

УДК 621.892.21

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК (ОБЗОР)

© 2017 г. О. П. Паренaго¹, *, Р. З. Сафиева², С. В. Антонов¹, Н. Д. Стенина², А. С. Лядов¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа
(Национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

*E-mail: parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 27.11.2017 г.

В статье представлен анализ современного состояния и перспектив развития биоразлагаемых пластичных смазок. Рассмотрены природа и свойства базовых масел и органических загустителей, используемых для получения пластичных смазок.

Ключевые слова: низкотемпературные пластичные смазки, дисперсные системы, органический загуститель, целлюлоза, биоразлагаемость, эксплуатационные свойства.

DOI: 10.7868/S0028242117060302

На современном этапе развития техники, в том числе, транспортных средств, эффективность ее функционирования во многом определяется квалифицированным использованием смазочных материалов, к которым относятся смазочные масла, пластичные смазки, покрытия поверхности и т.п. Помимо необходимых технических характеристик этих материалов, обеспечивающих надежную работу всех узлов трения, в последние годы значительное внимание уделяется экологическим аспектам производства, применения и утилизации смазочных материалов [1–3].

Среди смазочных материалов особый интерес представляют пластичные смазки. Несмотря на то, что объем их мирового производства (ок. 1 млн т) значительно уступает смазочным маслам (более 40 млн т), смазки обладают несомненными преимуществами перед маслами: смазочная способность проявляется в большем интервале температур, имеет место существенно меньший удельный расход смазок и затрат на их обслуживание, а также сравнительно простая конструкция узлов трения. Развитию химии и производства высокоэффективных пластичных смазок в мире уделяется очень большое внимание, регулярно проводятся международные конференции и симпозиумы, в ведущих журналах публикуются сотни статей.

В связи с решением экологических проблем все большее значение приобретает проблема получения биоразлагаемых пластичных смазок, которая становится наиболее актуальной в северных и арктических районах нашей страны. Освоение Арктики и Крайнего Севера России является важней-

шей стратегической задачей государства, призванной обеспечить обороноспособность страны, поиск новых месторождений минерального сырья и их добычу, а также развитие экономической и транспортной инфраструктуры. Применение пластичных смазок в технических системах и различных узлах трения в условиях Арктической зоны и Крайнего Севера вызывает большие сложности, связанные с увеличением их динамической вязкости, ухудшением прокачиваемости при низких температурах и возможными отрицательными последствиями при попадании отработанных пластичных смазок в окружающую среду. Применение биоразлагаемых пластичных смазок исключает необходимость их устранения в результате попадания в почву или в водную среду, а также проведение мероприятий по ликвидации последствий их утилизации. Получение биоразлагаемых смазок и решение экологических проблем, естественно, нашло отражение в развитии соответствующих исследований в научных центрах Западных стран. При этом на мировом рынке смазочных материалов существует несколько высококачественных биоразлагаемых пластичных смазок, однако произведенные объемы остаются низкими. Согласно результатам исследования производства смазочных масел, в 2012 г. NLGI (Американский институт пластичных смазок) – только 0.42% от общего объема произведенной продукции в мире изготовлено с применением базовых жидкостей, в состав которых входит до 35.0% биоразлагаемых компонентов с условным названием “биобаза”. В Европе эта доля выше и составляет 2.48%.

Таблица 1. Биоразлагаемость базовых масел

Базовое масло	Биоразлагаемость, % Тест СЕС [5]
Нефтяное масло	20–40
Растительное масло	90–98
Синтетические эфиры	75–100

Пластичные смазки, в том числе, биоразлагаемые, рассматриваются как дисперсные системы, способные к формированию в условиях эксплуатации трехмерной объемной гелеподобной структуры за счет целенаправленного подбора соответствующих компонентов композиции смазок. Для биоразлагаемых смазок соответственно в качестве дисперсионной среды применяют базовые жидкости (биобазы), в качестве дисперсной фазы используют органические загустители, соответственно рекомендуется применять и биоразлагаемые присадки.

В настоящее время в качестве базовых масел при получении биоразлагаемых смазок рассматривают пять основных групп химических веществ [3]: – высоконасыщенные растительные масла; – низковязкие полиальфаолефины; – полиалкиленгликоли; – эфиры двухосновных кислот; – эфиры полиспиртов.

