

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УРЕАТНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ И ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВОГО МАСЛА

© 2023 г. А. С. Лядов^{1,*}, А. А. Кочубеев¹, О. П. Паренаго¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 13 января 2023 г.

После доработки 13 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Синтезированы и исследованы композиции пластичных смазок, в которых дисперсионная среда, состоящая из силиконового (ПЭС-5) и полиальфаолефинового масел (ПАОМ-12) была загущена димочевинами различного состава. При изучении влияния состава дисперсионной среды и уреатного загустителя, а также их соотношения в смазочной композиции показано, что увеличение доли углеводородного компонента в составе пластичной смазки способствует улучшению физико-химических свойств. Показано, что увеличение доли углеводородного компонента в составе пластичной смазки способствует улучшению физико-химических свойств. Найден оптимальный состав композиции смазочного материала, показано, что введение уреатного загустителя, получаемого с использованием 4,4'-диизоцианатодифенилметана позволяет получать пластичные смазки, обладающие приемлемыми эксплуатационными характеристиками и улучшенными противоизносными свойствами.

Ключевые слова: пластичная смазка, димочевина, кремнийорганическая жидкость, свойства пластичных смазок

DOI: 10.31857/S0028242123030127, **EDN:** JCVXNJ

Силиконовые пластичные смазки получают введением в кремнийорганические жидкости различных загустителей. В качестве силиконовых масел обычно используют полиалкилсилоксаны с алкильными заместителями (метил-, этил-, октил-, фенил- и др.), имеющие различную вязкость. Иногда используют силиконовые масла, содержащие в своем составе галогены, например полихлорсилоксаны. В качестве загустителей применяют аморфный пирогенный диоксид кремния, соли высших жирных кислот (мыла), политетрафторэтилен, пигменты, различные модификации углерода. В табл. 1 приведены сведения о силиконовых пластичных смазках, которые были разработаны в СССР и не утратили свою актуальность в настоящее время.

Силиконовые пластичные смазки имеют широкий спектр применения, так как обладают рядом свойств, отсутствующих у других типов смазочных

материалов, например устойчивостью к смыванию водой (холодной или горячей), исключительной химической стойкостью, низкой испаряемостью, совместимостью, низкая испаряемость, совместимость с металлами, пластиками и эластомерами [2].

В научной периодической литературе практически не встречаются сведения о результатах исследований, в которых изучаются свойства силиконовых пластичных смазок. В основном, изучается возможность модификации силиконовых смазочных материалов с целью изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств. В работе [3] были получены смазки загущением силиконового масла нанопластинами графена и восстановленным оксидом графена; было показано, что графен является эффективным теплопроводным наполнителем, обеспечивающим высокую теплопроводность силиконовой смазки при низком содержании наполнителя. В работе [4] с целью по-

Таблица 1. Пластичные смазки, получаемые загущением кремнийорганических жидкостей [1]

Наименование	Дисперсионная среда	Загуститель	Присадки	Область применения
ЦИАТИМ-221	Полиэтилсилоксановая жидкость 132-24	Комплексное Са-мыло (16%, стеариновая кислота/уксусная кислота = 3/1)	Дифенил амин (0.3%)	Подшипники летательных аппаратов различных типов, приборные подшипники качения и малонагруженные редуктора, пригодна для работы в глубоком вакууме
ВНИИНП-214	Полифенилметилсилоксановая жидкость	Комплексное Са-мыло (14%)	Альдоль- α -нафтил-амин, MoS_2	Реверсивные подшипники качения, пригодна для работы в глубоком вакууме
Силикол	Полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5	Аэросил К-7-30 (17%)	Осерненное касторовое масло (5%)	Малонагруженные подшипники качения, подшипники горячих вентиляторов печей цементации
ВНИИНП-231	Полиэтилсилоксановая жидкость 132-24 или 132-25	Газовый технический углерод ДГ-100 (20–22%)	Вода (до 0.12%)	Нагруженные червячные редуктора, резьбовые передачи, тихоходные подшипники качения и скольжения
ВНИИНП-235	Полифенилметилсилоксановая жидкость	Изовиалантрон	Альдоль- α -нафтиламин	Подшипники качения, работающих на небольших скоростях, систем управления самолетов
ВНИИНП-246	Полихлорсилоксановая жидкость ХС2-170ВВ	Фталоцианин	—	Среднескоростные подшипники качения и маломощные зубчатые передачи

