

УДК 62-634.2

**ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
ЗАВОДА «ПОЛИМИР» ОАО «НАФТАН»**

*канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ,
канд. техн. наук, доц. Н.В. ОЩЕПКОВА, Ю.А. БУЛАВКА
(Полоцкий государственный университет)*

Представлены результаты исследования физико-химических и эксплуатационных свойств предварительно синтезированных пластичных смазок, сырьевыми компонентами которых являлись низкомолекулярный полиэтилен завода «Полимир» ОАО «Нафтан», продукты масляного производства завода ОАО «Нафтан» (депарафинированное масло IV погон, остаточный экстракт селективной очистки), отработанные масла (масло цеха № 102 ОАО «Полимир» отделения компрессии из емкости ТК-9, нефтяное масло после перколяции Нафтан МИ 2-5 и синтетическое масло класса Motoracing 4T). Приведен сравнительный анализ свойств синтезированных смазок с аналогичными свойствами промышленно производимых смазок (ПВК, ЦИАТИМ-205). Предложена возможная область применения полученных смазок, которая способствует рациональному использованию низкомолекулярного полиэтилена и открывает широкие возможности для утилизации и продления жизненного цикла отработанных масел.

Введение. Развитие техники неразрывно связано с созданием более нагруженных машин и механизмов, при этом работа любых кинематических элементов и узлов трения не может осуществляться без смазки. Кроме непосредственно смазывающего действия пластичные смазки защищают металлоизделия от коррозии. В зависимости от условий эксплуатации применяются различные смазки, ассортимент которых чрезвычайно разнообразен, на сегодняшний день насчитывается более 200 наименований [1].

Мировое производство пластичных смазок составляет около 1,2 млн. тонн в год, или около 5 % выработки нефтяных масел [2]. Наибольшее число смазок производится на предприятиях, относящихся к нефтеперерабатывающей отрасли промышленности. В Республике Беларусь, потребляющей значительное количество пластичных смазок, их выпуск налажен на предприятии ОАО «Завод горного воска».

Цель и объекты исследований. Цель исследования – получение и анализ пластичных смазок, дисперсной фазой которых является низкомолекулярный полиэтилен, а дисперсионной средой – продукты масляного производства завода ОАО «Нафтан» и отработанные масла.

Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) является сопутствующим малотоннажным продуктом производства полиэтилена высокого давления в реакторах автоклавного или трубчатого типа. Низкомолекулярный полиэтилен представляет собой мазе- или воскоподобный продукт белого либо серовато-желтого цвета без посторонних включений и структурированного полимера. Состоит из смеси насыщенных углеводородов, преимущественно нормального строения, стойких к действию коррозионно- и химически агрессивных сред. Являясь гидрофобным веществом, НМПЭ обладает высокой адгезией к различным материалам, что является весьма ценным свойством, присущим пластичным смазкам [3].

В качестве дисперсной фазы применяли НМПЭ однозонного процесса, образцы которого имели температуру плавления выше 95 °С и низкую массовую долю летучих.

Для дисперсионных сред использованы различные по свойствам масла: депарафинированное масло IV погон (ДС-1), остаточный экстракт селективной очистки (ДС-2), отработанное масло цеха № 102 завода «Полимир» ОАО «Нафтан» отделения компрессии (из емкости ТК-9) (ДС-3), отработанное нефтяное масло Нафтан МИ 2-5 после перколяции (ДС-4) и отработанное синтетическое масло класса Motoracing 4T (ДС-5).

Методика синтеза смазок. Смазочные композиции на основе НМПЭ получали следующим образом. Взвешивали необходимые компоненты смазки (НМПЭ, масла) из расчета на общую массу готовой смазки – 100 г; НМПЭ медленно расплавляли и обезвоживали при температуре 95...105 °С до состояния однородного расплава, затем добавляли необходимое количество масла при перемешивании. После этого отключали нагрев и при включенной мешалке смесь охлаждали на воздухе до 40...50 °С, после чего её переплавляли при 100 °С в течение 3 часов для удаления остаточных пероксидов (инициаторов полимеризации этилена), затем снова охлаждали при интенсивном перемешивании на воздухе до 40 °С.

