

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. М. Данилов^{1,*}, Р. В. Бартко¹, С. А. Антонов^{1,2}

¹ АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, 111116 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: DanilovAM@vniinp.ru

Поступила в редакцию 10 июня 2020 г.

После доработки 29 июня 2020 г.

Принята к публикации 10 июля 2020 г.

В обзоре рассмотрено современное состояние использования присадок различных типов к смазочным маслам, а также обобщена информация о последних достижениях в области разработки присадок. Главными факторами, влияющими на развитие исследований в этой области, являются технический прогресс, особенно появление двигателей с прямым впрыском топлива, ужесточающиеся экологические нормы, а также использование масляных фракций гидрокрекинга и полиальфаолефинов в качестве базовых основ товарных масел.

Ключевые слова: присадка к смазочным маслам, базовые основы III и IV групп, двигатели с прямым впрыском топлива

DOI: 10.31857/S0028242121010032

Современные смазочные масла без присадок за редким исключением изготовить невозможно [1]. Приходится констатировать, что в этой области Россия существенно отстает от стран Европы или США. Особенно заметно это отставание проявилось в начале 1990-х гг., когда в страну хлынула западная техника, которую используемые масла и пластичные смазки уже не удовлетворяли. Отечественные разработчики оказались в сложной ситуации, т.е. не имели соответствующей экспериментальной базы и достаточного финансирования для организации необходимых исследований. Поэтому вслед за техникой в страну пришли компании, поставлявшие смазочные материалы. В отдельных случаях по импорту закупались только присадки (пакеты присадок), а базовые масла использовались собственные, хотя и не всегда дотягивали до первой группы по классификации API. Впрочем, в настоящее время благодаря развитию гидропроцессов российские производители масел располагают достаточным количеством базовых основ II и III групп.

Помимо прочего, переход на новые принципы хозяйствования, исключившие возможность существования «планово убыточных» производств, привел к прекращению, в лучшем случае сокращению

объемов выработки ряда присадок, востребованных и в настоящее время.

Вследствие этого доля импорта в общем потреблении росла быстрее, чем доля присадок отечественного производства и в 2016 г. превысила 60% (см. рис. 1, составленный по данным авторов статьи).

В табл. 1, составленной по данным Минэнерго РФ, представлена ситуация по отдельным типам присадок на 2016 г. [2]. Однако эти цифры не отражают всю полноту проблемы. Присадки, за исключением отдельных редких случаев, закупаются для составления пакетов, включающих продукты импортного и отечественного происхождения. Кроме того, закупаются и готовые пакеты присадок для введения в отечественные базовые основы.

Анализируя данные, представленные в табл. 1, надо иметь в виду, что они отражают количественный аспект проблемы и не содержат сведений о качестве присадок и их пригодности для выработки масел высоких категорий. Например, на первый взгляд удовлетворительно выглядит ситуация с антиокислительными присадками. Они с успехом используются в пакетах присадок, вводимых в загущенные масла класса SF/CD-4 (по классификации API), а для масел класса SL/CF-4 требуются более эффективные антиоксиданты, которые приходится

закупать по импорту. Таким образом, задача заключается не просто в замене импортного продукта собственным, а в обеспечении производителя масел присадками с характеристиками, соответствующими мировому уровню. В первую очередь это касается автомобильных масел, занимающих основную часть сегмента смазочных материалов и работающих во все более жестких условиях.

В настоящее время три основных фактора влияют на разработку новых присадок к маслам:

- появление новой техники, в основном, автомобилей, отдельные узлы и агрегаты которых работают в ультражестких условиях бензиновых двигателей с непосредственным впрыском топлива в камеру сгорания, дизельных двигателей с системой подачи топлива Common Rail. В тяжелых условиях оказывается и трансмиссия, а также и прежде всего, автоматические коробки переключения передач. В этом случае от масла требуется, чтобы оно обеспечило длительную работу механизма при высоких знакопеременных нагрузках и в широком интервале температур. Собственно, это уже не масла, а специальные синтетические жидкости, требующие присадок особого рода;

- строгие экологические требования к горюче-смазочным материалам, которые должны обеспечить штатную работу двигателей с эмиссией отработавших газов в соответствии с нормами Euro-V и Euro-VI. В частности, это масла с пониженным содержанием соединений серы, фосфора и зольных компонентов (LowSAPS). Вызывает озабоченность и токсичность непосредственно самих присадок, их воздействие на человека и окружающую среду. По этой причине в свое время пришлось отказаться от ряда эффективных присадок, составлявших небольшую часть ассортимента;

- постепенный переход от традиционных нефтяных базовых основ, прошедших селективную очистку, на масла III («гидрокрекинг» и IV (полиальфаолефины) групп по классификации API. Высказываются мнения, что эти базовые основы плохо совмещаются с некоторыми современными присадками. Это вполне объяснимо. Масла разного происхождения имеют разный групповой углеводородный состав, что не может не сказаться на работоспособности таких присадок, как депрессорные, загущающие и, вероятно, моюще-диспергирующие. Кроме того, масла IV группы, не содержащие ароматических углеводородов, характеризуются меньшей растворяющей способностью, чем нефтяные масла, что затрудняет введение присадок в необходимой концентрации. Таким образом, приходится проводить новые разработки с учетом этого обстоятельства.

