

Разработка полиметакрилатного загустителя для низкозастывающего трансмиссионного масла

Development of polymethacrylate thickener for low pour point transmission oil

Е.А. БОЛЬШАКОВА¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, А.А. МОЙКИН^{1,3}, А.С. МЕДЖИБОВСКИЙ³,
О.Р. ОЖОГИНА¹, А.В. ШИШУЛИНА¹, Л.Г. ЛАЗАРЕВА¹

E.A. BOLSHAKOVA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, A.A. MOYKIN^{1,3}, A.S. MEDZHIBOVSKIY³,
O.R. OZHOGINA¹, A.V. SHISHULINA¹, L.G. LAZAREVA¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия

² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»,
Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

³ ООО НПП «Квалитет», г. Люберцы Московской области, Россия

¹ R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

² JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region, Russia

³ Qualitet Group, Lyubertsy, Moscow Region, Russia

shirshin@nicp.ru

Определено влияние молекулярной массы и состава полиалкил(мет)акрилатных загустителей на свойства нефтяного сверхнизкозастывающего нафтенного базового масла марки NS-3 (компания Nynas, Швеция). С использованием стандартных экспериментальных методик показано, что хорошими комплексами загущающих свойств и высокой стойкостью к механодеструкции (которые не уступают показателям применяемой зарубежной присадки Viscoplex 0-220) обладают сополимеры высших алкилметакрилатов с алкильными группами C12–C15, содержащие 5–15% звеньев метилметакрилата или бутилметакрилата и имеющие среднечисловую молекулярную массу $M_n = 18000–20000$. Полученные результаты позволили разработать загущающую присадку K-64-03 для низкозастывающего трансмиссионного масла, которое может эксплуатироваться в высоконагруженной технике в зимних условиях Крайнего Севера. Присадка K-64-03 проявляет требуемые загущающие свойства при повышенных и отрицательных температурах, не ухудшает сверхнизкую температуру застывания базового масла (ниже минус 70°C) и имеет высокую стойкость к механодеструкции.

Ключевые слова: трансмиссионное масло, высоконагруженная техника, арктические условия, модификаторы вязкости, полиалкилметакрилаты, стойкость к деструкции, низкотемпературные свойства

The influence of the molecular weight and composition of polyalkyl (meth) acrylate thickeners on the properties NS-3 ultralow pour point naphthenic base oil (Nynas, Sweden) was determined. Using standard experimental techniques, it has been shown that copolymers of higher alkyl methacrylates with C12–C15 alkyl groups, containing 5–15% methyl methacrylate or butyl methacrylate units and having an average molecular weight $M_n = 18000–20000$, have good thickening properties and high resistance to mechanical destruction (which are not inferior to the indicators of the used foreign additive Viscoplex 0-220). The results made it possible to develop a thickening additive K-64-03 for low pour point transmission oil, which can be used in highly loaded machinery in the winter conditions of the Far North. Additive K-64-03 exhibits the required thickening properties at elevated and negative temperatures, does not worsen the ultra-low pour point of the base oil (below minus 70°C) and has a high resistance to mechanical destruction.

Keywords: transmission oil, highly loaded machinery, arctic conditions, viscosity modifiers, polyalkyl methacrylates, degradation resistance, low temperature properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-45-47

Введение

Основной функцией смазочных масел является снижение трения и износа элементов механизма за счет создания на их рабочих поверхностях устойчивой смазочной пленки, которая фактически заменяет внешнее трение твердых тел на внутреннее трение слоев жидкости [1]. При этом масла должны быть стабильны в процессе эксплуатации (сохранять нужный набор характеристик), иметь хорошую совместимость с уплотняющими материалами, невысокую склонность к пенообразованию и низкую гигроскопичность. Конкретный набор требований к товарным маслам зависит от условий эксплуатации объектов применения и других факторов (экономических, экологических и т.д.), соответственно, их состав и характеристики могут существенно различаться. В частности, одной из важных задач, стоящих перед Россией, является более активное освоение северных территорий. Это требует создания смазочных

материалов с соответствующими свойствами, обеспечивающими надежную и эффективную эксплуатацию техники, в том числе в очень суровых зимних условиях.

