

Естери на дикарбоксилкови киселини и на неопентилполиоли за синтетични смазочни масла

Нина Господинова

Dicarboxylic Acids' and Neopentyl polyols' Esters for Synthetic Lubricating Oils: The paper presents a survey on the synthetic lubricating oils in particular that ones based on complex esters of dicarboxylic acids and neopentyl polyols. Their properties and advantages have been described and examples of their usage have been included. Some of the references have been cited.

Key words: Synthetic lubricants, Complex ester, Dicarboxylic acid, Neopentyl polyol.

ВЪВЕДЕНИЕ

Разработването на синтетични смазочни материали е една от важните съвременни тенденции в областта на смазочните материали. Като основа за синтетични моторни, трансмисионни и хидравлични масла, смазочно-охлаждащи течности, пластични смазки и др. се използват различни групи вещества - естери на дикарбоксилкови киселини, естери на неопентилполиоли, поли- α -олефини, полиглицколи, естери на някои неорганични киселини, силикони, флуор- и хлорсъдържащи полимери и др. [11]. Маслата от естерен тип представляват съществена част от синтетичните масла [4, 13]. Тяхната употреба се увеличава непрекъснато като през последните години ежегодният ръст достига близо 10 % [12].

ИЗЛОЖЕНИЕ

1. Предимства на синтетичните смазочни масла

Синтетичните масла (СМ) показват **добра смазочна способност**, те образуват по-здрав маслен филм, в сравнение с маслата на нефтена основа. Установено е [2], че СМ образуват маслен филм със здравина, достигаща до 22 000 кПа, докато за минералните масла здравината на този филм е средно 3 500 кПа. Маслата с по-голяма здравина на масления филм осигуряват по-добра защита срещу износване на детайлите.

По своята природа СМ се отличават с **висок вискозитетен индекс**, достигаш до стойности 180-190 и значително по-висок от вискозитетния индекс при маслата на нефтена основа. Вискозитетът на СМ се променя в много малка степен дори и при голямо изменение на температурата. При ниски температури СМ показват по-нисък вискозитет в сравнение с минерални масла със сходен вискозитет при нормална температура. Това осигурява ефективно смазване със СМ до по-ниски температури. Едновременно с това при високи температури СМ имат няколкократно по-висок вискозитет в сравнение с еднакво вискозните на тях при 100 °С минерални масла. Това качество на СМ дава възможност за осъществяване на хидродинамично смазване до по-високи температури. При необходимост от прибавяне на вискозитетна присадка желаният ефект се получава с минимално количество от присадката.

Синтетичните масла се характеризират с **малко изменение** на вискозитета при продължителна работа. За минералните масла нарастването на вискозитета при тяхната експлоатация се дължи на комплекс от причини, част от които може да бъде разлагането до термично и окислително неустойчиви компоненти. Синтетичните масла не съдържат такива компоненти и, съответно, показват малки изменения във вискозитета.

Синтетичните масла имат **добри нискотемпературни характеристики**. Чрез подбор на изходните продукти могат да бъдат получени базови синтетични масла със съответните желани свойства - по-добра течливост при ниски температури и по-ниска температура на замръзване от минералните масла. Това осигурява добро

смазване при ниска температура, при пускане на студен двигател и намалява износването. Със СМ се постига по-голяма скорост на придвижване на смазочния материал при ниски температури. Например, за масло от нефтен произход тази скорост при $(-30)^{\circ}\text{C}$ е $17 \text{ cm}^3/\text{min}$, докато при същата температура синтетичното масло има скорост от $27 \text{ cm}^3/\text{min}$ [2].

Друго важно свойство на СМ е тяхната **ниска изпаряемост**. Минералните масла съдържат молекули различни по вид и големина. При висока температура по-леките фракции започват да се изпаряват, което води до загуба на масло и до "маслен глад". Това довежда също до увеличаване на относителното съдържание на по-тежките фракции и, следователно, до повишаване на вискозитета, което може да причини влошаване на смазването при ниски температури или при пускане на двигателя. При СМ тези недостатъци отсъстват и маслата притежават ниска изпаряемост. При такива масла се съкращава също и разходът на масло за доливане.