В процессе приготовления смазок было замечено, что период созревания их структуры составляет 7...10 дней, в течение которых достигается равновесная коллоидная структура исследуемых образцов. Например, на 7-й день после варки температура каплепадения всех смазок снизилась примерно на 17 °С, а затем стабилизировалась. Поэтому свойства смазок на основе НМПЭ исследовались после 7...10 дней их созревания.

Результаты и их обсуждение. Синтезированные смазки представляют собой термически обратимые высококонсистентные дисперсные системы от вазелинообразного до полутвердого вида. Анализ показателей качества и условий эксплуатации пластичных смазок позволил обоснованно выбрать анало-

ги для синтезированных смазочных композиций – консервационную смазку общего назначения ПВК (ГОСТ 19537-83) и антифрикционную химически стойкую ЦИАТИМ-205 (ГОСТ 8551-74). Показатели качества, заложенные в нормативно-техническую документацию на канатные и вакуумную смазки, во многом аналогичны свойствам полученных смазок. Для сравнительного анализа выбраны синтезированные смазки, содержащие 30 % масс. дисперсионной среды. Результаты анализа приведены в таблице.

Сравнительный анализ свойств синтезированных смазок с промышленно производимыми

| Показатели | Смазка на основе НМПЭ с 30 % масс. масла | | | | | ПВК (ГОСТ 19537) | ЦИАТИМ-205 (ГОСТ 8551) | Метод испытания |
|---|--|------------------|----------------|----------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------|
| | ДС-1 | ДС-2 | ДС-3 | ДС-4 | ДС-5 | | | |
| Внешний вид | однородная липкая гладкая мазь | | | | | однородная мазь | | |
| Цвет | светло-коричневый | темно-коричневый | серовато-белый | черный | темно-коричневый | от желтого до коричневого | от белого до светло-кремового | визуально |
| Температура каплепадения, °С | 60 | 57 | 53 | 57 | 56 | не ниже 60 | не ниже 65 | ГОСТ 6793-74 |
| Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм за 5 с | 102 | 106 | 164 | 142 | 153 | 90...150 | 125...160 | ГОСТ 5346-78 |
| Температура сползания, °С | 54...55 | 52...53 | 49...50 | 50...51 | 52...53 | не ниже 50 | – | ГОСТ 6037-75 |
| Кислотное число, мг КОН/г | отс. | отс. | 0,803 | 0,303 | 0,408 | 0,5...1 | не более 0,05 | ГОСТ 5985-79 |
| Испаряемость за 1 ч при 100 °С 150 °С | 0,704 1,562 | 0,235 1,510 | 2,196 7,039 | 0,371 1,582 | 0,289 0,674 | 0 0 | не более 1 15 | ГОСТ 9566-74 |
| Коллоидная стабильность, % масс. | 0,307 | 2,925 | 3,444 | 3,372 | 3,095 | не более 4 | не более 4 | ГОСТ 7142-74 |
| Окисляемость при 120 °С за 10 ч, мг КОН/г | 0,022 | 0,136 | 0,142 | 0,077 | 0,093 | – | не более 0,2 | ГОСТ 5734-76 |
| Коррозионное воздействие на металлы | выдерживает (медь, сталь, алюминий) | | | | | выдерживает (медь) | выдерживает (сталь, алюминий) | ГОСТ 9.080-77 |
| Наличие присадок | отсутствуют | | | | | МНИ-7 (до 1 % масс.) | отсутствуют | – |
| Кажущаяся энергия активации вязкого течения, кДж/моль | 380,45 | 449,99 | 286,99 | 295,79 | 292,44 | – | – | – |
| Температурный интервал применения, °С | –20...50 | | | | | –50...50 | –20...50 | – |

Из таблицы видно, что по большинству показателей синтезированные смазки на основе НМПЭ по своим свойствам сходны со смазками ПВК и ЦИАТИМ-205.