Для улучшения температурного градиента вязкости нефтяных масел в них вводятся загущающие (вязкостные) полимерные присадки (добавки), их называют также модификаторами вязкости масел [2, 3]. Действие таких присадок связано со способностью макромолекул образовывать клубки малого объема при низких температурах и «разворачивать» эти клубки, занимать в масле гораздо больший суммарный объем при высоких температурах эксплуатации машин и механизмов. Для высоконагруженных трансмиссионных всепогодных масел, применяемых в условиях сверхнизких зимних температур Крайнего Севера, набор ключевых характеристик включает оптимальную низкотемпературную и высокотемпературную вязкость, очень низкую температуру застывания и

высокую стойкость к механодеструкции (что важно для увеличения времени эксплуатации масел без замены). Поэтому введение загущающих присадок не должно приводить к повышению температуры застывания легких (низкозастывающих) базовых масел, применяемых в качестве основы для получения трансмиссионных масел такого типа.

Присадки для масел на основе высших полиалкилметакрилатов (ПМА) широко применяются для регулирования вязкости и снижения (депрессии) температуры застывания нефтяных масел, эксплуатируемых при низких температурах [2, 6, 7]. По сравнению с полимерными загустителями других типов такие присадки обеспечивают маслам лучшую низкотемпературную реологию, хорошую термическую и химическую стабильность. ПМА-присадки хорошо растворимы в минеральных и синтетических маслах, что обуславливает возможность их использования в автомобильных моторных маслах, трансмиссионных маслах, в гидравлических жидкостях и индустриальных маслах. Благодаря указанным преимуществам в некоторых из перечисленных областей применения ПМА-присадки доминируют на рынке или даже являются безальтернативными (например, в качестве депрессоров для всесезонных масел или загустителей для гидравлических жидкостей). Существенным недостатком ПМА-присадок является их относительно низкая стойкость к разрушению при механических нагрузках [7, 8]. Обычно более высокомолекулярные макромолекулы ПМА вносят больший вклад в увеличение индекса вязкости масел, но такие полимеры в большей степени подвержены механодеструкции в сравнении с низкомолекулярными полимерами [2]. Поэтому для определенного типа масла необходима оптимизация молекулярно-массовых и других характеристик ПМА-загустителей.

Выпускаемые в настоящее время российские промышленные ПМА-загустители не обладают требуемым набором свойств для их применения в высоконагруженных трансмиссионных маслах с низкотемпературными свойствами, необходимыми для эксплуатации в зимних условиях Крайнего Севера. Целью данной работы была разработка новой эффективной загущающей присадки для данного типа масел.

Экспериментальная часть

В качестве основы для получения трансмиссионного масла было использовано низковязкое и низкозастывающее нафтенное базовое масло марки NS-3 (компания Nynas, Швеция), имеющее температуру застывания минус 70°C, кинематическую вязкость 2,93 сСт (при 40°C) и 1,09 сСт (при 100°C). Для синтеза присадок использовались промышленные метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат (БМА), а высшие алкилметакрилаты с алкильной группой, содержащей 12–15 атомов углерода (АМА12–15), были синтезированы этерификацией метакриловой кислоты высшими жирными спиртами при катализе серной кислотой по стандартной методике [9]. Полимерные присадки для масел синтезировали методом радикальной полимеризации. Для этого исходную смесь мономеров продували азотом в течение 30 минут для удаления растворенного кислорода. (Со)полимеризацию высших и низших алкилметакрилатов проводили в нефтяном индустриальном масле И-20А при исходной суммарной концентрации мономеров 70–75% мас. и температуре 90–95°C. В качестве инициатора использовали азобисобутиронитрил в количестве 0,75% от массы исходных мономеров, ввод инициатора осуществляли порциями с промежутками 1–2 ч. Для регулирования молекулярной массы применяли агент передачи цепи – лаурилмеркаптан. После окончания загрузки инициатора смесь выдерживали при температуре полимеризации еще в течение 1–3 часов.