Существующий ассортимент присадок при всем своем разнообразии [3] полностью удовлетворить эти требования не может. Поэтому лаборатории

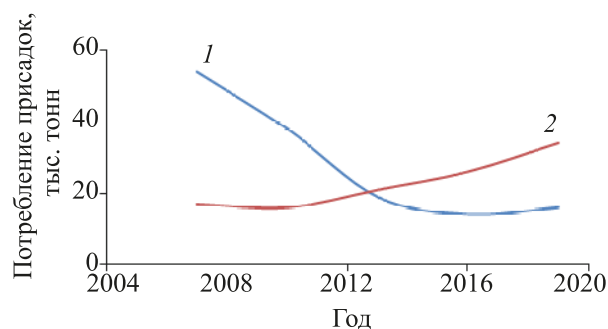


Рис. 1. Динамика использования присадок к смазочным маслам в России: 1 – российских, 2 – импортных.

многих стран интенсивно ищут новые технические решения. При анализе литературы складывается впечатление, что необходимой теоретической базы для этого не создано. Там, где она давно имеется (радикально-цепная теория окисления, закономерности трибологии), ее продолжают с успехом использовать, а в остальных случаях довольствуются скринингом, то есть механическим перебором всего, что оказывается под рукой.

Антиоксиданты. Согласно общеизвестной схеме радикально-цепного механизма окисления углеводородов ингибировать этот процесс можно двумя путями: переводя в неактивное состояние пероксид-радикал ROO^{\bullet} или разрушая гидропероксид $ROOH$. К ингибиторам первого типа относятся экранированные фенолы, наиболее распространенный из которых – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), вырабатываемый в России под маркой Агилол-1. Это очень эффективные ингибиторы, но только для температур не выше 140–150°C. В качестве другого примера антиоксидантов этого типа необходимо упомянуть аминосодержащие соединения, типичным примером которых является дифениламин, алкилированный в одно из ароматических ядер олефином C_8 , известный в России как присадка ДАТ, а в Европе – Rhenofit OCD. Сочетание аминных и фенольных антиоксидантов, как правило, дает заметный синергический эффект. Синергический эффект обнаружен и при смешении диалкилдифениламинов с разным строением алкильных заместителей [4].

Таблица 1. Доля импорта основных присадок к смазочным маслам в 2016 г.

Тип присадки	Доля импорта, %
Антиокислительные	2.5
Противокоррозионные	~ 100
Депрессорные	20.5
Моюще-диспергирующие	51.0
Противоизносные	→ 0
Противопенные	~ 100
Загущающие	87.8

Присадки на основе аминов и фенолов часто называют первичными антиоксидантами, т.к. они действуют на первых стадиях окислительной цепи, переводя радикалы в неактивное состояние.

Вторая группа ингибиторов (вторичные антиоксиданты) представлена соединениями серы, фосфора, азота. К ним относится, например, хорошо всем известный диалкилдитиофосфат цинка (ДФ-11). В свое время были проведены обширные исследования по выявлению антиокислительной эффективности почти всех соединений, представляющих практический интерес [3]. Были получены многообещающие результаты с эфирами борной кислоты, изопропилатом титана, даже медьсодержащими производными. Но по разным причинам от них пришлось отказаться.

Антиоксиданты обеих групп используются для изготовления масел, но, как отмечалось выше, недостаточно эффективны в жестких условиях работы. Поиски идут в разных направлениях. Много внимания уделяется модификации известных присадок добавками или прививкой функциональных групп. Например, антиокислительную эффективность хорошо известного диалкилдитиофосфата цинка удалось повысить после обработки соединениями бора. При нагревании масла с исходной и обработанной бором присадками по методу RPVOT (ASTMD 2272) в течение 8 суток при 135°C стабильность образцов составила соответственно 78 и 256 мин [5].

Дибензилгидроксиламин в композиции с экранированными фенолами предотвращает образование окрашенных продуктов в нефтяном масле, содержащем только экранированные фенолы [6].

