1} (б)

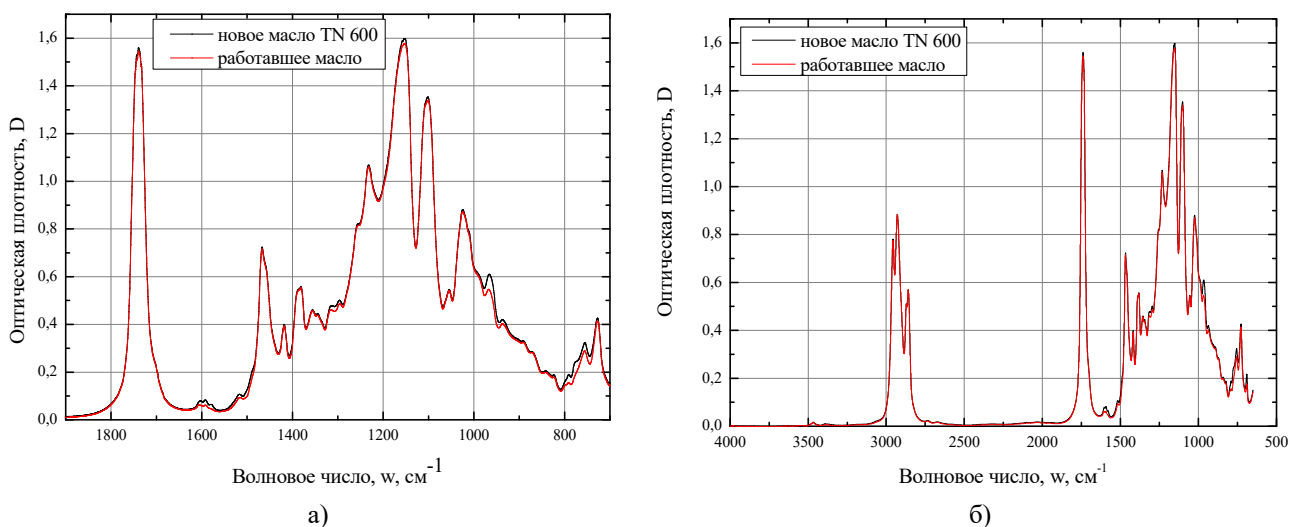


Рис. 7. ИК-спектры нового (черная линия) и работавшего (красная линия) образцов масел ТН-600 в интервале волновых чисел: *a* – от 1900 до 650 см^{-1} ; *б* – от 4000 до 700 см^{-1}
Fig. 7. IR spectra of new (black line) and used (red line) TN-600 oils samples in the interval of wave numbers from 1900 to 650 см^{-1} (a) and from 4000 to 700 см^{-1} (б)

Сравнение спектров нового и работавшего масла свидетельствует о небольших изменениях в интервалах 1590–1610 см^{-1} , 1400–1350 см^{-1} , 1180–1140 см^{-1} , 980–920 см^{-1} , что говорит об изменении углеводородного состава, повышении содержания кислородсодержащих и непредельных соединений, снижающих стабильность масла (рис. 5, *a*, черная и красная линии), что впоследствии мо-

жет привести к образованию твердой фазы продуктов окисления и повышению механических загрязнений в узле трения.

Масла ТН-600 и ТН-98 получены на основе эстеровых (эфирных) масел разного состава, что также хорошо видно на ИК-спектрах (рис. 6–7).

На ИК-спектрах новых и работавших образцов масел ТН-98 и ТН-600 наблюдается

сильная полоса поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связей $\nu(\text{C--H})$ в алканах и алкильных фрагментах, которые являются основой масла. Это подтверждается деформационными колебаниями в интервале $1470\text{--}1430\text{ см}^{-1}$, внеплоскостными деформационными колебаниями $\delta(\text{C--H})$ в области $1400\text{--}1320\text{ см}^{-1}$ и деформационными маятниковыми колебаниями в интервале $780\text{--}720\text{ см}^{-1}$ [20, 21]. Наблюдаются также слабые перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 1580 и 1610 см^{-1} , которые отвечают нитрации и окислению углеводородов масла, возможно связанных с внесением некоторого количества присадок, также как и для образца масла МС-8П.

Наличие на спектре слабой полосы поглощения в интервале $950\text{--}900\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям двойных связей в непредельных углеводородах масла [21, 22]. При этом полоса поглощения соответствующих валентных колебаний перекрывается, скорее всего, с валентными колебаниями связей C--H в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (рис. 2–3).