Содержание непрореагировавших мономеров в реакционных смесях находили методом газовой хроматографии. Для анализа использовали прибор «Хромос GX-1000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VertiBond-1701 (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм). Массовую долю активного полимерного вещества в присадке (АВ) определяли путем осаждения полимера из масляного раствора ацетоном с дальнейшим высушиванием полимера до постоянной массы. Определение кинематических вязкостей присадок при 50, 100 и минус 50°C (v_{50} , v_{100} и v_{-50} соответственно) проводили с использованием вискозиметра типа ВПЖ-2 в соответствии с ГОСТ 33-2000. Молекулярно-мас-

совые характеристики полимеров оценивали методом геле-проникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖХ-301» с УФ-детектором и колонками Phenogel 10E4A, 10E6A фирмы Phenomenex. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, для расчета молекулярной массы применяли калибровку по полистирольным стандартам. Определение кинематической вязкости загущенного масла также проводили в соответствии с ГОСТ 33-2000. Исследование воздействия ультразвука на загущенные масла проводили с применением ультразвукового генератора ИЛ100-6/1 (потребляемая мощность – 315 Вт, рабочая частота – 23 кГц). При оценке влияния ультразвука на кинематическую вязкость загущенного масла время обработки составляло 50 минут. Показатель стойкости к механодеструкции (СМД) загущенных полимерами масел определяли как степень снижения вязкости загущенного масла после воздействия на него ультразвука по формуле (1):

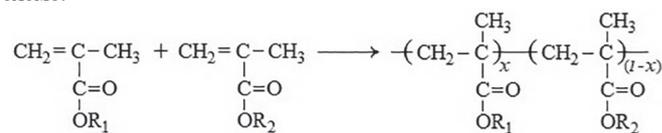
$$\text{СМД} = \frac{v_{50}^1 - v_{50}^2}{v_{50}^1} \times 100\% \quad (1)$$

где v_{50}^1 – значения кинематической вязкости загущенного масла при 50°C до обработки ультразвуком, сСт; v_{50}^2 – значения кинематической вязкости загущенного масла при 50°C после обработки ультразвуком, сСт.

Обсуждение результатов

Депрессорные свойства проявляют ПМА-присадки, содержащие преимущественно 12 и более атомов углерода в алкильных группах, но загущающие свойства ухудшаются для алкильных групп более C15 [2, 6, 7]. Кроме того, введение в состав высших полиалкил(мет)акрилатов ограниченного количества звеньев низших алкилметакрилатов позволяет улучшить низкотемпературные характеристики загущаемых нефтяных масел [9]. Предварительные эксперименты показали, что для сохранения достаточно высокой растворимости (не менее 50% мас.) в используемом базовом масле марки NS-3 при отрицательных температурах полимеры АМА12–15 могут содержать ограниченную долю звеньев ММА или БМА (до 25% для полимеров со значениями M_n 20000–50000).

Исходя из этого, в качестве исследуемых модификаторов вязкости были выбраны сополимеры высших алкилметакрилатов с алкильными группами C12–C15, содержащие до 20% ММА или БМА. Готовая присадка представляет собой раствор полимера в масле, который был синтезирован растворной сополимеризацией алкилметакрилатов АМА 12–15 с ММА или БМА по следующей схеме:



где $R_1 = C_{12}H_{25} - C_{15}H_{31}$, $R_2 = CH_3$ (ММА); C_4H_9 (БМА), x – мольная доля звеньев АМА12–15.

Стойкость к механодеструкции является важным показателем для загущающих присадок для масел, работающих в высоконагруженных механизмах. Поэтому, наряду с загущающей способностью при разных температурах и влиянием на температуры застывания масел, необходима оценка стойкости полимеров к механическим воздействиям. В общем случае хорошо известно, что стойкость к деструкции для полимеров одного состава сильно зависит также от их молекулярной массы [10], но введение звеньев другого строения может влиять на такую зависимость. Поэтому в первой серии экспериментов при введении инициатора в виде 4 порций и загрузке разных количеств регулятора роста цепи были с высоким выходом (конверсия мономеров 95–98%) получены полимеры разного состава, имеющие различную молекулярную массу (значения M_n составили 17000–43000, значения M_w – 32000–160000) и низкие коэффициенты полидисперсности P (1,55–1,84).

На рис. 1 представлена полученная зависимость показателя СМД от молекулярной массы для синтезированных гомо- и сополимеров АМА12–15. Из нее следует, что молекулярные массы и показатель СМД связаны линейной зависимостью, независимой от введения в макромолекулы 5–20% мол. звеньев ММА или БМА.