Некоторые публикации позволяют сделать вывод, что возможности экранированных фенолов еще не исчерпаны [7]. Так, присадка на основе C₈-алкилового эфира 3,5-бис-(1,1-диметил-этил-4-гидроксибензолпропановой кислоты (К-135, Квалитет) показала хорошую работоспособность в маслах при температуре 200°C и выше. Присадка предназначена для масел на полиэфирной основе, но эффективна и в углеводородных маслах. Были проведены испытания минерального масла с присадкой по методу ASTM D2272 (Тест RPVOT – окисление в присутствии воды и медного катализатора в сосуде из нержавеющей стали при начальном давлении 620 кПа. Регистрируется время до начала падения давления). При концентрации 0.2% это время увеличилось вдвое: с 34 до 64 мин и было сопоставимо с зарубежными аналогами [5]. Присадка вошла в пакеты для производства моторных масел, удовлетворяющих требованиям API SL/CF-4 и выше.

Моюще-диспергирующие присадки. Присадки этого типа составляют единую композицию и вхо-

дят в пакет в количестве до 50%, а иногда и больше. Ассортимент таких присадок давно определен и остается неизменным в течение нескольких десятков лет. Можно выделить три основные группы соединений, используемых в качестве активных компонентов таких присадок: алкилсульфонаты и алкилсалицилаты. Их композиции представлены катионоактивными ПАВ: солями металлов второй группы (Mg, Ca, Ba) и кислот: алкилсульфонатов, алкилсалициловых. Так как на моющие присадки возложена еще и функция нейтрализации кислотных продуктов окисления углеводородов, им придают щелочные свойства путем карбонатации – обработкой присадки углекислым газом в присутствии избытка гидроксида щелочноземельного металла. В последние годы возобновился интерес к алкилфенолятам (фенатам) – старейшим присадкам этого типа [8, 9]. Они интересны тем, что достаточно эффективны при минимальных концентрациях гетероатомов – свойство очень важное для выработки масел категории LowSAPS. Кроме моюще-диспергирующих свойств, фенаты характеризуются антиокислительным, нейтрализующим, противокоррозионным и стабилизирующим действием, а также гидролитически устойчивы [10].

Вообще потенциальное количество моющих присадок велико, но многие не находят или почти не находят применения из-за высокой стоимости, сложной технологии, отрицательного влияния на окружающую среду и т.д. Задача моющих присадок – не допустить загрязнения на поверхности деталей двигателя, а образовавшиеся смыть в объем масла, где их встречают дисперсанты. Это тоже ПАВ, но обычно беззольные, легко образующие мицеллы и за счет эффекта солубилизации и не дающие частицам загрязнений образовывать отдельную нерастворимую фазу. Современные дисперсанты представлены преимущественно сукцинимидами [11], иногда модифицированными, например, соединениями бора [12] и в небольшой степени – основаниями Манниха алкилфенолов [13]. Общепринятым является мнение, что термическая стабильность сукцинимидов повышается с увеличением длины алкильного радикала. Поэтому разрабатываются новые присадки типа С-5А-1300, С-5А-2300 и т.д. В последнее время наблюдается некоторая активность в патентовании присадок на основе четвертичных аммониевых комплексов [14, 15], в частности, получаемых взаимодействием третичных аминов с диалкилкарбаматами и диалкилсульфатами [16], алкилсалициловыми кислотами. Как отмечают [17], такие присадки особенно пригодны для масел, работающих в дизелях с системой Common Rail. Вообще присадкам на основе алкилсалицилатов или с участием алкилсалицилатов посвящено заметное количество патентов. В качестве примеров можно привести композицию

сверхщелочного сульфоната кальция с продуктом взаимодействия алкилсалициловой кислоты с аминами, получаемыми из кислот таллового масла, модифицированного борной кислотой [18] или композицию алкилсалицилата с алкенилсукцинимидом [19]. Моющая присадка с повышенной термоокислительной стабильностью [20] представляет собой композицию карбонизированных алкилсульфонатов и алкилсалицилатов с алкилфенолами.

Для применения в маслах I–V групп, используемых в двигателях с прямым впрыском бензина или дизельного топлива, предлагается композиция этоксилированного эфира жирной кислоты с молекулярной массой до 2000 (0.1–1.0% в масле) и соединения молибдена (0.008–0.05% на молибден). Кроме того, в масло рекомендуется добавлять 0.002–0.2% сверхщелочного алкилсалицилата кальция (в пересчете на атомарный кальций). Допустимо применение других присадок [21].

Уделяется внимание и требованиям экологии. Например, биоразлагаемая моющая присадка содержит металлопроизводные ненасыщенных индивидуальных или суммы ненасыщенных кислот растительного происхождения, в частности, олеиновой кислоты [22].

Антинагарные присадки. Их обычно вводят в топливо. Но выявлена возможность их использования и в смазочных маслах для обеспечения чистоты поршня в двигателях внутреннего сгорания. В качестве активных компонентов таких присадок заявлены «солевые производные» амидов полигидроксикарбоновых кислот [23, 24]. Фактически это тоже моющие присадки, но обладающие высокой отмывающей способностью. Можно полагать, что эта способность обеспечивается, в основном, наличием в молекуле присадки кислорода в полярных гидроксильных группах. Подобное было отмечено при исследовании антинагарных присадок к дизельным топливам [25].