В таблице приведены данные по биоразлагаемости некоторых базовых масел в сопоставлении с минеральным маслом [4], откуда следует несомненное преимущество растительных масел и синтетических эфиров над нефтяными маслами по этому показателю.

Остановившись на свойствах растительных масел, следует отметить, что наличие длинных углеводородных групп придает им плохие низкотемпературные свойства, а двойные связи ухудшают стойкость к окислению. К тому же в отличие от нефтяных масел растительные масла имеют пониженную гидролитическую устойчивость, большую склонность к пенообразованию и худшую фильтруемость. С другой стороны, они имеют достаточно высокую вязкость, а также индекс вязкости, отличаются высокой температурой воспламенения и низкой испаряемостью. Но главные преимущества растительных масел заключаются в низкой токсичности, высокой скорости биоразложения и, что весьма существенно, низкой стоимостью и возобновляемостью источников сырья. Биоразлагаемые полиальфаолефиновые масла (ПАОМ) являются низкомолекулярными ди-, три- и тетрамерами олефинов. Как следствие такого строения, они имеют достаточно высокую испаряемость, однако низкая молекулярная масса сообщает им преимущества в низкотемпературных свойствах. К тому же, в противоположность другим масляным основам, ПАОМ

имеют свойства сжимать резиновые уплотнения и образовывать хорошие смешанные композиции. Отсутствие полярных групп приводит к проблеме совместимости с присадками, но, с другой стороны, обеспечивает прекрасную гидролитическую устойчивость. Антиокислительная стабильность в присутствии антиоксидантов сравнима с минеральными маслами. Полиалкиленгликоли (ПАГ) получают полимеризацией оксидов этилена и пропилена или их смесей. Длинные полимерные цепи, включающие эфирные группы, сообщают молекулам высокую полярность, которая препятствует совмещению с некоторыми присадками и образованию смесей с другими типами масел. Вместе с тем высокая степень полярности обеспечивает хорошую растворимость в воде, что повышает биоразлагаемость.

Эфиры двухосновных кислот (ЭДК) получают этерификацией двухосновных кислот (например, адипиновой) различными спиртами. Их молекулярная масса достаточно высока, чтобы избежать проблем летучести, а эфирные связи в молекулах обеспечивают хорошие растворяющие свойства. Разветвление в спиртовых фрагментах приводит к очень хорошим низкотемпературным характеристикам. Кроме того, эфирные связи не являются препятствием для гидролитического разложения и достаточной биоразлагаемости. Применение ЭДК не получили широкого применения из-за их высокой стоимости 1.7–3.5 долл. США за 1 кг (для сравнения стоимость лучших минеральных масел сорта 1010 и 1100 составляет не более 0.7–0.75 долл.). Однако при технико-экономических оценках следует иметь в виду, что расход синтетических масел обычно в 3–5 раз меньше, чем минеральных.

Эфиры полиспиртов (ЭП) представляют собой соединения жирных кислот со спиртами, которые не содержат атомы водорода в β -положении. В случае насыщенных жирных кислот эти соединения характеризуются очень высокой окислительной стабильностью, достаточной гидролитической стабильностью, относительно высокой способностью к биоразложению и замечательными низкотемпературными свойствами. Однако в некоторых случаях молекулярная масса ЭП приводит к очень высокой вязкости. Во всяком случае, для конкретного применения ЭП необходимо предварительное уточнение принципиальной химической структуры [6].

Большинство опубликованных работ в области получения биоразлагаемых пластичных смазок выполнено с применением в качестве базовой основы растительных масел различного происхождения. Учитывая их ограниченные возможности по термоокислительной стабильности и по низкотемпературным свойствам, авторы использовали различные экспериментальные подходы для нивелирования этих недостатков. Так, на-

пример, ряд работ посвящен изучению свойств модифицированного рапсового масла, имеющего в своем составе эпокси- и гидроксигруппы [7, 8]. Аналогичным образом реакция эпоксидирования была использована для модификации соевого [9] и подсолнечного масла [10]. Несколько другой подход описан в работе [11], где для повышения термоокислительной стабильности проводили насыщение двойных связей в кислотных группах кокосового масла. В более ранних исследованиях повышение антиокислительной активности масла достигалось простым введением в систему ингибиторов окисления [12]. Еще один способ увеличения термоокислительной стабильности связан с использованием смеси соевого масла с синтетическими сложными эфирами [13].