Със СМ може да се постигне **по-голяма икономия на гориво**. Те имат по-нисък коефициент на триене от минералните масла, което дава като резултат по-малки енергийни загуби и, съответно, по-малък разход на гориво. Има данни [15], че СМ осигуряват с 2 до 8% повече икономия на гориво в сравнение с най-широко използваните минерални масла.

Синтетичните масла образуват **по-малко отлагания** върху смазваните повърхности в сравнение с минералните масла. Това се обуславя от факта, че синтетичните масла са устойчиви на термично и окислително разлагане. От друга страна, за по-голямата чистота на двигателя, смазан със СМ, допринасят и добрите миещи свойства на СМ. Евентуално образуваните странични продукти при работа на маслото са разтворими в него и не дават високотемпературни отложения.

Добрите вискозитетно-температурни свойства и ниската изпаряемост на СМ дават възможност за тяхното **по-икономично използване** в сравнение с маслата на нефтена основа. Установено е [2], че за 1 литър изразходвано СМ се изминават 10800 мили (17 400 km), а с минерално масло - 8600 мили (13 800 km). Синтетичните масла имат по-дълъг срок на употреба в сравнение с маслата на нефтена основа и се сменят най-малко на 20 000 km. Те имат по-висока цена от минералните масла, но това в значителна степен се компенсира с по-икономичното им използване и с другите предимства, които СМ осигуряват.

2. Естери на дикарбоксилкови киселини

Първоначално естерните масла са били използвани ограничено - само за реактивните двигатели в авиацията. През последните години полето на тяхното приложение се разширява. Патентоват се рецептури за получаване на базови масла на основа на естери и на маслени композиции, които съдържат естерни масла [20].

Използват се като **хидравлични** масла и хидравлични течности [12] с отлични експлоатационни характеристики, нетоксични са и са лесно биоразградими.

Като **моторни** и **трансмисионни** масла продуктите на основа естери показват следните предимства: нисък коефициент на триене, много добро смазване с отлични противоизносни и противозадирни свойства, дълъг срок на работа, много добри детергентни свойства, ниска изпаряемост дори и при нисковискозните течности и са напълно биоразградими [2, 6].

Намират приложение като **работни течности** за високи температури [7] поради тяхната добра термоустойчивост. Използват се за **смазочно-охлаждащи течности**, които са с много добри експлоатационни характеристики [19].

Друга тяхна употреба е като смазочни агенти в **охлаждащи системи** благодарение на ниската им температура на застиване и добрите нискотемпературни свойства [21].

В литературата се срещат данни за **компресорни масла** на основа на естери

[22], някои от които притежават следните предимства - висок вискозитет при повишени температури, добра течливост при ниски температури и добри противоизносни свойства; намаляват отлаганията в компресора, не се поддават на деструкция, имат ниска изпаряемост и ниска температура на течливост.

Течности от естерен тип се използват като противоизносни **присадки**, добавки към силиконови масла за подобряване на противоизносните и противозадирните им качества, присадки към масла за прокатни станове и др. [10, 19].

Масла от естерен тип намират приложение като основа за **пластични смазки** и антифрикционни самосмазващи композиции [5], които могат да се използват в широк температурен интервал. Те притежават фина нишковидна структура, отлични експлоатационни свойства и механична стабилност, имат отлични качества като нискотемпературни смазки.

3. Естери на неопентилполиоли

Сложните естери на неопентилгликола, триметилпропана и пентаеритритола с монокарбоксилни киселини с права верига притежават висока термическа и окислителна стабилност (липсват водородни атоми при третични въглеродни атоми), добри вискозитетно-температурни, смазочни и нискотемпературни свойства [3, 14]. По тези показатели те превъзхождат естерите на киселини с разклонена верига. Ето защо, неопентилполиолестерите се използват не само като масла за реактивни двигатели, но така също и в качество на хидравлични течности, прокатни масла, масла-топлоносители, присадки към силиконите и пр., за което илюстрация са **следните данни**.