Противоизносные присадки в современном ассортименте представлены несколькими типами соединений, из которых выделяется диалкилдитиофосфат цинка – старейшая присадка, открытая еще в 1944 г., правда, как антиокислительная и противокоррозионная [26]. В России она известна как ДФ-11 и занимает основную долю ассортимента, который включает также ее аналоги, различающиеся углеводородными радикалами (арил-, алкиларил-) и металлами (Ca, Mg, Ba). Есть также беззольная присадка БМА-5 на основе тиоэфира диалкилдитиофосфорной кислоты. Принципиально новых присадок этого назначения весьма мало. Патентуется, например, композиция хорошо известных присадок диалкилдитиофосфата молибдена с диэтилмалеинатом [27] или с диэфиромтиофталевой кислоты [28]. Выявился также синергический эффект между диалкилдитиофос-

фатом цинка и линейными аминами, введенными в полиальфаолефиновое масло ПАО-4 в концентрации по 1% каждого [29].

Принцип действия противоизносных присадок хорошо изучен. Они работают в условиях граничного трения, образуя на ювенильной поверхности, обладающей огромной каталитической активностью, прочную сервовитную пленку. От присадки требуются: способность быстро высидеться на поверхности и проявить активность в трибохимических реакциях; от сервовитной пленки – прочность и способность как можно дольше удерживаться на поверхности в условиях высоких нагрузок и температур. В этом направлении и идут поиски новых присадок. При этом надо отметить активно протекающие встречные разработки новых конструктивных материалов или обработки их поверхностей, что облегчает работу присадочного направления [30].

Противозадирные присадки работают на той стадии трения, когда сервовитные пленки уже не выдерживают растущих нагрузок и не препятствуют схватыванию (задиру) материала трущейся пары в отдельных точках, где локальные вспышки температур могут достигать нескольких тысяч градусов. При этом закономерной корреляции между износом и схватыванием поверхностей нет. При небольшом износе может быстро произойти схватывание и наоборот – при существенном износе критический момент может долго не наступать. В роли противозадирных присадок часто выступают серосодержащие соединения, соединения фосфора и хлора. Последние при нынешних экологических требованиях недопустимы, серосодержащие соединения, напротив, часто используются. Из российских присадок этого назначения наиболее известной (фактически единственной) является присадка Кримсон – композиция полиалкилполисульфидов, которая с успехом применяется в трансмиссионных маслах.

Во введении к данной статье уже говорилось о том, что в подборе присадок важную роль должна играть базовая основа. Это подтверждено испытаниями образцов масел четырех групп, содержащих 3% наночастиц (230 нм) политетрафторэтилена (ПТФ) в качестве противозадирной присадки. Лучшие результаты были получены с образцом на основе масла I группы. Полагают, что в этом случае положительную роль сыграло синергическое взаимодействие ПТФ с серосодержащими соединениями масла [31].

Модификаторы трения (энергосберегающие присадки). Практически в обязательном порядке вовлекаются в зарубежные пакеты присадок. Считается, что в их присутствии снижение потерь на трение обеспечивает экономию топлива на 2–8% [25]. Конечно, такие показатели можно получить

только в стандартных стендовых условиях, в эксплуатации экономия будет более скромной, но все же заметной. Сначала наиболее используемые присадки в качестве основного компонента содержали маслорастворимые соединения молибдена – Моликот (ФРГ), Фрикол (СССР) – и не были предназначены для выработки товарных масел. Но введение присадок в масло на местах применения предусматривало достаточную степень технической грамотности, которой владельцы автомобилей владели не всегда. Проявились и объективные недостатки. В слегка обводненных маслах протекал медленный гидролиз молибденорганических соединений с образованием абразивных и коррозионно-агрессивных продуктов. Поэтому молибденсодержащие присадки в России постепенно исчезли из ассортимента. Пришлось отказаться и от присадки на основе перфторалканов (Slic-50, США). Она эффективно снижала трение, но была причиной недопустимо высоких отложений в масляной системе. Тем не менее, уникальные антифрикционные свойства молибдена стимулировали новые разработки. Были предложены композиции молибденорганических соединений с производными триазола [32, 33]. Благодаря пассивирующему действию триазолов такие присадки не оказывают коррозионного воздействия на медь и свинец, а также совместимы с эластомерами. Предлагаются и другие композиции с соединениями молибдена. Некоторые включают в себя алкенилсукцинимиды в сочетании с алканоламинами или алканоламидами [34]. Патентуются также и хорошо знакомые сульфиды, и селениды молибдена и вольфрама, только в ультрадисперсном состоянии с размером частиц 20–300 нм, желательно стабилизированные добавками ПАВ, например, алкенилсукцинимидов [35]. Для практического применения рекомендуется также вводить в масло 0.1–2.0% дитиокарбамата молибдена в сочетании с дитиокарбаматом цинка в качестве противоизносной присадки [36].

