

УДК 665-765

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ БАЗОВЫХ МАСЕЛ НА СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМОЧЕВИННЫХ СМАЗОК

© 2017 г. М. В. Гаршин\*, Я. В. Порфирьев, В. А. Зайченко, С. А. Шувалов,  
Д. С. Колыбельский, П. А. Гущин, В. А. Винокуров

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

*\*E-mail: Garshin.Mikhail@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.10.2017 г.

Проведены исследования зависимости свойств низкотемпературных полимочевинных смазок от состава дисперсионной среды. В качестве базовых масел использовались маловязкие минеральные, гидропроцессинговые и синтетические полиальфаолефиновые масла. Определен фракционный и групповой составы используемых базовых масел. Исследовано влияние фракционного и группового состава на загущающую способность полимочевинного загустителя, низкотемпературные и трибологические характеристики смазок.

**Ключевые слова:** полимочевинный загуститель, дисперсионная среда, маловязкие базовые масла, загущающая способность, фракционный состав, групповой состав, температурный диапазон работоспособности смазок.

**DOI:** 10.7868/S002824211706020X

Эффективность эксплуатации мобильной и стационарной техники в районах Арктики и Крайнего Севера в высокой степени зависит от качества смазочных материалов, применяемых в различных узлах трения.

Среди широкого ассортимента смазочных материалов, отвечающих современным высоким требованиям, выделяются пластичные смазки, содержащие в качестве загустителя полимочевину. Положительными качествами этих смазок являются высокая антиокислительная и механическая стабильность, сохранение хорошей прокачиваемости и смазывающих свойств в условиях длительной работы в широком интервале температур [1].

Причиной длительной работоспособности полимочевинных смазок в широком температурном диапазоне может быть способность волокон полимочевины утолщаться с увеличением температуры, в то время как мыльная основа смазки, как правило, с ростом температуры смягчается [2, 3]. Также долговечность полимочевинных смазок объясняется их беззольностью и наличием функциональных аминных групп, проявляющих свойства ингибиторов окисления. В мыльных смазках катион металла, присутствующий в загустителе, может катализировать окисление и тем самым уменьшать срок службы смазки при высоких температурах [4, 5]. Благодаря вышеуказанным пре-

имуществам, а также высокой адгезии, гидролитической и химической устойчивости в контакте с агрессивными средами и водяным паром, полимочевинные смазки доказали свою эффективность в машиностроении, а также металлургии и сталелитейной промышленности [6].

При подборе дисперсионной среды для смазок на основе полимочевины необходимо обеспечить сочетание высокой загущающей способности с реализацией требуемых эксплуатационных характеристик пластичных смазок (трибологические, высоко- и низкотемпературные свойства и т.д.) [7–9].

Сохранение работоспособности пластичных смазок в условиях экстремально низких температур (до  $-50^{\circ}\text{C}$ ) достигается за счет использования в качестве дисперсионной среды маловязких базовых масел [10]. В рамках данной работы проведены исследования смазок, приготовленных по одной технологии с постоянным содержанием компонентов уреатного загустителя на различных низкодзастывающих базовых маслах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве дисперсионных сред для полимочевинных смазок в работе использованы следующие масла:

Таблица 1. Физико-химические характеристики масел

Показатель	Наименование базового масла							
	масло С-9	масло АУ	Nynas Т-9	масло ГК	основа ВМГЗ	NB 3020	масло ПАО-4	масло М-9с
Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	10.88	17.40	9.13	9.44	5.11	7.65	18.56	54.76
Кинематическая вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с	8.13	12.26	6.63	7.07	4.03	5.82	13.31	36.62
Кинематическая вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	2.74	3.40	2.26	2.54	1.69	2.24	4.15	8.44
Индекс вязкости	86	41	30	94	–	99	128	127
Температура вспышки, °С	176	189	170	162	135	148	222	250
Температура застывания, °С	–50	–48	–60	–60	–64	–54	–60	–50
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	868	869	888	859	873	832	820	836

– масло для производства химических волокон С-9 (ТУ 38.10133-01) и масло веретенное АУ (ТУ 38.101232-89), получаемые очисткой дистиллятных фракций селективным растворителем и депарафинизацией;

– нафтенное масло Nynas Т-9 низкой степени гидроочистки; – масло трансформаторное ГК (ТУ 38.1011025-85), основа масла ВМГЗ (ТУ 38.301-29-33-91) и масло NexBase™ 3020 (NB 3020), получаемые с использованием гидрокаталитических процессов;

– синтетические полиальфаолефиновые масла SpectraSyn™ 4 (ПАО-4) и М-9с (ТУ 38.101136-87).

