

Вязкостно-температурные свойства нефтяных масел, загущенных сополимерами аллилнафтенатов со стиролом
Мусаева М.Э.¹, Исаков Э.У.², Гамидова Д.Ш.³, Гасанова Э.И.⁴

¹Мусаева Минаханум Энвер кызы / Musayeva Minakhanim Anvar gizi – доктор философии по химии, зав. лабораторией,

²Исаков Эльхан Уршан оглы / Isakov Elkhan Urshan oglu – доктор философии по химии, доцент, зав. лабораторией,

³Гамидова Джейхун Шафаят кызы / Hamidova Jeyhun Shafayat kizi – доктор философии по химии, доцент, ведущий научный сотрудник,

⁴Гасанова Эльнара Исмет кызы / Hasanova Elnara Ismat kizi – доктор философии по химии, старший научный сотрудник,

Институт химии присадок им. академика А.М. Кулиева НАН Азербайджана, г. Баку

Аннотация: приведены результаты изучения влияния различных факторов сополимеров аллилнафтенатов со стиролом на вязкостно-температурные свойства, загущенного ими маловязких нефтяных масел.

Abstract: the results of studying the influence of various factors of copolymers of allylnaphthanate with styrene in the viscosity-temperature properties of low viscosity oil thickened oils.

Ключевые слова: вязкостные присадки, вязкостно-температурные характеристики, сополимеры аллилнафтената со стиролом, загущенные масла.

Keywords: viscosity additives, viscosity-temperature properties, copolymers of allylnaphthanate with styrene, thickened oils.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик смазочных масел является их вязкостно-температурные свойства. Более простым и надежным путем получения масел, обладающих хорошими вязкостно-температурными характеристиками, является введение в их состав полимерных соединений – вязкостных присадок, которые улучшают указанные характеристики масел, как при положительных, так и отрицательных температурах.

В качестве вязкостных присадок известны различные маслорастворимые полимеры и сополимеры виниловых мономеров с циклическими или ароматическими фрагментами [1-3].

Общим недостатком применяемых в настоящее время вязкостных присадок является их низкая устойчивость к деструктивным воздействиям. Поэтому расширение и углубление исследований по разработке новых, высокоустойчивых к деструктивным воздействиям вязкостных присадок является актуальной задачей современной нефтехимии. Мировая практика в области исследования вязкостных присадок показала, что эффективные присадки получают на основе ненасыщенных эфиров. С другой стороны, интерес представляет получение этих присадок на основе более доступного сырья. Исходя из изложенного, нами проведены исследования в направлении получения вязкостных присадок с использованием местного сырья – нафтенных кислот из бакинских нефтей [4].

Оправданным способом повышения деструктивной устойчивости вязкостных присадок является метод сополимеризации основного мономера со стабилизирующим мономером. В качестве основного мономера авторы использовали, аллиловые эфиры нафтенных кислот, а в качестве сомономера выбрали стирол и получали сополимеры аллилнафтенатов со стиролом. Результаты исследований показали, что введение стирола или его производных в молекулу повышает устойчивость полимера к термическим и механическим деструкциям.

Сополимеризацией аллилнафтенатов со стиролом в присутствии инициаторов по радикальному механизму были получены сополимеры с широким пределом молекулярной массы от 7000 до 16000 с содержанием 25-30% сомономера (стирола) и с выходом 75-95%.

В данном сообщении приведены результаты изучения влияния сополимеров аллилнафтенатов со стиролом на вязкостно-температурные свойства загущенного ими маловязких нефтяных масел.

В первой очереди, исследованы влияния молекулярной массы сополимеров на вышеуказанные свойства масла И-12А.

Таблица 1. Влияние молекулярной массы сополимеров аллилнафтенатов со стиролом на вязкостно-температурные свойства загущенного масла И-12А

Сополимер		Характеристика загущенного масла					
молекулярная масса	концентрация, %	вязкость, мм ² /с					индекс вязкости
		при 100°С	при 40°С	при 0°С	при -18°С	при -25°С	
7000	10,0	8,0	48,0	360	1700	3700	140

8000	9,0	9,0	37,4	330	1500	3200	146
13000	7,8	7,8	36,6	300	1400	2700	150
14000	6,0	6,0	35,0	290	1300	2600	152
16000	5,4	5,4	33,8	270	1200	2500	156

Как видно из данных табл. 1, с увеличением молекулярной массы сополимера вязкостно-температурные свойства загущенных масел улучшаются – повышается индекс вязкости, снижается значение кинематической вязкости при низких температурах.

Это объясняется тем, что с увеличением значения молекулярной массы для достижения необходимого результата требуется меньшее количество сополимера (вязкостной присадки), чем в случае загустителя низкой молекулярной массы. В результате концентрация сополимера в масле снижается, и ослабевает межмолекулярное взаимодействие в нем, т.е. молекулы сополимера в своих тепловых движениях ведут себя более свободно, и значение индекса вязкости таких масел относительно высоко.