Другое направление заключается в использовании менее эффективных, но хорошо совместимых с присадками других типов и не агрессивных по отношению к топливу и конструкционным материалам соединений. Как правило, они представляют собой маслорастворимые ПАВ, образующие на поверхностях трения прочный адсорбционный слой из молекул, углеводородные хвосты которых направлены в масляную среду и характеризуются меньшим сопротивлением сдвигу, чем трущиеся поверхности. Это эфиры дитиокарбаминовой кислоты, проявляющие также противоизносное действие [37], эфиры и амиды карбоновых кислот [38], а также соли этих кислот и щелочных или щелочноземельных металлов в сочетании с моюще-диспергирующими присадками [39]. Хорошие антифрикционные свойства в сочетании с противо-

износными проявляют композиции жирных кислот C_{12} – C_{24} с аминами [40].

В последние годы появились и оригинальные технические решения, использующие новые открытия в трибологии. Прежде всего, это эффект наноизмельчения [41], применения графена и жидких кристаллов. Измельчение твердых веществ с потенциальными антифрикционными свойствами позволяет получить стабильные коллоидные дисперсии. Такие частицы, осаждаясь (высаживаясь) на поверхности, прочно на них закрепляются и разделяют трущиеся пары. При правильно подобранном веществе можно добиться впечатляющих успехов. Например, при введении 0.005% наноксида меди в масло SAE 10W-30 коэффициент трения снизился на порядок до 0.06 (испытания на стенде с алюминиевым поршнем при частоте вращения вала от 200 до 300 мин⁻¹ и нагрузке от 2 до 9 Н) [42]. Предлагаются и другие добавки, ранее использовавшиеся только в пластичных и твердых смазочных материалах: медь, серпентин [43], волокнистый кремнезем [44], гексагональный нитрид бора, графит, дисульфид вольфрама [45]. Как правило, все они обладают и противоизносным действием.

Графен стали исследовать в качестве добавки к смазочным материалам сразу после его открытия [46]. Этому способствовали его эксплуатационные характеристики, благоприятствующие применению в маслах и смазках: механическая прочность, термоокислительная стабильность, высокая теплопроводность, отличные трибологические свойства. Высказывалось мнение, что в области горюче-смазочных материалов графен может быть перспективной многофункциональной добавкой [47]. Известно также, что графен и другие ультрадисперсные «алмазграфитовые» добавки способны формировать износостойкие поверхностные моно- и полиатомные слои, снижающие коэффициент трения и предотвращающие износ деталей машин [48]. В общем, за несколько лет было накоплено много экспериментального материала, который был обобщен в обстоятельном обзоре [49]. Широкое использование графена вряд ли возможно из-за его высокой стоимости. Но в отдельных специальных случаях, например в приборных смазках, его применение может оказаться перспективным благодаря малому коэффициенту трения и высокой теплопроводности [50]. Графен добавляют и в качестве модификатора к традиционным присадкам [51].

Идея использовать способность жидких кристаллов к упорядочению структуры под действием нагрузок в триботехнике была высказана уже давно. Но экспериментальные исследования [52] показали, что этому препятствует ряд обстоятельств. Исследовались более-менее доступные образцы на основе холестерических эфиров алкилоксибензойных кислот. Они ограниченно растворялись

в топливах и проявляли эффективность в узком интервале температур (от -20 до $+40^{\circ}\text{C}$). Испытания других соединений на основе производных бензойных кислот показали, что трибологические свойства жидких кристаллов сильно зависят от строения их молекул [53]. При введении 0.1% присадок в вазелиновое масло в одном случае коэффициент трения мог измениться очень мало, а в другом снижался в несколько раз. Наиболее отчетливо этот эффект проявлялся при малой скорости трения (0.2–0.4 мм/с), а при ее увеличении до 1–2 мм/с сводился к нулю. Так как потенциальное количество жидкокристаллических веществ велико, следует ожидать новых публикаций на эту тему.

Противокоррозионные присадки. Общее название присадок, защищающих металлические поверхности от разрушения при контакте с окружающей средой. Не отвлекаясь на многочисленные виды коррозии [54], заметим, что практически все они работают, создавая прочную пленку на защищаемой поверхности. Это их объединяет с противоизносными присадками. Часто эти присадки взаимозаменяемы, когда речь идет о химической коррозии под действием агрессивных продуктов сгорания топлив.