Има съобщение за използването на непълни естери на поливалентен алкохол (C_3-C_{12}) с три до шест хидроксилни групи с монокарбоксилни киселини като хидравлично масло с повишена огнеустойчивост [8].

Носещата способност на естерните масла по правило е два пъти по-голяма в сравнение с тази на минералните масла. Те подобряват товарните характеристики и понижават коефициента на триене и интензивността на износване от 20 до 70 %. Такива характеристики притежава базово масло на алкилов естер (C_6-C_{12}) на млечната киселина и естер на пентаеритритол с мастна (C_6-C_{10}) киселина [23].

В качеството на топлоносител за хладилници се използва синтетично смазочно масло, съдържащо естери на изоалкохоли ($C_{14}-C_{18}$) и монокарбоксилни киселини с разклонена верига (C_4-C_8) [3, 18]. Масло за хладилни машини, което да замени фреона се състои от смес на естери на база поливинилов и поливалентен алкохол с мастни киселини [9].

Един от методите за увеличаване на икономията на гориво в ДВГ е чрез използването за смазочни масла на смеси от базови компоненти, представляващи сложни естери, получени със смесени алкохоли [17].

Сложните естери на пентаеритритола със синтетични мастни киселини от фракция ($C_{10}-C_{16}$) съвместно с прости естери до 20% влизат в смазочна композиция за студена обработка на металите под налягане [24]. Композицията осигурява високо качество на детайлите при щамповка.

В редица изследвания е доказана възможността за получаване на нови композиции смазочни масла на база циклични неополиоли [16] с нисковискозни естери, притежаващи отлични нискотемпературни и термоокислителни свойства. По този начин се разширява асортиментът от базови смазочни масла, които удовлетворяват високите изисквания на съвременната техника. Така например, за да се осигури безаварийна работа при тежки условия на авиационната техника в смазочните композиции много често влизат сложните естери на пентаеритритола със синтетични мастни киселини (C_5-C_9) смесени с полиетиленсилоксанова течност от 18 до 20% [25, 26]. В някои случаи те се модифицират с борна киселина [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проучените литературни източници, една част от които са цитирани по-горе, и наличната информация позволяват да се направят следните изводи:

1. Маслата от естерен тип представляват съществена част от синтетичните масла и намират широко приложение под формата на смазочни продукти с най-разнообразно предназначение за хидравлични, моторни, трансмисионни и компресорни масла. Използват се за смазочно-охлаждащи течности, за присадки към други масла, като маслена основа за пластични смазки и др.

2. Синтетичните естерни масла притежават отлични свойства като превъзхождат минералните масла по много показатели: смазочна способност, вискозитетно-температурни свойства, нискотемпературни характеристики, ниска изпаряемост, предизвикват по-малко отлагания, по-икономични са и напълно биоразградими.

3. Актуално качество и голямо преимущество на синтетичните масла пред маслата от нефтен произход е тяхната биоразградимост и нетоксичност.

4. Синтетични смазочни материали в България не се произвеждат, тези на пазара са с висока цена. От налични суровини у нас е възможно и би било икономически изгодно да се потърсят оптимални условия за тяхното разработване.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Beran, E. Biodegradability as a new criterion for the evaluation of lubricants quality - *Przemysl Chemiczny*, 2005, Vol. 84, № 5, 320-328.

[2] Coffin, P. S. et al. The application of synthetic fluids to automotive lubricant development: trends today and tomorrow. - *J. Synth. Lubr.*, 1990, 7, № 2, 123-143.

[3] Fahl Jong. Neopentylpolyolester in der Anwendung als Kaltemaschinenole. *Kalte – und Klimatechn.* 2000, 53, № 8, 36-41.

[4] Gryglewicz, S., F. A. Oko. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils - *Industrial Lubrication and Tribology*, 2005, Vol. 57, № 3, 128-132.