вышения теплопроводности силиконовой смазки в ее состав были введены частицы оксидов металлов (Al_2O_3 и ZnO), стабилизированные углеродными нанотрубками, которые, как было показано, образуют трехмерную сетчатую структуру, способствующую снижению теплового сопротивления смазочного материала, более чем на 35% (по сравнению с немодифицированным образцом). Некоторые работы посвящены изучению функциональной активности силиконовых пластичных смазок на поверхности, на которую они были нанесены. Например, в работе [5] проведена оценка возможности использования силиконовых смазок в различных электротехнических устройствах; при этом были оценены электрические и механические свойства, влагостойкость, стойкость к коронному разряду и др. Силиконовые смазки используются в узлах

трения космических аппаратах; так, в работе [6] предложен метод прогнозирования потери работоспособности силиконовой смазки при длительной эксплуатации в космической среде.

При создании смазочных композиций в качестве дисперсионной среды иногда используют смеси кремнийорганических жидкостей с другими синтетическими базовыми маслами IV и V групп. В патенте [7] предложена композиция универсальной пластичной смазки, полученная загущением смеси олигометилэтилсилоксановой жидкости и сложного эфира – ди-2-этилгексилового эфира себаценовой кислоты димочевьиной на основе анилина, додециламина и 2,4-толуилендиизоцианата; другой предложенный загуститель – гидрофобный модифицированный аэросил и церезин 75. Такая

смазка отличается улучшенными противоизносными свойствами и широким интервалом рабочих температур.

В качестве прототипа [7] был взят ранее предложенный патент [8], в котором была использована дисперсионная среда на основе смеси эфиров пентаэритрита и жирных кислот фракции C_5-C_9 с кремнийорганической жидкостью, а загуститель состоял из полимочевины и гидрофобного силикагеля. В некоторых случаях введение синтетических масел в состав силиконовых смазочных композиций позволяет улучшить их физико-химические и эксплуатационные свойства. Так, например, в [9, 10] было показано, что введение в состав силиконовой смазочной композиции углеводородного или сложноэфирного компонента в количестве около 30 мас. % приводит к значительному улучшению противоизносных свойств получаемых смазочных материалов, что выражается в том, что диаметр пятна износа такой композиции меньше, чем этот показатель для углеводородного компонента.

Бурное развитие технологий и техники, появление высокопроизводительных станков и агрегатов резко повысили требования, предъявляемые к смазкам. В середине прошлого века были созданы смазки, получаемые загущением базовых масел органическими загустителями на основе димочевин или тетрамоочевин, так называемые уреатные смазки. Такие смазки выгодно отличаются, например, от мыльных смазок, улучшенными физико-химическими, трибологическими и эксплуатационными свойствами. Создание и практическое применение смазок, получаемых загущением дисперсионной среды, содержащей полиорганосилоксаны, уреатными загустителями – актуальная задача современного смазочного материаловедения.

Цель работы – создание уреатных пластичных смазок на основе кремнийорганической жидкости и полиальфаолефинового масла и изучение их физико-химических и противоизносных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов дисперсионной среды при получении смазочных композиций использовали полиэтилсилоксановую жидкость ПЭС-5, которая была изготовлена филиалом АО «ГНИИХТЭОС» «Силан» в соответствии с

ГОСТ 13004-77, и полиальфаолефиновое масло ПАОМ-12, изготовленное ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл» по ТУ 0253-014-54409843-2007. Также в работе были использованы полиметилсилоксановая жидкость (ПМС-5), фторсилоксановая жидкость 161-44 и веретенное масло АУ, получаемое методом селективной очистки и депарафинизации.