Для исследования основных физико-химических свойств испытываемых масел применялись следующие стандартные методы оценки:

– определение кинематической вязкости по ГОСТ 33-2000 “Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости”;

– определение температуры вспышки по ГОСТ 4333-87 “Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле”;

– определение температуры застывания по ГОСТ 20287-91 “Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания”;

– определение плотности по ГОСТ 3900-85 “Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности”.

Результаты проведенных исследований основных физико-химических характеристик базовых масел представлены в табл. 1.

Также определяли фракционный и групповой составы вышеуказанных базовых масел по следующим методикам:

– определение фракционного состава выполняли методом капиллярной газовой хроматографии в соответствии с ASTM D 2887 “Стандартный метод распределения температурных пределов кипения нефтяных фракций с помощью газовой хроматографии”.

Анализ производили с использованием программно-аппаратного комплекса Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой МХТ-2887, 10 м × 0.53 мм × 2.65 мкм под управлением ПО “Хроматэк Аналитик”. Расчет результатов в соответствии с ASTM D 2887 проводился с помощью ПО “Хроматэк Дистилляция 2.0”;

– определение группового углеводородного состава проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением по методике БашНИИ. В качестве адсорбента использовали силикагель АСК. Анализ проводили на хроматографической установке “Градиент-М” производства ГУП “ИНХП РБ”.

В качестве компонентов дисперсной фазы были использованы диизоцианат и амины в установленном соотношении [11]. Образцы смазок были приготовлены по технологии *in situ* на вышеописанных базовых маслах в исследовательском реакторе с перемешивающим устройством, оборудованном рубашкой обогрева с высокотемпературным теплоносителем.

Для исследования основных физико-химических характеристик образцов смазок были использованы следующие стандартные методики:

– определение пенетрации по ГОСТ 5346-78 “Смазки пластичные. Методы определения пенетрации пенетрометром с конусом” (метод В);

– определение коллоидной стабильности по ГОСТ 7142-74 “Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности”;

– определение температуры каплепадения по ГОСТ 6793-74 “Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения”; – определение предела прочности по ГОСТ 7143-73 “Смазки пластичные. Метод определения предела прочности и термоупрочнения” (метод Б);

**Таблица 2.** Температурные пределы выкипания исследуемых базовых масел

Показатель	Наименование базового масла						
	масло С-9	масло АУ	Nynas Т-9	масло ГК	основа ВМГЗ	NB 3020	масло ПАО-4
Температура начала кипения, °С	268	286	256	226	226	260	372
Температура конца кипения, °С	460	499	412	499	384	402	603
Ширина фракционного состава, °С	192	213	156	273	158	142	231

**Таблица 3.** Групповой углеводородный состав масел

Наименование компонента в соответствии с сигналом на хроматограмме	Процентное содержание углеводородов в маслах, мас. %						
	масло С-9	масло АУ	Nynas Т-9	масло ГК	основа ВМГЗ	NB 3020	масло ПАО-4
Парафино-нафтенy	91.3	85.8	83.0	100.0	82.9	100.0	100.0
Ароматика легкая	4.4	7.2	9.5	0.0	17.1	0.0	0.0
Ароматика средняя	1.5	1.5	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ароматика тяжелая	2.8	5.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Смолы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Асфальтены	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

– определение эффективной вязкости по ГОСТ 7163-84 “Нефтепродукты. Метод определения вязкости автоматическим капиллярным вискозиметром” при температуре 50°С и среднем градиенте скорости деформации 100 с<sup>-1</sup>, при температуре минус 50°С и среднем градиенте скорости деформации 10 с<sup>-1</sup>; – определение испаряемости по ГОСТ 9566-74 “Смазки пластичные. Метод определения испаряемости” в течение 1 ч при температуре 120°С;

– определение диаметра пятна износа по ГОСТ 9490-75 “Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине” при постоянной нагрузке 392 Н (40 кгс).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из данных, представленных в табл. 2, наиболее широким фракционным составом обладает масло ГК. Минеральное масло веретенное АУ характеризуется более высокими пределами выкипания, чем масло для химических волокон С-9. Наиболее узким температурным диапазоном выкипания обладает масло NB 3020. Различия фракционных составов исследуемых базовых масел объясняются особенностями технологии их производства.

На рис. 1 представлен фракционный состав исследуемых маловязких базовых масел. Значение фракционного состава базового масла играет важную роль при анализе его потенциала для применения в производстве более сложных про-

дуктов, таких как пластичные смазки. Требованиями к низкотемпературным пластичным смазкам допускается максимальное значение испаряемости – не более 25%. Из графика видно, что по возрастанию температур выкипания 25 мас. % базовые масла располагаются в следующем порядке:

ВМГЗ(286°С) → Т-9(299°С) → ГК(310°С) → NB 3020(324°С) → С-9(339°С) → АУ(371°С) → ПАО-4(422°С).

