

УДК 665.761

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И УРЕАТНЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ

© 2018 г. Ю. М. Максимова<sup>1</sup>, А. С. Шахматова<sup>1</sup>, С. О. Ильин<sup>1</sup>, О. А. Пахманова<sup>1</sup>, А. С. Лядов<sup>1</sup>, С. В. Антонов<sup>1</sup>, О. П. Паренаго<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН 119991, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 04.06.2018 г.

На основе сложных эфиров пентаэритритового спирта, триметилпропана и диоктилсебацата синтезированы образцы пластичных смазок с использованием в качестве загустителей димочевин, полученных взаимодействием толуолдиизоцианата, анилина и первичных алифатических аминов различного строения. Получены характеристики физико-химических свойств пластичных смазок: предел прочности, предел текучести, модуль упругости, температура каплепадения и коллоидная стабильность, данные по их противоизносной активности. Показана взаимосвязь между строением компонентов смазки, ее реологией и противоизносными свойствами.

**Ключевые слова:** пластичные смазки, сложные эфиры, димочевины, реология, предел прочности, коллоидная стабильность, температура каплепадения, диаметр пятна износа.

DOI: 10.1134/S0028242118060072

Пластичные смазки, наряду со смазочными маслами, являются одним из основных типов смазочных материалов, широко используемых практически во всех видах современных технических средств, включая транспорт [1]. Среди пластичных смазок большой интерес и перспективу представляют смазки, полученные загущением базовых масел органическими загустителями на основе димочевин или тетрамоочевин – так называемые уреатные смазки [2, 3]. Смазки этого типа отличаются повышенной устойчивостью к окислению, что позволяет их применять в широком интервале температур при эксплуатации от –50 до 200°С [4]. В связи с растущими экологическими требованиями по охране окружающей среды помимо высоких технических характеристик смазочные материалы, включая смазки, должны обладать способностью к разложению в естественных природных условиях, т.е. быть биоразлагаемыми. Этой проблеме в настоящее время в мировой практике уделяется очень большое внимание, достигнуты несомненные успехи в разработке биоразлагаемых пластичных смазок на основе органических загустителей и растительных масел в качестве базовой основы [5–7]. Как следует из обзоров современного состояния биоразлагаемых пластичных смазок [7, 8], кроме растительных масел в качестве базовых основ при получении таких матери-

алов используют также полиальфаолефины, полиалкиленгликоли, эфиры двухосновных кислот и эфиры полиспиртов. Другим важным свойством пластичных смазок является их способность эффективно функционировать при низких (отрицательных) температурах окружающей среды. Особое значение этот показатель приобретает при использовании смазок в районах Крайнего севера и Арктики, где температура воздуха может опускаться до –50°С и ниже. Такими свойствами в полной мере обладают сложные эфиры на основе двухосновных карбоновых кислот или полиспиртов.

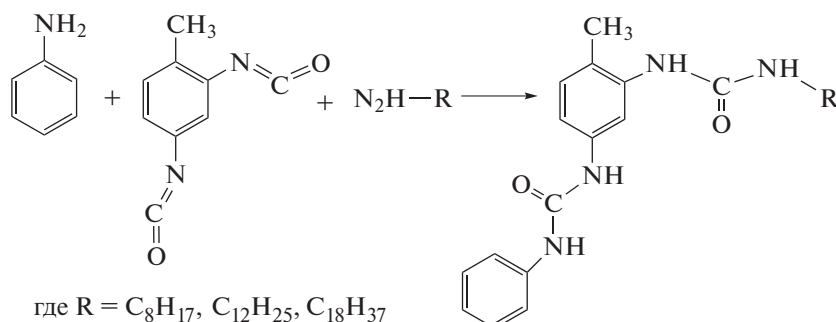
Цель настоящей работы – синтез и всестороннее исследование физико-химических, реологических и противоизносных свойств пластичных смазок, полученных с применением в качестве базовой основы сложного эфира себацатиновой кислоты и сложных эфиров полиолов. Органическими загустителями служили димочевины, синтез которых осуществляли *in situ* путем взаимодействия толуолдиизоцианата, анилина и первичных алифатических аминов различной природы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные реактивы и материалы.** Базовые синтетические масла: диизооктилсебацат (ДОС)