Загущение дисперсионной среды проводили путем синтеза димочевины по методике, описанной в [11], непосредственно в базовом масле. Для этого синтетические базовые масла (полиэтилсилоксановая жидкость и полиальфаолефиновое масло) смешивали в реакторе с мешалкой. Затем полученную композицию разделяли в соотношении 1:10; к большей части добавляли рассчитанное количество анилина и другого амина, к меньшей – диизоцианат. Раствор базового масла с аминами нагревали до 90°C и при интенсивном перемешивании вводили суспензию диизоцианата в дисперсионной среде, наблюдая формирование консистентной структуры смазки. После этого смазку нагревали до 140°C при перемешивании для формирования однородной структуры с последующим охлаждением в объеме до комнатной температуры. После охлаждения полученную массу гомогенизировали.

Составы всех полученных пластичных смазок представлены в табл. 2.

Для всех полученных пластичных смазок были определены следующие базовые физико-химические показатели: температура каплепадения (ГОСТ 6793-74 «Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения»), предел прочности (ГОСТ 7143-73 «Смазки пластичные. Метод определения предела прочности и термоупрочнения»), коллоидная стабильность (ГОСТ 7142-74 «Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности»). Трибологические характеристики полученных смазок изучали на четырехшариковой машине трения (ГОСТ 9490-75 «Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение органических загустителей на основе димочевин различного строения в чистое силико-

Таблица 2. Составы пластичных смазок, исследованных в работе

Дисперсионная среда			Загуститель			
компонент 1	компонент 2	компонент 1/компонент 2, по массе	диизоцианат	амин 1	амин 2	массовая доля загустителя в смазке, %
ПЭС-5	ПАОМ-12	9	ТДИ*	Анилин	<i>n</i> -Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	4	ТДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	1.5	ТДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	1	ТДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	15
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	25
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		Три- <i>n</i> -бутиламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		<i>n</i> -Октадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	МДИ**		<i>n</i> -Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	МДИ		<i>n</i> -Додециламина	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	МДИ		<i>n</i> -Октиламин	20
ПЭС-5	АУ	2.3	МДИ		<i>n</i> -Гексадециламин	20

* ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат.

** МДИ – 4,4'-диизоцианатодифенилметан.

новое масло ПЭС-5 не позволило сформировать консистентную структуру пластичной смазки. Были предприняты попытки загущения силиконового масла как введением предварительно синтезированных димочевин, так и синтез загустителя *in situ* непосредственно в силиконовом масле. В обоих случаях наблюдалось выпадение загустителя в виде хлопьев. Была проверена возможность загущения димочевинами и других силиконовых жидкостей, например ПМС-5 и жидкости 161-44, которые также не удалось загустить. Таким образом, можно сделать вывод о том, что загущение силиконовых жидкостей в чистом виде уреатными загустителями не представляется возможным.

В ходе проведения экспериментальной работы было установлено, что добавление небольших количеств углеводородных масел к силиконовым жидкостям позволяет получать сформированные пластичные смазки при введении органических загустителей. С целью оценки влияния количества углеводородного компонента в составе композиций пластичных смазок на основе силиконовой жидкости, загущенной димочевинами, была синтезирована серия пластичных смазок на основе жидкости

ПЭС-5 с различным содержанием синтетического полиальфаолефинового масла ПАОМ-12.

На рис. 1 приведены зависимости физико-химических свойств пластичных смазок от соотношения ПЭС-5/ПАОМ-12 в их составе; при этом концентрация и состав загустителя оставались постоянными. Введение в состав пластичных смазок до 20% углеводородного компонента не приводит к существенным изменениям, однако дальнейшее увеличение содержания ПАОМ-12 способствует значимому, практически линейному, изменению физико-химических свойств смазочных материалов. Так, например, увеличение доли ПАОМ-12 в интервале 20–50 мас. % приводит к резкому росту температуры каплепадения с 240 до 310°C (рис. 1а). Аналогичным образом наблюдается повышение коллоидной стабильности, которое выражается в снижении количества отделяемого масла при проведении испытаний (рис. 1б). Этот факт свидетельствует о том, что при увеличении доли углеводородного компонента, формируемый структурный каркас загустителя лучше удерживает базовое масло. При этом наблюдается незначительное снижение предела прочности (рис. 1в), что