Наблюдается также интенсивная полоса поглощения в области $1780\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связей в группе C=O в сложных эфирах. Наличие эфирной составляющей масла подтверждается также колебаниями связей C--O--C в области $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ [21, 22].

Пики при 870 и 830 см^{-1} соответствуют, скорее всего, деформационным колебаниям связей в кремнийсодержащих углеводородных фрагментах, соответствующие валентные колебания должны наблюдаться в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и перекрываются, вероятно, с колебаниями связей C--O--C [21]. Низкая интенсивность рассматриваемых полос поглощения обусловлена незначительным содержанием кремнийорганических соединений, используемых в качестве присадок.

Из рис. 5–7 видно, что различие в составах новых и работавших масел имеется, хотя и незначительное. Малое отличие состава масел объясняется тем, что, хотя рабочие тем-

пературы в узле трения составляют $110\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, при остановке двигателя температура масла повышается до $160\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$, что сопровождается его перегревом, в результате чего начинаются деструктивные процессы в масле, приводящие к изменению состава. Несмотря на это, даже температуры $170\text{ }^\circ\text{C}$ недостаточно, чтобы привести к заметной конверсии масел (рис. 4). В то же время известно, что в тонких слоях пленки, стекающей по нагретым стенкам корпусных деталей подшипниковых узлов двигателей, температуры значительно более высокие. При этом очевидно, что превышение температурных режимов на $50\text{ }^\circ\text{C}$ повысит скорость термokonверсии примерно на два порядка (табл. 6).

Заключение

В настоящей работе проанализированы результаты исследований новых и работавших образцов авиационных масел (МС-8П, ТН-98, ТН-600) с использованием методов ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрологии и термогравиметрии. Исследования термoлиза масел показали характер их разложения под действием термических нагрузок. Полученные результаты позволили определить механизм и макрокинетические параметры (константа скорости, предэкспонента и энергия активации) новых и работающих масел. Полученные выражения константы скорости и механизма конверсии позволят достаточно точно определять скорость термического разложения авиационных масел при различной температуре их эксплуатации.

Проведенные исследования свойств авиационных масел, применяемых в настоящее время для технической эксплуатации воздушных судов в авиационных организациях Республики Беларусь, показали, что термические нагрузки оказывают негативное влияние на их состав. Хотя рассматриваемые масла обладают термической стабильностью в широком температурном интервале, на различных этапах эксплуатации они подвергаются перегревам, приводящим к количественному

изменению углеводородного состава, что может привести к значительному снижению смазывающих свойств, образованию и накоплению механических загрязнений в узле трения, образованию дефектов и разрушению элементов узла трения.

Полученные результаты могут быть полезны при моделировании работы авиационных двигателей и прогнозировании изменений показателей качества масел в условиях их эксплуатации.