фирмы Curreg (Россия), сложный эфир энантовой кислоты и три(метилол)пропана фирмы Nycobase 7300 (Nuco, Франция), сложный эфир смеси линейных насыщенных кислот (преимущественно валериановой) со смесью монопентаэритрита и

дипентаэритрита фирмы Nycobase 5750 (Nuco, Франция). Для синтеза димочевин использовали 2,4-толуолдиизоцианат (ТДИ), анилин и первичные алифатические амины: октиламин, додециламин и октадециламин:



**Синтез пластичных смазок.** Получение смазок осуществляли в режиме *in situ* в стеклянном реакционном сосуде, в который первоначально вводили 80 мл раствора рассчитанного количества ТДИ в масле, нагревали содержимое до 90°C и при постоянном перемешивании вводили 20 мл раствора также рассчитанных количеств анилина и алифатического амина. Мольное отношение анилина к алифатическому амину было равно 1, а суммы аминов к ТДИ – 2. При интенсивном перемешивании смеси при этой температуре проводили взаимодействие компонентов в течение 5–10 мин до получения однородной загущенной массы. Затем смесь нагревали до 130–140°C без перемешивания и остужали до комнатной температуры. Далее смазки выгружали и хранили в закрытом стеклянном сосуде.

**Методы исследования.** Коллоидную стабильность смазок (в %) определяли с помощью аппарата типа АКС-20 (БСКБ Нефтехимавтоматика) по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 7142-74.

Определение предела прочности на разрыв (в Па) проводили на приборе типа СК-20 (БСКБ Нефтехимавтоматика) по стандартной методике при 20°C в соответствии с ГОСТ 7143-73.

Температуру каплепадения (в °C) находили с помощью прибора типа “Капля-20-04” (БСКБ Нефтехимавтоматика) по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 32394-2013.

Противоизносную активность синтезированных смазок определяли на 4-х шариковой машине трения типа ЧМТ-1 по ГОСТ 9490-75, измеряя диаметр пятна износа (в мм) после проведения испытаний на трение в стандартных условиях.

Исследование реологии смазок проводили на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США) при 25°C с использованием измерительного узла конус–плоскость (диаметр конуса 40 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 2°).

Испытания проводили в двух режимах: получение кривой течения образцов при ступенчатом повышении скорости сдвига от 10<sup>-4</sup> до 100 с<sup>-1</sup> (все кривые представлены в координатах вязкость – напряжение сдвига для облегчения обнаружения вязко-пластичного поведения образцов) и получение частотных зависимостей линейных модулей упругости и потерь при постоянной амплитуде относительной деформации 0.01% и ступенчатом изменении угловой частоты от 0.0628 до 628 с<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реологические и эксплуатационные характеристики пластичных смазок должны быть взаимосвязаны. Рассмотрим, как влияет строение загустителя и его концентрация, а также тип базового масла на реологию смазок.

На рис. 1 приведены кривые течения композиций смазок, содержащих различные базовые масла и 10% загустителя, полученного с использованием додециламина. Все композиции являются вязкопластичными системами, у них есть предел текучести [9], характеризующий прочность их структуры. При напряжениях ниже предела текучести смазки не текут, при больших напряжениях – наблюдается их течение с постоянной вязкостью, а затем, при дальнейшем повышении напряжения сдвига  $\sigma$ , происходит переход к скольжению смазки по поверхности измерительного узла, что на кривых течения выглядит как дальнейшее снижение эффективной вязкости  $\eta$ . Например, для смазки на основе ДОС переход к течению происходит при напряжении сдвига около 30–40 Па, а переход к скольжению – при напряжении порядка 130 Па.