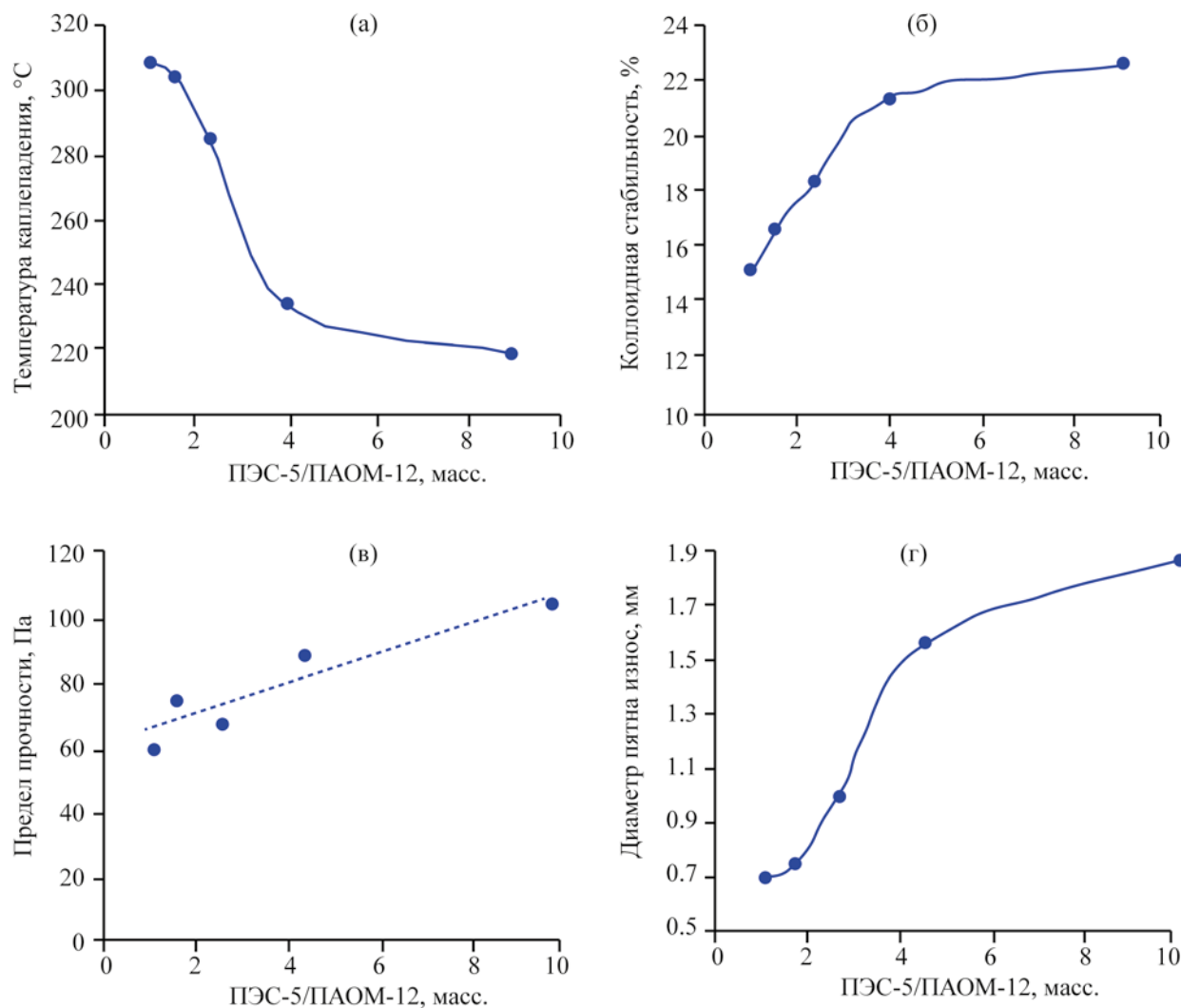


Рис. 1. Зависимость физико-химические свойств смазок от величины соотношения базовых масел ПЭС-5/ПАОМ-12 в их составе: (а) – температура каплепадения; (б) – коллоидная стабильность; (в) – предел прочности, (г) – диаметр пятна износа. Загуститель: ТДИ + *n*-гексадециламин + анилин, содержание загустителя 20 мас. %.