Соответственно, в маслах для трансмиссионных механизмов, где наблюдаются непрерывные высокие механические нагрузки,

для обеспечения требования незначительного снижения вязкости в ходе эксплуатации необходимо использование низкомолекулярных полимерных загустителей (среднечисловая молекулярная масса менее 30000). Действительно, анализы показали, что применяемый зарубежный поли(мет)акриловый загуститель для трансмиссионных масел марки Viscoplex 0-220 имеет значение $M_n = 21200$.

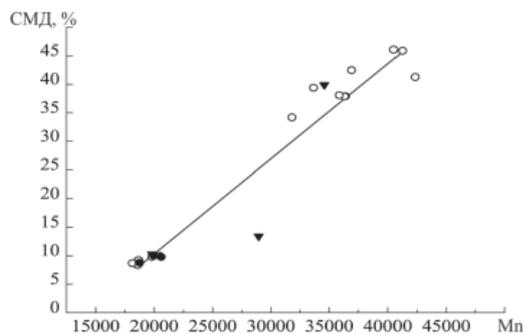


Рис. 1. Зависимость показателя СМД масла NS-3, загущенного до кинематической вязкости 10 сСт, от молекулярной массы полимерных загустителей: АМА12-15 (▼), АМА12-15 – ММА (○), АМА12-15 – БМА (●).

Далее была проведена оценка основных свойств ПМА-присадок с низкой молекулярной массой и повышенной стойкостью к механодеструкции в качестве загустителей для масла марки NS-3 (табл. 1). Требуемые для повышения стойкости к механодеструкции низкие значения молекулярной массы (M_n менее 30000) достигались за счет повышенных концентраций регулятора молекулярной массы (ЛМК) при проведении радикальной полимеризации. Для таких низкомолекулярных полимеров растворимость в базовом масле улучшалась (по сравнению с более высокомолекулярными образцами), и содержание полимеров в присадках было повышено до 68–75% мас.

Таблица 1. Результаты анализа синтезированных сополимеров АМА12-15 и зарубежной присадки Viscoplex 0-220.

№	Сомономер (% мол.)	K, %	M_n	P	AB, % мас.	v_{50} , сСт	v_{100} , сСт
1	–	97,3	28960	1,55	68,3	4208	550
2	–	95,3	19820	1,74	72,4	4396	537
3	ММА (5)	97,0	18600	1,77	75,0	6458	638
4	ММА (15)	95,1	18150	1,76	70,9	6855	770
5	ММА (15)	96,0	19800	1,84	69,0	5297	515
6	ММА (20)	95,4	20470	1,82	71,0	–	–
7	БМА (15)	95,1	18750	1,71	70,3	4657	521
8	БМА (15)	96,6	19950	1,78	71,9	6160	649
9	БМА (20)	96,4	20600	1,84	71,2	7370	729
10	Viscoplex 0-220	–	21200	1,72	74,0	6625	612

Полученные образцы присадок и зарубежный аналог – присадка Viscoplex 0-220 (в качестве объекта сравнения) – были использованы для загущения масла NS-3 до заданного уровня кинематической вязкости (10,0±0,3 сСт при температуре 50°C). Характеристики масла, загущенного синтезированными образцами присадок, представлены в табл.2. Данные по температурам застывания загущенных масел в этой таблице не указаны, поскольку во всех случаях масла не застывали при температуре минус 70°C, что удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Таблица 2. Характеристики образцов масла NS-3, загущенных полученными присадками.

№	Сомономер (% мол.)	C, % мас.*	v_{50}^1 , сСт	v_{50}^2 , сСт	v_{-50} , сСт	СМД, %
1	–	11,9	10,0	8,7	1643	13,4
2	–	13,4	9,9	8,8	–	10,3
3	ММА (5)	13,8	10,0	9,1	1006	8,4
4	ММА (15)	13,3	10,0	9,1	1385	8,7
5	ММА (15)	12,9	9,9	8,9	1357	9,8
6	ММА (20)	12,8	10,1	9,1	1345	10,0
7	БМА (15)	13,6	10,1	9,2	1083	8,8
8	БМА (15)	13,1	10,0	8,9	1758	10,1
9	БМА (20)	13,0	10,3	9,3	1440	9,8
10	Viscoplex 0-220	13,1	10,0	9,1	1730	9,5

* C – концентрация полимера в масле NS-3, % мас.