[5] Kimura, H., A. Shibayama, Y. Yamamoto. The Characteristics and Fiber Structure of Lithium Stearate Greases Based on Polyol Ester. - 12th International Colloquium: Tribology, Tech. Akademie Esslingen, 2000, vol. I, 255-259.

[6] Kolwzan, B., S. Gryglewicz. Synthesis and Biodegradability of Some Adipic and Sebacic Esters. - 13th International Colloquium: Lubricants, Materials and Lubrication Engineering, Tech. Akademie Esslingen, 2002, vol. I, 369-374.

[7] Pat. 2792325 (Франция). Fluides fonctionnels de non toxiques et biodegradables a base d'esters a chaines grasses de neopolyols pour vehicules automobiles. Авт. M. Woydt. Публ. 20.10.2000.

[8] Pat. 6402983 (САЩ). Flame hydraulic oil containing a partial ester of a polyol and a monocarboxylic acid. Авт. Abe Kazuaki и др. Публ. 11.06.2002.

[9] Pat. 6331045 (САЩ). Refrigerating machine oil composition. Авт. Shimomura Yuji и др. Публ. 14.12.2004.

[10] Rudnick, L. R. *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. NY, CRC Press, 2003.

[11] Rudnick, L. R. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*. NY, CRC Press, 2005.

[12] Van der Wall, B., D. Kenbeek. Ester Base Fluids for Automotive Lubricants. - 12th International Colloquium: Tribology, Tech. Akademie Esslingen, 2000, vol. I, 261-270.

[13] Vand der Wall, G. Properties and applications of ester base fluids. - *Proc. Conf. Synth. Lubricants*, Sopron, 12-14 Sept. 1989, Budapest, 1989, 484-489.

[14] Van Voorst, R., F. Alam. Polyglycols Base Fluids for Environmentally Friendly Lubricants. - *J. Synth. Lubr.*, 2000, 16, № 4, 313-322.

[15] Василева, Л. С., Д. Й. Павлов. Автомобилни експлоатационни материали. С., Техника, 1992.

[16] Гурбанов Г. Н., Мамедяров М. А. Смазочные композиции на базе эфиров циклических и алифатических полиолов. Азерб. нефт. х-во, 2005, № 2, 39-41.

[17] Заявка 99106580/04 (Россия). Моторные смазочные масла, приготовленные с использованием эфиров смешанных спиртов. Авт. Шлосберг Р. Х. и др. Опубл. 20.03.2001.

[18] Заявка 1533363 ЕПВ (Англия). Refrigeration lubricant composition. Авт. Ymada Munehiro и др. Публ. 25.05.2005.

[19] Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты. М., Химия, 1988.

[20] Пат. 99106526/04 (Россия). Смеси базовых компонентов смазочного масла с высоковязкими сложными эфирами смешанных спиртов. Авт. К. Б. Дункан, Д. У. Тернер. Публ. 20.03.2001.

[21] Пат. 98120850/04 (Россия). Масла для охлаждения, представляющие собой эфиры на основе пространственно затрудненных спиртов. Авт. С. Ч. Ардито и др. Публ. 10.10.2000.

[22] Пат. 2322481 (Россия). Смазочное масло для редукторов летательных аппаратов. Авт. Яновский Л. С. и др. Публ. 20.04.2008.

[23] Пат. 2238302 (Россия). Смазочная композиция. Чигаренко Г. Г. и др. Публ. 20.10.2004.

[24] Пат. 2157403 (Россия). Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением. Авт. Кириченко Г. Н. и др. Публ. 10.10.2000.

[25] Пат. 1840598 (Россия). Авиационное масло. Авт. Зейналова Г. и др. Публ. 10.09.2007.

[26] Пат. 1840621 (Россия). Смазочная композиция. Авт. Кязимова Н. С. и др. Публ. 10.09.2007.

[27] Пат. 1840592 (Россия). Смазочная композиция. Авт. Зейналова Г. и др. Публ. 10.09.2007.

За контакти:

Гл. ас д-р Нина Господинова, Катедра "Ремонт, надеждност и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 733, e-mail: ninag@ru.acad.bg

Докладът е рецензиран.