Пластичные смазки проявляют вязкоупругость, при этом они являются гелями, т.е. при небольших деформациях (не разрушающих перколяционную структуру частиц загустителя) ведут себя как твердые тела [10]. Об этом свидетель-

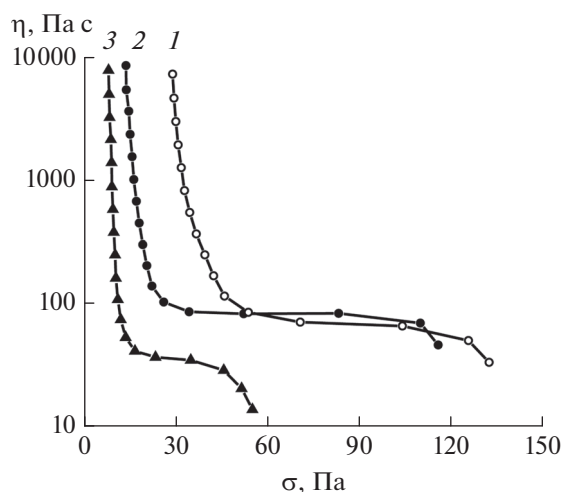


Рис. 1. Кривые течения смазок при 25°C на основе ДОС (1), NB-5750 (2) и NB-7300 (3) и содержащих 10% загустителя на основе додециламина.

стствует независимость их модуля упругости  $G'$  от угловой частоты деформации  $\omega$  и превышение им модуля потерь  $G''$  (рис. 2). Смазка на основе ДОС имеет наибольший модуль упругости, точно также как она характеризовалась наиболее высоким пределом текучести и, наоборот, смазка на основе NB-7300 имеет наименьшие значения модуля упругости и предела текучести.

Основной характеристикой базового масла является его вязкость. Вязкость ДОС, NB-5750 и NB-7300 при 25°C составляет 16.2, 40.8 и 21.9 мПа·с соответственно. Легко заметить, что никакой корреляции между вязкостью масла и какой-либо реологической характеристикой пластичной смазки на его основе нет. Это означает, что реология смазки определяется, прежде всего, взаимодействием между частицами загустителя и базовым маслом.

Рассмотрим, как влияет длина алкильной группы алифатического амина в димочевине на кривые течения смазок (рис. 3). Оказалось, что с повышением длины заместителя в загустителе предел текучести смазки возрастает (модуль упругости образцов изменяется аналогичным образом и поэтому их частотные зависимости, качественно схожие для всех рассмотренных систем, не приведены). Кроме того, у этих 15%-ных смазок отсутствует область течения с постоянной вязкостью, которая наблюдалась при напряжениях сдвига, превышающих предел текучести, у 10%-ных композиций (см. рис. 1). Практически сразу после превышения напряжением сдвига предела текучести происходит переход к проскальзыванию массы смазки вдоль измерительной поверхности (экспериментальные точки на всех кривых течения показаны до максимальных напряжений сдвига, при которых имеет место те-

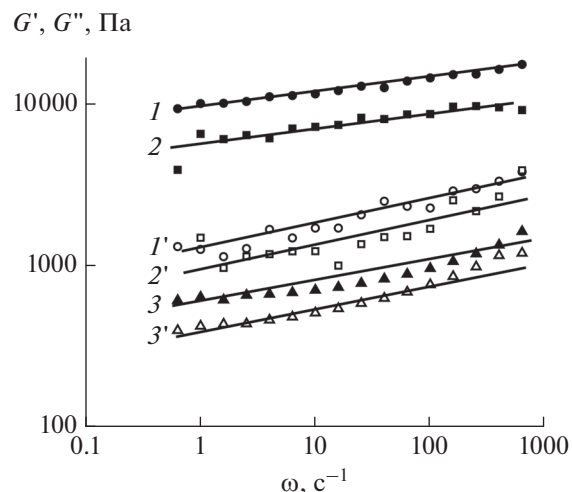


Рис. 2. Частотные зависимости модуля упругости (1, 2, 3) и модуля потерь ( $G'$ ,  $G''$ , 3') смазок при 25°C на основе ДОС (1, 1'), NB-5750 (2, 2') и NB-7300 (3, 3') и содержащих 10% загустителя на основе додециламина.