Среди всех перечисленных подходов наибольшее распространение получили методы модифицирования химической структуры растительных масел, в особенности, трансэтерификации и эпоксидирования, гидрирования и постэтерификации [14, 15]. Вместе с тем большое внимание уделяется использованию различных присадок, в особенности, нано-присадок, где основное требование к ним связано с их достаточно высокой биоразлагаемостью [16]. В составе пластичных смазок также значима роль загустителя ввиду его влияния на реологические свойства соответствующих композиций пластичных смазок при соответствующих рабочих температурах и температурах окружающей среды. Следует отметить актуальность исследований в области изучения реологического поведения и механической прочности пластичных смазок на базовой основе из растительных масел различного происхождения (рапсового, подсолнечного и др.) и их производных и загустителей типа хитозана и целлюлозной пульпы в сравнении с традиционным литиевым загустителем [17]. Приводятся сведения об экологически безопасных смазочных композициях, содержащих целлюлозу и ее метиллированные производные в качестве загустителя [18]. Сообщается о применении в качестве загустителя биоразлагаемых смазок целлюлозы и ее производных [19, 20].

В заключение следует отметить особенное значение создания низкотемпературных биоразлагаемых пластичных смазок для Арктики и Крайнего Севера РФ, что связано с подбором соответствующих биоразлагаемых компонентов смазки: низкотемпературной дисперсионной среды, способной формировать с дисперсионной фазой (органическим наполнителем) стабильные дисперсные системы типа трехмерных гелей, устойчивые в интервале рабочих температур, включая отрицательные температуры до минус 50°C. Перспективными компонентами для таких композиций являются базовые

основы с включением ЭДК ввиду низкотемпературных свойств последних, целлюлоза и ее производные в широком интервале изменения ее размеров (от нано- до микроуровня) и морфологических характеристик, биоразлагаемые присадки.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60717X0181; Номер соглашения 14.607.21.0181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н.* Смазочные материалы и проблемы экологии. М.: Нефть и газ, 2000. 423 с.
2. *Кухаренко А.А., Дадашев М.Н., Фукс И.Г.* // Экология промышленного производства. 2005. Т. 3. С. 47.
3. *Nagendramma P., Kaul S.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. V. 12. P. 764.
4. *Florea O., Luca M., Steliean C.* // Tribology in industry. 2004. V. 26. P. 52.
5. Biological Degradability of Lubricants in Natural Environment. CEC Code: CELS-103-12 (2014).
6. *Smith F.T.G.* Neopentyl polyol ester. N-W: Reinhold Publishing Corporation, 1962. Chapter 10.
7. *Arumugam S., Sriram G., Santhanam V.* Formulation of green crankcase oil, a novel approach // Advances in Engineering, Science and Management (ICAESM), 2012 International Conference on, IEEE. 2012. P. 25.
8. *Wu X., Zhang X., Yang S., Chen H., Wang D.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2000. V. 77. P. 561.
9. *Castro W., Perez J.M., Erhan S.Z., Caputo F.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2006. V. 83. P. 47.
10. *Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanás A.M.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 245.
11. *Jayadas T., Nair K.R.* // Tribol. Int. 2006. V. 39. P. 873.
12. *Bisht R., Sivasankaran G., Bhatia V.* // Wear. 1993. V. 161. P. 193.
13. *Doll K.M., Sharma B.K.* // Int. J. Sustain. Eng. 2012. V. 5. P. 33.
14. *Salih N., Salimon J., Uosif E.* // J. King Saud Univ. Sci. 2014. V. 83. P. 33.
15. *Zukifli N., Kalam M., Masjuki H., Mahmud K.A., Yunus R.* // Tribol. Trans. 2014. V. 57. P. 408.
16. *Darminch S.P., Sidak N.A.C., Najafi G., Mama R., Ken T.L., Asako Y.* // Inter. Comm. in Heat and Mass Transfer. 2017. V. 86. P. 165.
17. *García-Zapateiro et al.* // Industrial Crops and Products. 2014. V. 54. P. 115.
18. *Núñez N. et al.* // Industrial Crops and Products. 2013. V. 37. P. 500.
19. *Sanchez R., Franco J.M., Delgado M.A., Valencia C., Gallegos C.* // Green Chem. 2009. V.11. P. 686.
20. *Martin-Alfonso J.E., Nunez N., Valencia C., Franco J.M., Diaz M.J.* // J. of Ind. and Engineer. Chemistry. 2011. V. 17. P. 818.