Известно, верхний температурный предел применения смазок лежит на 15...20 °С ниже температуры каплепадения [2]. Исходя из этого можно предположить, что верхний температурный предел применения синтезированных смазок на основе НМПЭ находится в пределах 40...50 °С в зависимости от концентрации дисперсионной среды (ДС-1...4).

Температура каплепадения и пенетрация смазок являются показателями, характеризующими воспроизводимость свойств в процессе производства смазок. Установлено, что функциональная зависимость температуры каплепадения смазок от концентрации депарафинированного масла IV погона (ДС-1) является логарифмической. Уравнение линии тренда представлено на рисунке 1, а. Для получения смазок на основе НМПЭ с температурой каплепадения выше 60 °С, как у смазки типа ПВК (рис. 1, б), необходимая концентрация дисперсионной среды составляет не более 30 % масс. для ДС-1, не более 26...27 % масс. для ДС-2,4,5 и не более 22 % масс. ДС-3.

Установлено, что функциональная зависимость пенетрации смазок от концентрации депарафинированного масла IV погона (ДС-1) является линейной, уравнение линии тренда представлено на рисунке 2, а. Для получения смазок на основе НМПЭ с пенетрацией в пределах 90...150, как у смазки типа ПВК (см. рис. 2, б), необходимая концентрация масла находится в пределах: для ДС-1 и ДС-2 – 27...37 % масс.; для ДС-4 – 25...29 % масс.; для ДС-3 и ДС-5 – 21...29 % масс. Для придания смазкам более мягкой кон-

систенции в её рецептуру можно добавлять НМПЭ двухзонного процесса цеха № 102 завода «Полимир» ОАО «Нафтан», а для придания более твердой консистенции – вязкостную присадку.

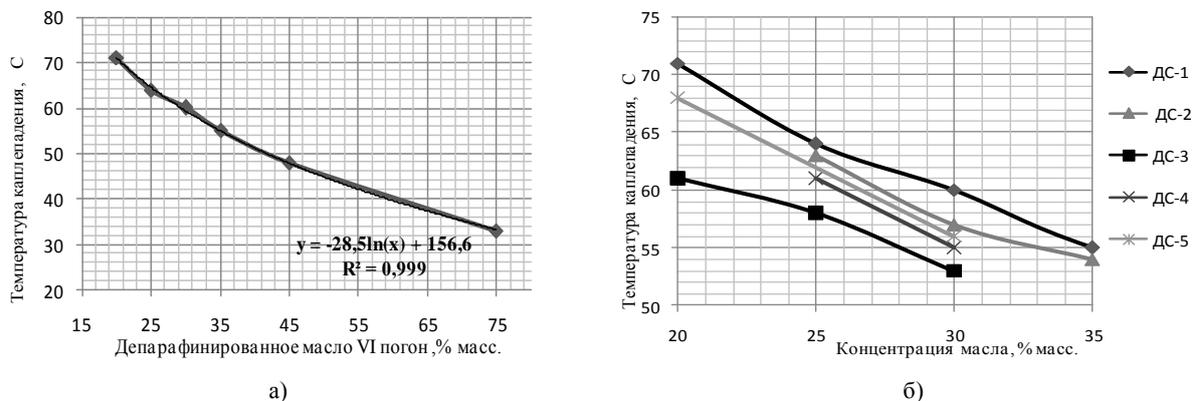


Рис. 1. Зависимость температуры каплепадения синтезированных смазок от концентрации масла