чение образцов). При этом следует понимать, что переход от течения смазки к ее скольжению зависит от используемой при испытании геометрии измерительных узлов (см., например, [11]), и в условиях применения эффективная вязкость такой вязкопластичной смазки в узле трения будет определяться как величина предела текучести, отнесенная к скорости сдвига в зазоре между трущимися поверхностями.

Базовое масло NB-5750 содержит, в основном, бутильные радикалы, присоединенные по сложно-эфирным группам к молекуле разветвленного полиспирта. Поэтому можно ожидать все боль-

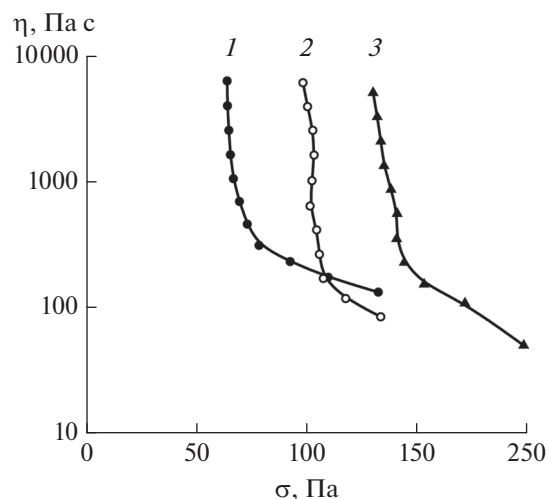


Рис. 3. Кривые течения 15%-ных смазок с димочевинной на основе октиламина (1), додециламина (2) и октадециламина (3) в среде NB-5750.

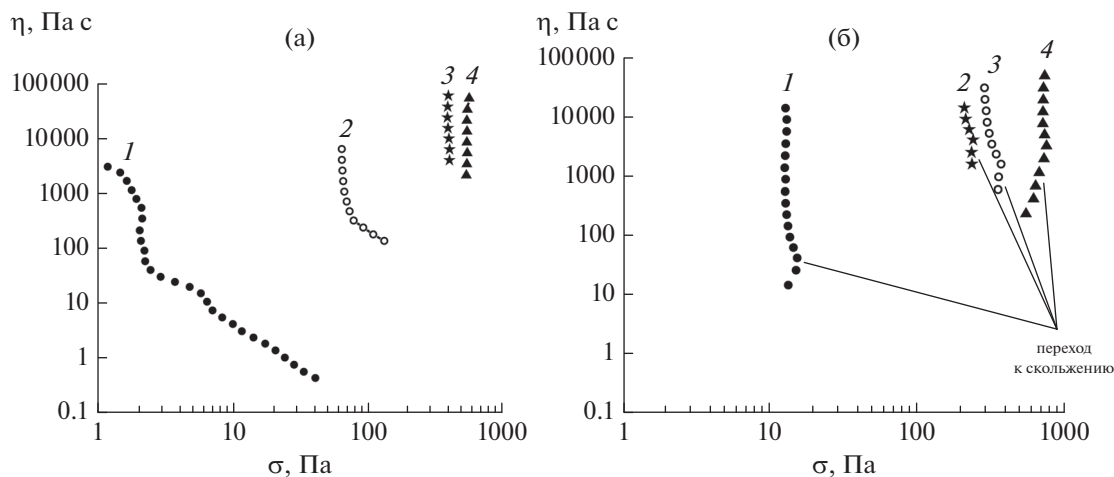


Рис. 4. Кривые течения смазок на основе NB-5750 (а) и NB-7300 (б), содержащие 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20% (4) загустителя на основе октиламина.

шего ухудшения взаимодействия данного масла с молекулами димочевин, содержащими более длинные заместители. Таким образом, при прочих равных условиях худшая совместимость масла и загустителя обеспечивает большую величину предела текучести смазки на их основе.