При электрохимической (атмосферной) коррозии, протекающей на границе раздела фаз масло: воздух под действием влаги воздуха, пригодны присадки, снижающие межфазное натяжение, что облегчает смачиваемость металла углеводородами и способствует вытеснению воды с защищаемой поверхности. Присадки этого типа чаще всего используются в консервационных маслах. Это сложные эфиры, соли органических кислот и другие ПАВ. В России довольно широко использовались присадки СИМ (сукцинимид мочевины) и В-15/41 (алкиловый эфир алкенилтантарной кислоты), в настоящее время не вырабатываемые. Новые разработки проводятся в самых разных областях. Например, реакцией 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина с алкилгалогенидами получены сульфиды с выраженными защитными свойствами. Некоторые из них превосходили присадку СИМ при испытаниях камере Г-4 по ГОСТ 9.054-75 [7]. Высокий эффект против ржавчины выявлен также у алкилбензолов с тиокарбоксилатными заместителями в алкильном радикале [55, 56].

Приходится констатировать, что по количеству публикаций это направление уступает другим присадкам. Объяснением этому могут быть успехи получения новых, более стойких к коррозии, материалов и средств их защиты. Кроме того, активные работы 1960–1980-х гг. за рубежом и в России привели к созданию ассортимента присадок и защитных покрытий, с успехом используемых и сейчас. Интересующимся можно порекомендовать недавно опубликованный обзор [57].

Депрессорные присадки. Присадки этого класса представлены хорошо известными типами: сополимерами этилена с винилацетатом, полиалкилметакрилатами, сополимерами олефинов. Предпочтение отдается полимерам на основе алкилметакрилатов, как наиболее простым в технологии. Попытками составления композиций полиалкилметакрилатов с разными алкильными заместителями, например стеариновым и лауриновым, надеются достичь некоторого синергического эффекта [58]. Новые разработки сводятся преимущественно к модификациям этих соединений: прививкой отдельных функциональных групп, составлением синергических композиций, варьированием мономеров и т.д. Вообще создается впечатление, что активность в области депрессорных присадок к маслам постепенно утихает. Это можно объяснить увеличением выработки базовых основ III и IV групп с отличными низкотемпературными свойствами и индексом вязкости.

Загущающие (вязкостные) присадки. Они представлены тоже полимерами, но их молекулы имеют сравнительно большую массу и способны находиться в разных конформациях в зависимости от температуры, что, собственно и обеспечивает эффект загущения. Некоторым загущающим действием обладают и депрессорные присадки, но, как показывает практика, довольно слабым. Для хорошей работоспособности присадка должна иметь четко выраженную склонность к образованию противоположных конформаций в данной масляной среде: при низких температурах клубкообразной, при высоких – линейной. Поэтому для базовых масел разных групп оптимальны присадки с определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Пока не накоплено достаточного количества данных, они подбираются опытным путем в основном из соединений следующих типов: эффективных сополимеров стирола с малеиновым ангидридом или диенами (в последнем случае они подвергаются гидрированию) или сополимеров этилена с низкомолекулярными олефинами и полиметакрилатами. Например, для масел III группы предлагается композиция «полукристаллического» модификатора вязкости на основе сополимера этилена с альфа-олефинами и депрессора [59]. При этом молекулярная масса обоих компонентов, количество и характер разветвлений, другие структурные характеристики строго оговариваются. Другая присадка представляет собой сополимер 3–50% альфа-олефина $\text{C}_4\text{--C}_5$ с 50–70% этилена [60]. Большой массив присадок получен сополимеризацией алкилметакрилатов со стиролом, виниловыми эфирами и другими мономерами [61].

Важным свойством высокополимерных загущающих присадок является их механическая стабильность, т.к. длинноцепочечные молекулы легко

рвутся при прохождении через насосы и просто гидравлические сопротивления разного рода. Это обязательно учитывается при разработке присадок данного типа [62]. Более подробную информацию о загущающих присадках читатель найдет в недавно опубликованном обзоре [63].

Противопенные присадки. Такие присадки используются и в моторных маслах, и в маслах для промышленного оборудования, например, турбинных. В течение нескольких десятков лет непревзойденным в этом отношении является полиметилсилоксан (в России – ПМС-200А). Он эффективен в концентрации 1020 ppm. В принципе разрушать пену путем стимулирования коалесценции пузырьков воздуха способны и другие ПАВ, хотя и в меньшей степени. Например, иногда используют полиакрилаты, но их рабочие концентрации на порядок больше. Нельзя также обойти вниманием техническое решение, по методу которого гасится пена, образованная маслом в коробке передач автомобиля. Для этого стенки коробки на уровне слоя масла или выше него обрабатываются гелем, состоящим из фторорганической жидкости, загущенной фосфатом кальция. Консистенция геля соответствует I классу по классификации NLGI для пластичных смазок [64].