По результатам анализа группового химического состава базовых масел, представленным в табл. 3, можно сделать следующие выводы: минеральные масла С-9 и АУ, нефтяное масло Nynas Т-9 содержат ароматические соединения различного строения. Основа масла гидравлического

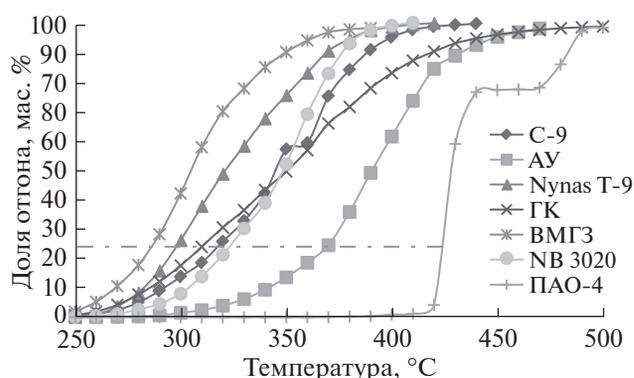
**Рис. 1.** Фракционный состав исследуемых базовых масел.

Таблица 4. Физико-химические характеристики приготовленных образцов смазок

Показатель	Наименование базового масла							
	масло С-9	масло АУ	Nynas Т-9	масло ГК	основа ВМГЗ	NB 3020	масло ПАО-4	масло М-9с
Пенетрация при 25°C, мм <sup>-1</sup>	264	263	190	218	177	231	362	344
Коллоидная стабильность, %	12.8	10.2	4.1	10.2	6.2	13.2	26.2	15.8
Температура каплепадения, °С	247	247	247	253	223	243	226	229
Предел прочности при 20°C, Па	627	627	>1000	>1000	>1000	>1000	167	118
Предел прочности при 80°C, Па	235	490	510	382	412	353	108	98
Вязкость эффективная при минус 50°C, Па с	2136	>3000	>3000	2909	>3000	2291	320	2472
Вязкость эффективная при 50°C, Па с	7.59	7.24	18.40	10.96	17.99	9.12	10.00	—
Испаряемость при 120°C, 1 ч, %	5.20	3.20	14.18	11.42	19.32	7.60	1.60	1.62

ВМГЗ характеризуется наличием значительного количества легких ароматических углеводородов, что подтверждается содержанием сульфуровых веществ в продуктах на его основе [12]. Масла гидрокаталитических процессов ГК и NB 3020, а также синтетическое масло ПАО-4 не содержат в своем составе ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ.

Физико-химические характеристики приготовленных образцов пластичных смазок представлены в табл. 4. Прочность и стабильность структурного каркаса уреатного загустителя во всех образцах подтверждается высокими значениями температуры каплепадения, превосходящими требования, предъявляемые к низкотемпературным смазкам.

При одинаковом содержании загустителя полимочевинная смазка на основе синтетического масла характеризуется низким пределом прочности и малой температурой каплепадения, худшей коллоидной стабильностью и более высокими значениями пенетрации по сравнению со смазками

на основе минеральных и гидропроцессинговых масел. Возможным объяснением данного эффекта является полное отсутствие легкокипящих компонентов (температура кипения выше 350°C) в синтетических полиальфаолефиновых маслах [13]. Исходя из данных, представленных на рис. 2, можно судить о линейной зависимости пенетрации смазок от температуры выкипания 25 мас. % дисперсионной среды, характеризующей содержание маловязких низкозастывающих углеводородов, способствующих улучшению загущающей способности полимочевины.

Зависимость испаряемости пластичных смазок при 120°C от температуры выкипания 25 мас. % дисперсионной среды является закономерной и проявляет ярко-выраженный экспоненциальный характер с уравнением  $y = 3320.2e^{-0.018T}$  (при данном количестве загустителя).

Минеральные масла АУ и С-9 имеют различные фракционные и групповые составы. Однако, полимочевинные смазки, приготовленные на их основе, обладают схожими физико-химическими характеристиками за исключением эффективной вязкости при минус 50°C и пределом прочности при 80°C. Данный факт объясняется более высокой вязкостью масла АУ и повышенным содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов, что подтверждается данными анализа группового состава и значениями индексов вязкости. Увеличение содержания нафтеновых и ароматических углеводородов в базовом масле (а значит и его растворяющей способности) положительно влияет на загущающую способность полимочевины и отрицательно — на низкотемпературные свойства и трибологические характеристики готовой смазки, на что указывают данные, приведенные в табл. 5.