Список литературы

1. **Авиация: Энциклопедия** / Под ред. Г.П. Свищева. М.: Большая российская энциклопедия, 1994. 736 с.
2. **Коняев Е.А., Немчиков М.Л.** Химмотология авиационных масел и гидравлических жидкостей. М.: МГТУ ГА, 2008. 81 с.
3. **Новиков Д.К., Факлеев С.В.** Опоры и уплотнения авиационных двигателей и энергетических установок: учеб. пособие [Электронный ресурс] // Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. 122 с. URL: <http://repo.ssau.ru/handle/Uchebnye-posobiya/Opory-i-uplotneniya-aviacionnyh-dvigateli-i-energeticheskikh-ustanovok-Elektronnyirekurs-elektron-ucheb-posobie-55052> (дата обращения: 11.01.2023).
4. **Данилов В.Ф., Литвиненко А.Н.** Масла, смазки и специальные жидкости. Елабуга: Изд-во филиала К(П)ФУ, 2013. 216 с.
5. **Трянов А.Е., Гришанов О.А., Виноградов А.С.** О тепловой защите масляных полостей опор создаваемых ГТД // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королева. 2009. № 3-1 (19). С. 318–328.
6. **Тарасов М.И., Кича Г.П.** Кинетика старения моторного масла в судовых дизелях при непрерывном и периодическом его доливе для компенсации угара // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Морская техника и технология. 2023. № 1. С. 7–14. DOI: 10.24143/2073-1574-2023-1-7-14
7. **Kissinger H.E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29, no. 11. Pp. 1702–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045
8. **Akahira T., Sunose T.T.** Joint Convention of Four Electrical Institutes // Research Report. Chiba Institute of Technology. 1971. Vol. 16. Pp. 22–31.
9. **Friedman H.** Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic [Электронный ресурс] // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 1964. Vol. 6, iss. 1. Pp. 183–195. DOI: 10.1002/polc.5070060121 (дата обращения: 11.01.2023).
10. **Flynn J.H., Wall L.A.** A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data // Polymer Letters. 1966. Vol. 4. Pp. 323–328. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504
11. **Ozava T.** A new method of analyzing thermogravimetric data // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1965. Vol. 38, no. 11. Pp. 1881–1886. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881
12. **Coats A.W., Redfern J.P.** Kinetics parameters from thermogravimetric data // Nature. 1964. Vol. 201. Pp. 68–69. DOI: 10.1038/201068a0
13. **Criado J.V.** Kinetic analysis of DTA data from master curves // Thermochimica Acta. 1978. Vol. 24, no. 1. Pp. 186–189.
14. **Malko M.V.** An innovative method of thermogravimetric data analysis / M.V. Malko, S.V. Vasilevich, A.V. Mitrofanov, V.E. Mizonov // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 3. С. 24–32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348
15. **Vyazovkin S., Wight Ch.A.** Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // Thermochimica Acta. 1999. Vol. 340–341. Pp. 53–68. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1
16. **Han Yu.** Theoretical study of thermal analysis kinetics. A thesis Doctoral Dissertation. USA: Lexington. Kentuki, 2014. 91 p.
17. **Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abbasi M.H.** Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2008. Vol. 18, iss. 1. Pp. 217–221. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60039-4

18. **Козлов А.Н.** Кинетический анализ термохимической конверсии твердых топлив / А.Н. Козлов, Д.А. Свищев, Г.И. Худякова, А.Ф. Рыжков // *Химия твердого топлива*. 2017. № 4. С. 12–21. DOI: 10.7868/S0023117717040028

19. **Braun R.L.** Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis / R.L. Braun, A.K. Burnham, J.G. Reynolds, J.E. Clarkson // *Energy Fuels*. 1991. Vol. 5, no. 1. Pp. 192–204. DOI: 10.1021/ef00025a033

20. **Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.** ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов // *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.

21. **Тарасевич Б.Н.** ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.

22. **Выхованец Е.П., Мосталыгина Л.В., Русаков Ю.С.** Исследование эксплуатационных жидкостей автомобиля методом ИК-спектроскопии // *Вестник Курганского государственного университета*. Серия: Технические науки. 2013. № 29. С. 65–68.

References

1. **Svishchev, G.P. (Ed.)**. (1994). *Aviation: Encyclopedia*. Moscow: Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya, 736 p. (in Russian)

2. **Konyaev, E.A., Nemchikov, M.L.** (2008). *Chemotology of aviation oils and hydraulic fluids*. Moscow: MGTU GA, 81 p. (in Russian)

3. **Novikov, D.K., Fakleev, S.V.** (2011). *Supports and seals for aircraft engines and power plants: Tutorial*. Samara: Izdatelstvo Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta im. S.P. Koroleva, 122 p. Available at: <http://repo.ssau.ru/handle/Uchebnye-posobiya/Opory-i-uplotneniya-aviacionnyh-dvigateli-i-energeticheskikh-ustanovok-Elektronnyi-resurs-elektron-ucheb-posobie-55052> (accessed: 11.01.2023). (in Russian)

4. **Danilov, V.F., Litvinenko, A.N.** (2013). *Oils, lubricants and special fluids*. Ela-

buga: Izdatelstvo filiala K(P)FU, 216 p. (in Russian)

5. **Tryanov, A.E., Grishanov, O.A., Vinogradov, A.S.** (2009). On the thermal protection of the oil cavities for designing gas turbine engines. *Vestnik Samarskogo aerogosudarstvennogo kosmicheskogo universiteta im. akademika S.P. Koroleva*, no. 3-1 (19), pp. 318–328. (in Russian)

6. **Tarasov, M.I., Kicha, G.P.** (2023). Kinetics of motor oil aging in marine diesel engines under continuous and periodic refill to compensate loss. *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Marine Engineering and Technologies*, no. 1, pp. 7–14. DOI: 10.24143/2073-1574-2023-1-7-14 (in Russian)

7. **Kissinger, H.E.** (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045

8. **Akahira, T., Sunose, T.T.** (1971). Joint convention of four electrical institutes. *Research Report*, Chiba Institute of Technology, vol. 16, pp. 22–31.