В заключение отметим, что судя по количеству сообщений и охранных документов в области присадок к смазочным маслам проводится интенсивная работа, вызванная ужесточением требований к технике. Однако общедоступные источники, на которых построен настоящий обзор, в лучшем случае могут лишь подсказать перспективные направления исследований. Нельзя проигнорировать тот факт, что заметно затормозились поиски в области противоизносных и противозадирных присадок, причиной чему может быть появление новых более устойчивых сплавов и композитных материалов. Уменьшилось количество публикаций и патентов, посвященных противокоррозионным (противоржавейным) присадкам. Вместе с тем активно развиваются возможности нанотехнологий. Это позволяет вводить в масла продукты с отличными эксплуатационными качествами, но в обычном виде нерастворимые в маслах. Неожиданно много публикаций относится к антифрикционным присадкам. Не исключено, что здесь имеет место и коммерческий интерес: масла, содержащие такие присадки, пользуются более высоким спросом.

Все сказанное выше, относится к анализу открытых источников. Несомненно, во всех лабораториях мира создаются новые прорывные технологии, которые либо уже применяются на практике, либо ждут своего часа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Данилов Александр Михайлович, д.т.н.,
ORCID – 0000-0002-7681-0080

Бартко Руслан Владимирович, к.т.н., доцент,
ORCID – 0000-0002-6171-9866

Антонов Сергей Александрович, к.х.н.,
ORCID – 0000-0003-1096-0067

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pranav D.S., Sharoo M.S.* Effect of lubricants additive: use and benefit // *Materials Today: Proc.* 2019. V. 18. Part 7. P. 4773.
2. *Данилов А.М., Овчинников К.А., Бартко Р.В.* Задачи и практические результаты импортозамещения в области присадок к топливам и смазочным маслам // *Экспозиция. Нефть. Газ.* 2017. № 1 (54). С. 17.
3. *Рудник Л.Р.* Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. 908 с.
4. *Бескова А.В.* Разработка пакета присадок к минеральным гидравлическим маслам. Дисс... к.т.н. Уфа: УГНТУ. 2018. 168 с.
5. *Меджибовский А.С., Мойкин А.А., Назарова Т.И., Яновский Л.С., Ежов В.Н., Шаранина К.В.* Исследование эффективности пространственно затрудненных фенолов в качестве антиоксидантов к смазочным маслам // *Мир нефтепродуктов.* 2017. № 1. С. 23.
6. *Bo L, Gatto V. D., Chzhao G.* Mineral oil containing phenolic antioxidants with improved stability to change paint // *Patent US 2012/020454.* 2012.
7. *Алекسانян К.Г., Яруллин Н.Р., Салманов С.Б., Налетова А.В., Дубков А.Ю.* Новые пространственно затрудненные фенолы в качестве антиокислительных присадок и деактиваторов металлов // *НефтеГазоХимия.* 2017. № 4. С. 22.
8. *Меджибовский А.С., Гуцин А.И., Дементьев А.В., Колокольников А.С., Зиброва С.Н., Чухина Ж.А., Филалко В.М., Орлова Е.В., Катыхенкова Е.А.* Способ получения присадки к смазочным маслам // *Патент РФ № 2638294.* 2017.
9. *Левин А.А., Селезнева И.Е., Монин С.В., Трофимова Г.Л., Иванова О.В., Будановская Г.А.* Пакет присадок к моторным маслам // *Патент РФ № 2398514.* 2010.
10. *Зиброва С.Н.* Разработка технологии производства моющих фенатных присадок к моторным маслам. Дисс... к.т.н. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2018. 123 с.
11. *Emert J., Oberoi S., Hu G., Hobin P.J., Strange G.B.L., Catani A., Fitter C.L., Millington J.R.* Dispersant additives and additive concentrates and lubricating oil com-