Величина предела текучести должна повышаться с увеличением содержания загустителя, являющегося дисперсной фазой, ответственной за формирование перколяционной структуры в смазках. Для композиций на основе масла NB-5750 с повышением концентрации загустителя можно проследить эволюцию вида кривых течения (рис. 4а). Для 5%-ной системы характерен небольшой по величине предел текучести и монотонное снижение вязкости с повышением напряжения сдвига, что можно связать с постепенным разрушением агрегатов из частиц димочевины или их ориентацией в потоке; перехода к скольжению в области исследованных скоростей сдвига не происходит. Смазка с 10% загустителя после перехода через предел текучести течет в области напряжений сдвига шириной около 50 Па и затем начинает скользить как единое целое. Для образцов с 15 и 20% димочевины по мере повышения скорости сдвига происходит переход к скольжению при напряжении, равном пределу текучести (на экспериментальных кривых это проявляется как отклонение точек в сторону меньших напряжений по мере падения эффективной вязкости; примеры показаны стрелками на рис. 4б).

Такая же ситуация — отсутствие области течения при напряжениях, превышающих предел текучести, — наблюдается для всех исследованных образцов на основе масла NB-7300 (рис. 4б). Это указывает на прочность структурной сетки смазок и энергетическую предпочтительность их скольжения разрушению. Можно ожидать, что такие смаз-

ки сохраняют высокий уровень вязкости даже в сильно нагруженных узлах трения.

Таким образом, исследование реологии пластичных смазок позволяет определить для них два параметра: предел текучести и модуль упругости. Первый из них будет определять величину эффективной вязкости смазки в условиях применения, и, следовательно, ее способность оставаться в условиях нагрузки между трущимися поверхностями, а второй — может служить для характеристики структуры смазки в состоянии покоя, которая определяет, например, ее коллоидную стабильность.

Для смазок, содержащих 15 мас. % загустителя, было изучено влияние длины углеводородного радикала в алифатическом аmine на физико-химические характеристики синтезированных смазок с использованием базовых масел различной природы (табл. 1).

Как следует из полученных данных, все три показателя значительным образом различаются как по природе базового масла, так и по строению первичного амина в составе димочевины. Коллоидная стабильность пластичных смазок отражает устойчивость таких систем при хранении или в процессе применения, т.е. способность смазки не выделять дисперсионную среду (масло). Общеизвестно, что коллоидная стабильность смазок не должна быть заметно выше 30%. По этому показателю смазки на основе ДОС или NB-5750 имеют лучшие значения для амина с более короткими алкильными группами, а для масла NB-7300, напротив, коллоидная стабильность повышается при переходе к более высокомолекулярному амину. Вероятно, это обусловлено тем, что NB-7300 характеризуется более длинными и при этом неразветвленными алкильными заместителями при сложноэфирных группах, тогда как заместители в NB-5750 более короткие, а в ДОС — разветвленные.

**Таблица 1.** Физико-химические показатели пластичных смазок (15 мас. % загустителя), полученных с участием различных базовых основ и алифатических аминов разной природы

Первичный амин	Коллоидная стабильность, %			Предел прочности, Па			Температура каплепадения, °С		
	ДОС	NB-5750	NB-7300	ДОС	NB-5750	NB-7300	ДОС	NB-5750	NB-7300
C <sub>8</sub>	29.0	18.7	34.4	78	160	54	121	199	96
C <sub>12</sub>	37.3	23.6	34.7	75	120	68	110	134	117
C <sub>18</sub>	37.5	27.8	22.7	40	102	125	42	98	107

**Таблица 2.** Влияние количества загустителя, включающего алифатический амин C<sub>12</sub>, на физико-химические характеристики пластичных смазок на основе разных базовых масел

Количество загустителя, %	Коллоидная стабильность, %			Предел прочности, Па			Температура каплепадения, °С		
	ДОС	NB-5750	NB-7300	ДОС	NB-5750	NB-7300	ДОС	NB-5750	NB-7300
10	52.5	24.8	49.8	47	131	48	108	126	58
15	37.3	23.6	34.7	75	120	68	110	134	117
25	26.7	—	27.8	217	—	138	118	—	108