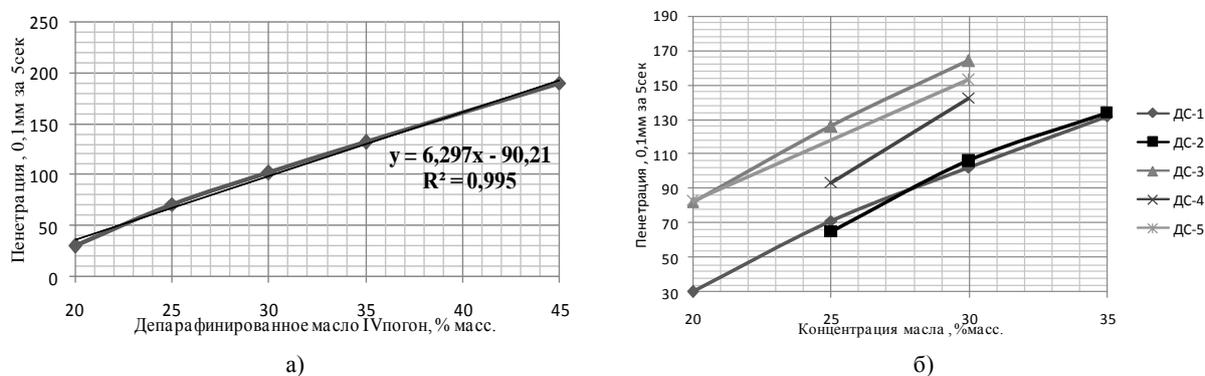


Рис. 2. Зависимость пенетрации синтезированных смазок от концентрации масла

Применение в качестве дисперсионной среды отработанного нефтяного масла увеличивает время застывания смазки и, как следствие, скорость образования полутвердого покрытия при нанесении смазки в расплавленном состоянии. При этом смазочный слой на металлических пластинках имеет наименьшую толщину, что способствует её меньшему расходу при практическом применении. Максимальная толщина слоя смазки на металлических пластинах при испытании получена на смазках, приготовленных на остаточном экстракте селективной очистки (ДС-2).

Вязкость является важной реологической характеристикой смазок, определяющей течение смазки после нарушения связей в её структурном каркасе в результате приложения критической нагрузки [2]. При определении динамической вязкости консистометром Гепплера установлено, что с увеличением деформации на индентор вязкость смазок снижается в сотни и тысячи раз, причем характер изменения динамической вязкости от нагрузки аналогичен смазке ЦИАТИМ-205. Для количественной оценки энергии связи в структурном каркасе смазки определена кажущаяся энергия активации вязкого течения. Как видно из таблицы, наибольшее значение этого показателя у смазок на остаточном экстракте селективной очистки (ДС-2).

При испытании смазок на основе НМПЭ, содержащих 30 % масс. масла, на морозостойкость, в смазках после 5 ч выдержки при температуре около минус 20 °C не обнаружено трещин и отслаивания смазки от поверхности пластинок, хрупкость смазок не выявлена.

Структура полученных смазок исследовалась по ГОСТ 9270-86 на микроскопе «Axiovert-10» в тонком слое смазки в отраженном поляризованном свете [4]. Установлено, что структура всех смазок анизотропна, мелкодисперсная. Участки разной оптической плотности образуют сетку с «ячейками» порядка 10 мкм, т.е. имеют коллоидные размеры. Эта сетка формирует структурный каркас пластичной смазки на основе НМПЭ. В смазках инородных включений и механических примесей не обнаружено, за исключением продуктов износа, привнесенных отработанными нефтяными и синтетическими маслами.

В ходе изучения структуры установлено, что в процессе кристаллизации во всех смазках образуются сферолиты (рис. 3), представляющие собой сферически симметричный агрегат, составленный из радиально расположенных фибрилл. Эти сферолиты в поляризованном свете наблюдаются как круговые двулучепреломляющие области, пересекаемые темным мальтийским крестом, плечи которого соответственно параллельны и перпендикулярны направлению поляризации падающего света.