Исследования показали, что для образцов полимеров с молекулярной массой менее 30000 заданная степень загущения масел достигается при концентрации 11,9–13,8%. Однако для полимеров с молекулярной массой выше 21000 показатель СМД составлял

более 10%. Поэтому, с учетом результатов испытаний присадки Viscoplex 0-220 (у которой показатель СМД составляет 9,5%), в качестве стойких к механодеструкции загустителей были отобраны полимеры с молекулярной массой менее 21000 (несмотря на их более низкую загущающую способность). Кроме значений СМД, в качестве других ключевых критериев были выбраны низкая вязкость масла при температуре минус 50°C, а также более низкая концентрация полимера, требуемая для загущения масла до заданной вязкости при температуре плюс 50°C (это фактор важен по экономическим соображениям).

Данные, полученные для образцов полимеров №3–9 (табл. 2), показывают, что хорошими комплексами свойств (лучшими по сравнению с присадкой Viscoplex 0-220) обладают сополимеры, содержащие 5–15% звеньев ММА или БМА и имеющие молекулярную массу $M_n = 18000–20000$. Введение в полимеры АМА12–15 звеньев низших алкилметакрилатов (ММА или БМА) приводит к значительному (до 40%) снижению низкотемпературной вязкости масел, при этом мало влияя на высокотемпературную загущающую способность и стойкость к механодеструкции.

Таким образом, выявлено, что введение в модификаторы вязкости на основе полимеров АМА12–15 от 5 до 20% звеньев низших алкилметакрилатов (ММА или БМА) способствует значительному снижению низкотемпературной вязкости низкозастывающих трансмиссионных масел, предназначенных для эксплуатации в условиях Крайнего Севера. При этом введение звеньев низкомолекулярных эфиров не ухудшает высокотемпературные загущающие свойства присадок и обеспечивает заданные температуры застывания загущенных масел (не выше минус 70°C), а оптимизация молекулярной массы полимеров позволяет достичь высокой стойкости к механодеструкции. Введение звеньев низших алкилметакрилатов в состав сополимерных загущающих присадок является экономически выгодным, поскольку ММА и БМА являются более дешевым мономерным сырьем по сравнению с АМА12–15. Полученные положительные результаты испытаний позволили разработать отечественную загущающую присадку К-64-03 для низкозастывающего трансмиссионного масла, которое может эксплуатироваться в высоконагруженной технике в зимних условиях Крайнего Севера. Присадка К-64-03 проявляет требуемые загущающие свойства при повышенных и отрицательных температурах, обеспечивает (в отличие от других российских промышленных загущающих присадок) температуру застывания базового масла ниже минус 70°C и имеет высокую стойкость к механодеструкции.

Литература

1. Пенкин, Н.С. Основы трибологии и триботехники: учебное пособие / Н.С. Пенкин, А.Н. Пенкин, В.М. Сербин. – М: Машиностроение, 2008. – 206 с.
2. Рудник, Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение: пер. с англ. 2-го изд./ Л.Р. Рудник; под ред. А.М. Данилова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 928 с.
3. Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты: пер. с англ./ Д. Кламанн – М.: Химия, 1988. – 488 с.
4. Martini, A. Review of Viscosity Modifier Lubricant Additives / A. Martini, U.S. Ramasamy, M. Len // Tribology Letters. – 2018. – V. 66. – P. 58.
5. Багаутдинов, Д. Т. Подбор загущающих присадок к маслу ВМГЗ / Д.Т. Багаутдинов, А.В. Маринцева, М.П. Кальсина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – №5. – С. 18.
6. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
7. Каплан, С.З. Вязкостные присадки и загущенные масла / С.З. Каплан, И.Ф. Радзевенчук. – Л.: Химия, 1982. – 136 с.
8. Rizvi, S.Q.A. A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design / S.Q.A. Rizvi. – West Conshohocken: ASTM International, 2009. – 665 p.
9. Казанцев, О.А. Влияние состава поли(мет)акрилатных загущающих присадок на температуру застывания гидравлических масел / О.А. Казанцев, С.И. Самодурова, А.П. Сивохин, А.А. Мойкин, А.С. Меджибовский // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 73–78.
10. Taghizadeh M.T. Effect of molecular weight on the ultrasonic degradation of poly(vinyl-pyrrolidone) / Taghizadeh M.T., Asadpour T. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – V. 16. – P. 280–286.