не лучшим образом может сказываться на эксплуатационных свойствах такого типа смазочных материалов. Такое поведение может быть обусловлено общим снижением вязкости масла при добавлении к ПЭС-5 углеводородного компонента. Увеличение содержания углеводородного масла в составе композиций силиконовых смазок, как и следовало ожидать, приводит к улучшению трибологических свойств, что выражается в существенном уменьшении диаметра пятна износа, так как масло, выделяемое в процессе трибоконтакта, содержит большее количество углеводородного компонента, что, как

известно, способствует улучшению противоизносных свойств [9].

Дополнительно была синтезирована серия образцов пластичных смазок с различным содержанием загустителя и постоянным соотношением базовых масел ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2.33 (табл. 3). Изменение концентрации загустителя от 15 до 25 мас. % приводит к увеличению структурных элементов каркаса смазки, что, в свою очередь, проявляется в увеличении предела прочности и улучшении коллоидной стабильности. При этом происходит рост диаметра пятна износа, что мо-

Таблица 3. Физико-химические свойства исследованных пластичных смазок

Базовое масло	Загуститель *	Содержание загустителя, мас. %	$T_{\text{капл.}}, ^\circ\text{C}$	Предел прочности, Па	Коллоидная стабильность, %	Диаметр пятна износа, $D_{\text{изн}}, \text{мм}$
Зависимость свойств от концентрации загустителя						
ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2.33		15	280	30	28.52	0.75
	ТДИ + <i>n</i> -гексадециламин + анилин	20	285	68	18.25	0.99
		25	295	115	13.1	1.13
Зависимость свойств от природы загустителя						
ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2.33	ТДИ + <i>n</i> -додециламин + анилин	20	219	52	17.53	1.22
	ТДИ + <i>n</i> -гексадециламин + анилин		285	68	18.25	0.99
	ТДИ + <i>n</i> -октадециламин + анилин		308	163	12.55	1.16
	МДИ + <i>n</i> -гексадециламин + анилин		308	280	15,15	0,83
	МДИ + <i>n</i> -додециламин + анилин		297	277	17.34	0.90
	МДИ + <i>n</i> -октиламин + анилин		192	33	36.7	1.77
Зависимость свойств от углеводородного компонента в составе базового масла						
ПЭС-5/АУ = 2.33	МДИ + <i>n</i> -гексадециламин + анилин	20	295	485	10.5	0.70

* ТДИ – 2,4-толуилendiизоцианат; МДИ – 4,4'-диизоцианатодифенилметан.

жет свидетельствовать о том, что углеводородный компонент лучше удерживается каркасом смазки, а при трибологическом контакте в первую очередь происходит выделение силиконового масла, обладающего более низкими противоизносными свойствами.

Ранее при изучении влияния состава уреатного загустителя на свойства пластичных смазок на основе полиальфаолефиновых масел было показано, что димочевинные загустители, различающиеся длиной углеводородного радикала, оказывают влияние на свойства получаемых на их основе смазочных материалов [11]. С целью установления

зависимости свойств силиконовых смазок, содержащих углеводородные компоненты, от природы уреатного загустителя, были получены смазки с загустителями различного состава (табл. 3). При этом меняли как природу амина, так и диизоцианата.

Увеличение количества атомов углерода в углеводородном радикале в димочевинах, как и следовало ожидать, приводит к росту температуры каплепадения и предела прочности, а также улучшению коллоидной стабильности; противоизносные свойства при этом изменяются незначительно (табл. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что замена ТДИ на МДИ (табл. 3) при синтезе загустителя приводит к кратному увеличению предела прочности получаемой смазки. Для смазки на основе ПЭС-5 и масла АУ (загуститель: МДИ + *n*-гексадециламин + анилин) предел прочности достигает значения 485 Па, а диаметр пятна износа снижается до 0,7 мм, что для смазок на основе силиконовых масел без использования противоизносных присадок является хорошим результатом. Таким образом, такие смазки обладают лучшими противоизносными свойствами среди всех исследованных образцов, что в сочетании с другими физико-химическими свойствами способствует увеличению ее эксплуатационного ресурса.