Для приготовления пластичных смазок на основе НМПЭ в промышленных условиях требуется простое оборудование: ёмкости с рубашкой для переплавления НМПЭ, дозировочные насосы, емкостный реакционный аппарат с мешалкой и обогревающей рубашкой, фильтр. Можно применять отработанный (мятый) пар или конденсат, а также горячую воду для обогрева отдельных аппаратов и оборудования.

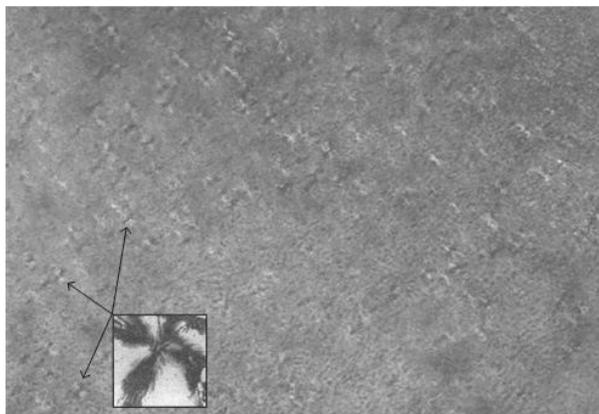


Рис. 3. Структура смазки на основе НМПЭ, содержащей 30 % масс. остаточного экстракта селективной очистки, в поляризационном свете при 200-кратном увеличении (отдельно показан радиально-лучистый сферолит)

Выводы:

1) синтезированные пластичные смазки на основе НМПЭ по физико-химическим и эксплуатационным свойствам сходны со смазками ПВК, ЦИАТИМ-205, однако исходные компоненты для их приготовления дешевле, чем у промышленно производимых смазок;

2) разработана рецептура смазок на основе НМПЭ с содержанием масла: ДС-1 – 27...30 % масс.; ДС-2 – 27 % масс.; ДС-3 – 21...22 % масс.; ДС-4 – 26...27 % масс.; ДС-5 – 26...27 % масс., эксплуатационные свойства которых аналогичны смазкам типа ПВК;

3) анализ структуры выявил анизотропию и образование в процессе кристаллизации сетки с «ячейками», эта сетка формирует структурный каркас пластичной смазки на основе НМПЭ;

4) в качестве дисперсионных сред для получения смазок на основе НМПЭ можно рекомендовать: депарафинированное масло (IV погон); остаточный экстракт селективной очистки, однако высокое содержание в нем биологически активных ПАУ может негативно отразиться на состоянии здоровья человека, помимо этого смазки на остаточном экстракте селективной очистки проявили низкую термоокислительную стабильность; отработанные нефтяные и синтетические масла рекомендуется использовать для получения смазок после очистки. Производство пластичных смазок на основе отработанных масел открывает широкие возможности для утилизации и продления жизненного цикла данного вида отходов, что способствует решению проблем в области охраны окружающей среды и позволяет существенно расширить ресурсы сырья для производства смазочных материалов;

5) отработанное масло цеха № 102 завода «Полимир» ОАО «Нафтан» отделения компрессии не рекомендуется применять для получения пластичных смазок вследствие его высокой коррозионной активности и летучести;

6) производство смазочных композиций с использованием сырья некачественного применения позволит расширить ассортимент пластичных смазок, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка научных основ получения смазок и смазочно-консервационных материалов на базе сырьевых ресурсов Республики Беларусь: отчет о НИР, ГБ-0996 / ПГУ; рук. В.В. Сасковец. – Новополоцк, 1996. – 53 с. – № ГР 1996932.
2. Ищук, Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок / Ю.Л. Ищук. – Киев: Наукова думка, 1996. – 514 с.
3. Новичихин, Д.Н. Смазочная композиция на основе низкомолекулярного полиэтилена / Д.Н. Новичихин, В.С. Войтик // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 6. – С. 24 – 26.
4. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1958. – 445 с.

Поступила 18.06.2009