Однако следует отметить, что масла, полученные с использованием сополимеров любой молекулярной массы, удовлетворяют требованиям на базовые загущенные масла с вязкостью при температуре 100°C порядка 8 мм²/с (индекс вязкости не менее 125, вязкость при минус 18°C не более 2600 мм²/с). Несмотря на то, что использование относительно высокомолекулярных загустителей экономически выгодно и приводит к получению масел, которые характеризуются пологой зависимостью вязкости от температуры, в условиях эксплуатации такие загущенные масла легко подвергаются деструкции – энергия, необходимая для перемещения макромолекулы, превосходит энергию С–С связи.

Проведено сравнительное исследование термической устойчивости синтезированных сополимеров и известных вязкостных присадок приблизительно одинаковой молекулярной массы (порядка 10 000) (табл. 2). Термическую деструкцию определяли как в масле при 200 °С, так и дериватографическим методом.

Как показывают данные табл. 2, сополимеры аллилнафтенатов со стиролом по устойчивости к термической деструкции превосходят известные вязкостные присадки. Это связано, с одной стороны, с наличием в составе сополимеров ароматических фрагментов (стирольные звенья), с другой стороны – более однородным составом сополимеров.

Таблица 2. Сравнительные термодеструктивные показатели сополимеров аллилнафтенатов со стиролом с известными вязкостными присадками

Загуститель	Температура потери 10% массы, °С	Снижение вязкости турбинного масла с 5% присадки при деструкции (200 °С, 12 ч.), %	Энергия активации, кДж/моль
Сополимер аллилнафтената со стиролом	310	210	3,9
Полиизобутилен КП-10	275	180	12,0
Полиалкилметакрилат «В»	250	165	13,5

Известно, что физико-механические свойства высокомолекулярных соединений, наряду со значением молекулярной массы, определяются и их молекулярно-массовым и композиционным распределениями (однородностью по молекулярной массе и составу).

Как известно, аллиловые мономеры в отдельности не полимеризуются, но вступая в реакцию сополимеризации с другими ненасыщенными соединениями, снижают общую скорость процесса, что регулирует молекулярно-массовое и композиционное распределение сополимеров и положительно отражается на их физико-механических свойствах и стабильности к деструкции.

На вязкостно-температурные свойства загущенных масел оказывают влияние мономерный состав сополимера и его концентрация в маслах.

Исследование показали, что увеличение количества сомономера (стирола) более чем на 25-30% (масс) приводит к получению продуктов труднорастворимых в нефтяных маслах. Значит, увеличение аллилнафтенатов в полимерной цепи более чем 70-75% невозможно.

Влияние концентрации сополимера аллилнафтенатов со стиролом изучено в составе масла АВС-5. Результаты этих исследований приведены в табл. 3.

Как показывают данные табл. 3, увеличение концентрации сополимера в масле приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик.

Таблица 3. Влияние концентрации сополимера аллилнафтенатов со стиролом на вязкостно-температурные характеристики масла АВС-5

Концентрация сополимера, %	Характеристика загущенного маса		индекс вязкости
	вязкость, мм ² /с		
	при	при	

	40°C	100°C	
0	-	4,93	90
0,5	23,92	5,12	100
1	24,94	5,53	119
3	29,03	6,69	126
5	35,23	8,42	140
7	45,10	11,05	144

Это улучшение идет интенсивнее до концентрации сополимера до 5%. Дальнейшее повышение ее не приводит к такому улучшению, т.е. с ростом концентрации сополимера в масле усиливается межмолекулярное взаимодействие молекул загустителя, что обедняет набор конформаций, принимаемых макромолекулой, и индекс вязкости таких масел не очень высок. Таким образом, на основе масла АСВ-5 и сополимера аллилнафтената со стиролом в концентрации 5% получается загущенное базовое масло с вязкостью $8 \pm 0,5$ мм²/с, отвечающее современным требованиям.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно заключить, что с использованием сополимеров аллилнафтената со стиролом можно получить загущенные нефтяные масла по вязкостно-температурным свойствам, отвечающим предъявляемым им требованиям.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-2013-9(15)-46/21/4-M-38

Литература

1. Кулиев А.М. Химия и технология топлив и масел. Л.: Химия, 1985. 315 с.
2. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М. Полимерные присадки и масла. Баку: Элм, 2000. 175 с.
3. Ахмедов А.И., Аскерова Х.А., Исаков Э.У., Гамидова Д.Ш. Синтез вязкостных присадок к смазочным маслам сополимеризацией бутилметакрилата с аллилнафтенатами и α -олефинами C₆-C₁₂ // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» 2009. №5. С.31-32.
4. Musayeva M.A., Isakov E.U., Hamidova J.Sh., Hasanova E.I. Copolymer allylnaphthenate-styrene as the viscosity additive for petroleum oil // European Journal of Analytical and Applied Chemistry, Austria, Vienna. 2015. № 2. P. 28-30.