В ходе исследования, получены и изучены синтетические смазочные материалы, содержащие в своем составе силиконовое и полиальфаолефиновое масла, а также уреатный загуститель. Установлена зависимость основных физико-химических свойств смазок от состава дисперсионной среды и уреатного загустителя. Найден оптимальный состав композиции смазочного материала, обладающего приемлемыми значениями предела прочности, коллоидной стабильности и наилучшими противоизносными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Кочубеев Александр Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5760-8453>

Паренаго Олег Павлович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4869-4035>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и О.П. Паренаго входят в состав редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», у

А.А. Кочубеева конфликт интересов, требующий раскрытия, отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицын В.В. Пластичные смазки в СССР. Справочник. Издание 2-е, переработанное и дополненное. М.: Химия. 1984. 192 с.
2. Rawat S.S., Harsha A.P. Current and future trends in grease lubrication // In: J. Katiyar, S. Bhattacharya, V. Patel, V. Kumar (eds) Automotive tribology. Energy, environment, and sustainability. Singapore: Springer. 2019. 342 p. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0434-1_9
3. Yu W., Xie H., Chen L., Zhu Z., Zhao J., Zhang Z. Graphene based silicone thermal greases // Physics Letters A. 2014. V. 378. № 3. P. 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.10.017>
4. Chen H., Wei H., Chen M., Meng F., Li H., Li Q. Enhancing the effectiveness of silicone thermal grease by the addition of functionalized carbon nanotubes // Applied Surface Science. 2013. V. 283. P. 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.139>
5. Wang X., Jiang Q., Cui B., Wu K. Study on reliability and selection of silicone grease used for coating at the interface between cable and accessory // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2022. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2022.3204528>
6. Jiang Z.Y., Li J.Y., Qu Z.G., Wang L., Miao J.Y. Theoretical analysis on thermal grease dry-out degradation in space environment // Intern. J. of Thermal Sciences. 2022. V. 179. N 107694. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107694>
7. Пиминова К.С., Левенто И.Ю., Стороженко П.А., Петров С.В. Универсальная пластичная смазка // Патент РФ № 2769692 (приоритет от 23.04.2021)
8. Данилов А.М., Сентюрихина М.И., Емелина Г.А., Цыганова М.К., Молодкина В.В. Пластичная смазка для слаботочных электрических контактов // Патент РФ № 2535210 (приоритет от 17.10.2013)
9. Павелко Г.Ф., Бордубанова Е.Г., Займовская Т.А., Бондаренко Г.Н., Лядов А.С., Паренаго О.П. Аномальная зависимость противоизносных свойств от состава смеси углеводородных масел с полиорганосилоксанами // Трение и износ. 2018. Т. 39. № 3. С. 299–304 [Pavelko G.F., Bordubanova E.G., Zaimovskaya T.A., Bondarenko G.N., Lyadov A.S., Parenago O.P. anomalous dependence of wear properties on mixture composition of hydrocarbon

- oils with polyorganosiloxanes // *Friction and Wear*. 2018. V. 39. № 3. P. 241–244. <https://doi.org/10.3103/S1068366618030091>]
10. *Стороженко П.А., Демченко А.И., Левенто И.Ю., Нацюк С.Н., Хатуева Ж.С., Подойницын О.В., Левенто Л.К.* Смазочное масло на основе жидких олигометилоктилсилоксанов и олигоэтилоктилсилоксанов // Патент РФ № 2673482 (приоритет от 16.02.2018).
11. *Лядов А.С., Максимова Ю.М., Алексеева О.А., Ильин С.О., Паренаго О.П., Антонов С.В.* Особенности пластичных смазок на основе полиальфаолефиновых масел с уреатными загустителями различного строения // *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 11. С. 1523–1530. <https://doi.org/10.1134/S0044461818110014> [*Lyadov A.S., Maksimova Yu.M., Ilyin S.O., Gorbacheva S.N., Parenago O.P., Antonov S.V.* Specific Features of Plastic Lubricants Based on Poly- α -olefin Oils with Ureate Thickeners of Various Structures» // *Russ. J. Appl. Chemistry*. 2018. V. 91. № 11. P. 1733–1739. <https://doi.org/10.1134/S1070427218011014>].