9. **Friedman, H.** (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 6, issue 1, pp. 183–195. DOI: 10.1002/polc.5070060121 (accessed: 11.01.2023).

10. **Flynn, J.H., Wall, L.A.** (1966). A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Letters*, vol. 4, pp. 323–328. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504

11. **Ozava, T.** (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881

12. **Coats, A.W., Redfern, J.P.** (1964). Kinetics parameters from thermogravimetric data. *Nature*, vol. 201, pp. 68–69. DOI: 10.1038/201068a0

13. **Criado, J.V.** (1978). Kinetic analysis of DTA data from master curves. *Thermochimica Acta*, vol. 24, no. 1, pp. 186–189.

14. **Malko, M.V., Vasilevich, S.V., Mitrofanov, A.V., Mizonov, V.E.** (2021). An inno-

vate method of thermogravimetric data analysis. *ChemChemTech*, vol. 64, no. 3, pp. 24–32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348

15. Vyazovkin, S., Wight, Ch.A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, vol. 340–341, pp. 53–68. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1

16. Han, Yu. (2014). Theoretical study of thermal analysis kinetics. A thesis Doctoral Dissertation. Lexington, Kentuki, USA, 91 p.

17. Ebrahimi-Kahrizangi, R., Abbasi, M.H. (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, issue 1, pp. 217–221. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60039-4

18. Kozlov, A.N., Svishchev, D.A., Khudyakova, G.I., Ryzhkov, A.F. (2017). A kinetic analysis of the thermochemical conversion of solid fuels (a review). *Solid Fuel Chemistry*,

vol. 51, no. 4, pp. 205–213. DOI: 10.3103/S0361521917040061 (in Russian)

19. Braun, R.L., Burnham, A.K., Reynolds, J.G., Clarkson, J.E. (1991). Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. *Energy Fuels*, vol. 5, no. 1, pp. 192–204. DOI: 10.1021/ef00025a033

20. Ivanova, L.V., Safieva, R.Z., Koshchelev, V.N. (2008). IR spectrometry in the analysis of oil and oil products. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, vol. 13, no. 4, pp. 869–874. (in Russian)

21. Tarasevich, B.N. (2012). IR spectra of the main classes of organic compounds: reference materials. Moscow: MGU imeni M.V. Lomonosova, 55 p. (in Russian)

22. Vykhovanets, E.P., Mostalygina, L.V., Rusakov, Yu.S. (2013). Study fluids car IR spectroscopy. *Vestnik Kurganskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Tekhnicheskiye Nauki*, no. 29, pp. 65–68. (in Russian)

Сведения об авторах

Шапорова Елена Анатольевна, кандидат химических наук, заведующая аспирантурой учреждения образования «Белорусская государственная академия авиации», elena.telushenko@gmail.com.

Василевич Сергей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-технического отдела учреждения образования «Белорусская государственная академия авиации», svasilevich@yandex.by.

Стойко Сергей Олегович, научный сотрудник научно-технического отдела учреждения образования «Белорусская государственная академия авиации», sergey_14_95@mail.ru.

Щур Вероника Владимировна, научный сотрудник государственного научного учреждения «Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси», shchur931@gmail.com.

Information about the authors

Elena A. Shaporova, Candidate of Chemical Sciences, the Head of the Postgraduate Study Department, Educational Institution "Belarusian State Aviation Academy", elena.telushenko@gmail.com.

Sergey V. Vasilevich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher of the Scientific and Technical Department, Educational Institution "Belarusian State Aviation Academy", svasilevich@yandex.by.

Sergey O. Stoiko, Researcher of the Scientific and Technical Department, Educational Institution "Belarusian State Aviation Academy", sergey_14_95@mail.ru.

Veronika V. Shchur, Researcher of the State Scientific Institution "Institute of Bioorganic Chemistry of the Belarusian National Academy of Sciences", shchur931@gmail.com.

Поступила в редакцию	10.03.2023	Received	10.03.2023
Одобрена после рецензирования	24.04.2023	Approved after reviewing	24.04.2023
Принята в печать	21.09.2023	Accepted for publication	21.09.2023