Физико-химические характеристики основы ВМГЗ, масла NB 3020, а также полимочевинных

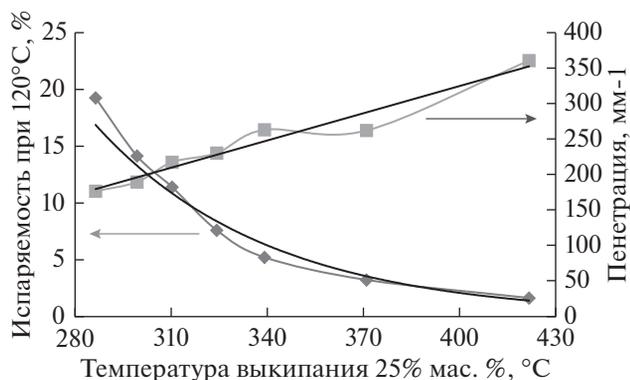


Рис. 2. Зависимость испаряемости и пенетрации полимочевинных смазок (16% загустителя) от температуры выкипания 25 мас. % дисперсионной среды.

**Таблица 5.** Физико-химические характеристики образцов полимочевинных смазок с различным количеством загустителя

Показатель	Наименование базового масла и количества загустителя			
	Nynas T-9 16% загустителя	Nynas T-9 12% загустителя	масло ГК 16% загустителя	масло ГК 12% загустителя
Кинематическая вязкость базового масла при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	9.13		9.44	
Индекс вязкости базового масла	30		94	
Температура застывания базового масла, °C	-60		-60	
Содержание ароматических углеводородов в базовом масле, мас. %	17.0		0.0	
Пенетрация при 25°C, мм <sup>-1</sup>	190	243	218	293
Коллоидная стабильность, %	4.1	23.0	10.2	21.4
Температура каплепадения, °C	247	243	253	240
Вязкость эффективная при минус 50°C, Па с	>3000	2808	2909	1413
Диаметр пятна износа при нагрузке 40 кгс, мм	1.20	0.96	0.79	0.69

смазок, приготовленных на их базе, подтверждают вышеуказанную закономерность.

В результате проведенных исследований найдена линейная зависимость загущающей способности полимочевины и экспоненциальная зависимость испаряемости пластичных смазок от фракционного состава (в частности – температуры выкипания 25 мас. %) базового масла. Установлено влияние группового состава дисперсионной среды (в частности – содержание нафтеновых и ароматических углеводородов) на формирование структурного каркаса уреатного загустителя, низкотемпературные и трибологические характеристики полимочевинных смазок.

Таким образом, в результате проведенных исследований подтверждена возможность получения низкотемпературных полимочевинных смазок на основе базовых масел различной природы. Оптимальным сочетанием реологических и трибологических характеристик в широком диапазоне температур применения обладают полимочевинные смазки, низкозастывающая дисперсионная среда которых отличается сбалансированным соотношением парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов.

Работа проведена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFME-FI57717X0252, номер соглашения 14.577.21.0252).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М. // Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. 1995. № 6. С. 65.
2. Kernizan C., Lorimor J. // White Paper Lubrisense. 2013. V. 13–14. P. 12.
3. Zujian Shen, Fei Geng, Xinxin Fan, Zhichen Shen, Haiyan Wang // Industrial Lubrication and Tribology. 2016. V. 68. P. 5.
4. Данилов А.М. Введение в химмотологию. М.: Техника. ООО “ТУМА ГРУПП”, 2003. 464 с.
5. Venkataramani P.S., Srivastava R.G., Gupta S.K. // JSL. 1987. V. 4. P. 229.
6. Li H., Xie L. // JSL. 1991. V. 8. P. 39.
7. Борисенко Я.И., Ищук Ю.Л. // Химия и технология топлив и масел. 2004. Т. 40. № 6. С. 45. [Chem. and Tech. of Fuels and Oils. 2004. V. 40. № 6. P. 45].
8. Liu L., Sun H.W. // Lubrication science. 2010. V. 22. P. 405.
9. Заворотный В.А., Килякова А.Ю., Гаршин М.В., Орлянский В.Л., Курдаков С.М. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2017. № 4. С. 36.
10. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. М.: Химия, 1988. 488 с.
11. Актуальные направления научных исследований: от теории к практике. Материалы V Междунар. науч.-практ. конф. (Чебоксары, 26 июня 2015 г.). Редкол.: Широков О.Н. Чебоксары: ЦНТ Интер-актив плюс, 2015. 520 с.
12. Анисимов И.Г., Бадьштова К.М., Бнатов С.А. Под ред. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. М.: Техинформ, 1999. 596 с.
13. Цветков О.Н. Поли-α-олефиновые масла: химия, технология и применение. М.: Техника. ООО “ТУМА ГРУПП”, 2006. 192 с.