Аналогичным образом наблюдается изменение и других свойств синтезированных смазок при варьировании природы аминов и базовых основ. Предел прочности на разрыв отвечает минимальному удельному напряжению, при котором происходит разрушение каркаса смазки в результате отрыва одного ее слоя относительно другого (данная величина аналогична пределу текучести, за исключением вида используемого при этом нагружения – растяжения вместо сдвига). Этот показатель также максимален для амина C<sub>8</sub> в случае сложноэфирных масел на основе ДОС и NB-5750 в противоположность маслу NB-7300, где предел прочности увеличивается с ростом длины углеводородного радикала в амине. Такая же картина имеет место и для величин каплепадения, которые снижаются для масел ДОС и NB-5750 с увеличением длины алкильных группы в амине, но растут для масла NB-7300.

Далее было исследовано влияние количества загустителя на физико-химические показатели смазок для разных базовых основ, но для одного алифатического амина с числом углеродных атомов C<sub>12</sub> (табл. 2).

Как и следовало ожидать, коллоидная стабильность для всех базовых основ повышается с увеличением количества загустителя. Аналогичным образом рост содержания загустителя приводит к повышению предела прочности смазок, за исключением смазки на основе масла марки NB-5750. При этом обращает внимание резкое увеличение предела прочности при переходе от 15 к 25%-ному количеству загустителя. Значения температуры

каплепадения не сильно зависят от содержания загустителя кроме смазки на основе NB-7300, где, однако, отчетливой зависимости не наблюдается. Возможно, независимость свойств смазки на данной основе к содержанию загустителя продиктована плохой совместимостью масла с преимущественно бутильными заместителями и загустителя с додецильными группами.

Было проведено определение противоизносной активности полученных пластичных смазок. В табл. 3 представлены результаты по влиянию длины алкильных групп в алифатическом амине на показатель износа пластичных смазок на основе синтетических масел различной природы и загустителей при их содержании в масле 15 мас. %.

Полученные данные показывают, что влияние длины алкильного радикала в первичном амине на противоизносные свойства пластичных сма-

**Таблица 3.** Противоизносная активность смазок в зависимости от природы первичного амина в составе загустителя для различных базовых масел (содержание загустителя 15 мас. %)

Первичный амин	Диаметр пятна износа D <sub>и</sub> , мм		
	ДОС	NB-7300	NB-5750
C <sub>8</sub>	0.75	0.63	0.61
C <sub>12</sub>	0.67	0.66	0.55
C <sub>18</sub>	0.61	0.70	0.63

**Таблица 4.** Зависимость показателя износа от содержания загустителя на основе алифатического амина  $C_{12}$  для пластичных смазок на базе масел различной природы

Содержание загустителя, мас. %	Диаметр пятна износа $D_{и}$ , мм		
	ДОС	NB-7300	NB-5750
10	0.73	0.83	0.74
15	0.67	0.66	0.55
20	0.67	0.67	0.67
25	0.59	0.67	0.69

зок проявляется по-разному для синтетических основ различной природы. Для диизооктилсебацата увеличение длины радикалов приводит к снижению диаметра пятна износа. Напротив, для масла на основе сложного эфира триметилпропана и энантовой кислоты (NB-7300) наблюдается снижение противоизносной активности с увеличением длины углеводородного радикала, для масла на базе сложного эфира монопентаэритритового спирта и линейных кислот (NB-5750) имеется оптимум противоизносных свойств для радикала, содержащего 12 атомов углерода.

Таким образом, получается на первый взгляд неожиданный результат: со снижением совместимости между базовым маслом и загустителем противоизносные свойства смазки улучшаются. Объяснение кроется в том, что с ухудшением совместимости масла и загустителя, растворимость последнего падает, объемная доля частиц загустителя возрастает, улучшается взаимодействие между частицами дисперсной фазы и, как общий результат, повышается предел текучести геля. Предел текучести в свою очередь определяет величину эффективной вязкости смазки и, соответственно, толщину слоя смазки между нагруженными трущимися поверхностями, который препятствует износу.

В табл. 4 приведены данные по влиянию содержания загустителя на противоизносные свойства смазок для различных базовых масел.

При изучении влияния содержания загустителя в составе пластичных смазок на величину диаметра пятна износа в пределах 10–25 мас. % оказалось, что более низкая противоизносная активность проявляется при минимальной концентрации загустителя для всех типов базовых масел. Для ДОС с ростом содержания загустителя диаметр пятна износа снижается, для масла NB-7300 эта величина несколько снижается и остается практически постоянной. В случае масла NB-5750, аналогично предыдущей закономерности, имеет место экс-

тремальная зависимость  $D_{и}$  от концентрации загустителя с минимумом в области 15 мас. %.

Повышение противоизносных свойств смазок на основе ДОС и NB-7300 с ростом содержания загустителя обусловлено повышением предела текучести смазок вследствие роста доли дисперсной фазы. В случае NB-5750 как предел текучести, так и противоизносная активность проходят через максимум, приходящийся на содержание загустителя, полученного при использовании додециламина, 15–20 мас. %. Возможно, в условиях высокой концентрации реагирующих веществ и плохой совместимости их поверхности с дисперсионной средой, происходит образование частиц большего размера. В свою очередь величина предела текучести тем выше, чем меньше размер частиц [12].

Таким образом, свойства пластичных смазок определяются взаимодействием между частицами загустителя и базовым маслом, которое в первом приближении можно оценивать по комплементарности алкильных заместителей в молекулах компонентов. С одной стороны, улучшение совместимости между компонентами смазки способствует повышению ее коллоидной стабильности, но, с другой, снижает предел текучести, эффективную вязкость и, соответственно, ее противоизносные свойства. Оптимальным является выбор компонентов с хорошей совместимостью, обеспечивающей смазке хорошую коллоидную стабильность, и использование высокого содержания загустителя для достижения высокой величины предела текучести. В случае использования сложноэфирного базового масла и уреатного загустителя лучшим выбором будет использование 25%-ой дисперсии димочевина на основе додециламина в среде диизооктилсебацата, которая характеризуется высокими значениями коллоидной стабильности, температуры каплепадения и противоизносных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI-60717X0181; номер соглашения 14.607.21.0181).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монг Т., Дрезель У. Смазочные материалы. Производство, применение. Свойства / Пер. с англ. под ред. Школьникова В.М. С.-Петербург: Профессия, 2012. 943 с.
2. Lugt P.M. // Tribology International. 2016. V. 97. P. 467.
3. Liu L., Sun H.W. // Lubrication Science 2010. V. 22. P. 405.
4. Гаршин М.В., Киприкова В.П., Килякова А.Ю., Колыбельский Д.С. // Технология нефти и газа. 2014. № 6. С. 9.

5. *Sranchez R., Franco J.M., Delgado M.A., Valencia C., Gallegos C.* // Green Chem. 2009. V. 11. P. 686.
6. *Martín-Alfonso J.E., Nunez N., Valencia C., Franco J.M., Díraz M.J.* // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2011. V. 17. P. 818.
7. *Паренаго О.П., Сафиева Р.З., Антонов С.В., Стенина Н.Д., Лядов А.С.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 164 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 11. P. 766].
8. *Nagendramma P., Kaul S.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2112. V. 12. P. 764.
9. *Malkin A., Kulichikhin V., Ilyin S.* // Rheol. Acta. 2017. V. 56. №. 3. P. 177.
10. *Ilyin S.O., Arinina M.P., Malkin A.Y., Kulichikhin, V.G.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 5. P. 608.
11. *Malkin A.Y., Mironova M.V., Ilyin S.O.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. V. 157. P. 117.
12. *Malkin A.Y., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G.* // Colloid. Polym. Sci. 2017. V. 295. № 4. P. 555.