- positions containing same // Patent US № 10472584. 2019.
12. Ueda M., Hanyuda K., Kubo K. Lubricating oil composition for internal combustion engine // Patent US № 10465142. 2019.
 13. Li Yue-Rong. Diesel engine oils // Patent US № 9353327. 2016.
 14. Gahagan M.P., Miatt P. Lubricants containing quaternary ammonium compounds // Patent US № 10358616. 2019.
 15. Koshikawa N. Anion conducting electrolyte membrane and method for producing the same // Patent JP № 2013186989. 2013.
 16. Barton W., Davies M.C., Moreton D.J., Stevenson P.R., Thetford D. Quaternary ammonium salt detergents for use in fuels // Patent WO № 135881. 2006.
 17. Roeger-Goepfert C., Boehnke H., Grabarse W.M., Koenig H.M., Voelkel L. Quaternized nitrogen compounds and use thereof as additives in fuels and lubricants // Patent US № 10550346. 2020.
 18. Muir R., Di Flavio J.L., Wei J.J. Low ash lubricant and fuel additive comprising alkoxyated amine // Patent US № 0370611. 2020.
 19. Campbell D., Lagona J. Synergistic vispersants // Patent US № 10179886. 2019.
 20. Le Coent Jean-Louis. Fire resistant lubricating grease composition // Patent US № 8618028. 2013.
 21. Deckman D.E., Burns R.G., Dance S.A. Method for improving engine fuel efficiency // Patent US № 10190072. 2019.
 22. Dowding P.J., Eis E.J. Lubricating Oil Additives // Patent US № 10577555. 2020.
 23. Саутби М.К., Франк Д.Э. Применение смазочной композиции // Патент РФ № 2499036. 2013.
 24. Саутби М.К., Франк Д.Э. Способ получения смазочной композиции // Патент РФ № 2499038. 2013.
 25. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. Справочник. СПб: Химиздат, 2010. 368 с.
 26. Freuler H.C. // Patent US № 2364284. 1944.
 27. Мухортов И.В. Противозносовая композиция к смазочным маслам // Патент РФ № 2627771. 2017.
 28. Мухортов И.В. Противозносовая композиция к смазочным маслам // Патент РФ № 2665693. 2018.
 29. Toni M.R., Pereira de Matosab T., Mognea M.D. Effect of ZDDP on lubrication mechanisms of linear fatty amines under boundary lubrication conditions // Tribology Int. V. 141. Jan 2020. Art. 105954.
 30. Slown R.J. Motor oil blend and method for reducing wear on steel and eliminating ZDDP in motor oils by modifying the plastic response of steel // Patent EA № 201791682. 2017.
 31. Vinay S., Javashree S., Seth S., Ramakumar S.S. Potential exploration of nano-talc particles for enhancing the anti-wear and extreme pressure performance of oil // Tribology Int. V. 143. March 2020, Art 106071.
 32. Patel M.K., Gatto V.J. Additive for lubricant compositions comprising an organomolybdenum compound, and a derivatized triazole // Patent US № 10280381. 2019.
 33. Patel M.K., Gatto V.J. Additive for lubricant compositions comprising a sulfur-containing and a sulfur-free organomolybdenum compound, and a triazole or a derivatized triazole // Patent US № 9765276. 2017.
 34. Suen Y.F., McLain J.H. Multifunctional molybdenum containing compounds, method of making and using, and lubricating oil compositions containing same // Patent US № 10227546. 2019.
 35. Ларчиков А., Беклемишев В., Махонин И., Филиппов К., Афанасьев М. Наноструктурирование поверхностей трения и износа машин и механизмов // Наноиндустрия. 2013. № 5. С. 22.
 36. Brabez N., Crouthamel K., Fogarty J., Satterfield A.D. Marine lubricating oils and method of making and use thereof // Patent US № 10443008. 2019.
 37. Лядов А.С., Кириллов В.В., Максимова Ю.М., Магомедов Э.Э. Способ получения противозносовой присадки // Патент РФ № 2692262. 2019.
 38. Walker D.S. Lubricating oil additive composition and method of making the same // Patent US № 9029304. 2015.
 39. Loper J.T. Friction modifiers for lubricating oils // Patent US № 9296971. 2016.
 40. Саутби М.К., Де Руй С. Смазывающая композиция // Патент РФ № 2709211. 2019.
 41. Charoo M.S., Hanief M. Improving the tribological characteristics of a lubricating oil by nano sized additives // Materials Today: Proc. Febr. 2020.
 42. Asnida M., Hisham S., Awang N.W., Amitiddin A., Noor Kadirgama K., Ramasamiy Najafi G., Tarlochan F. Copper(II) oxide nanoparticles as additive in engine oil to increase the durability of piston-liner contact // Fuel. 2018. V. 212. P. 156.
 43. Meng Zhao. Environmentally friendly wallpaper with weathering resistance and contaminating resistance and preparing method // Patent CN № 108677595. 2017.
 44. Amir B., Yun H., Kohji Ch., Idriss B., Jeson R.S. Improving tribological properties of oil-based lubricants using hybrid colloidal additives // Tribology Int. Oct 2016. Art. 106130.
 45. Charoo M.S., Hanief M. Tribological properties of MoS₂ particles as lubricant additive on EN31 alloy steel and AISI 52100 steel ball // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. Issue 9. P. 9967.
 46. Qin Ji-En. Aluminium alloy material for motor cycle // Patent CN № 107058813. 2017.
 47. Першин В.Ф., Овчинников К.А., Алсילו А.А., Столяров Р.А., Меметов Н.Р. Создание экологических смазок, модифицированных графеном // Neftegasru. 2018. Т. 13. №5–6. С. 3.
 48. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Камко А.И. Формирование износостойких поверхностных структур и механизм их разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазграфитовыми добавками. // Трение и износ. 2006. № 2. С. 196.

49. Neil N., Hertanto A., Maohong V. Graphene: A review of applications in the petroleum industry // *J. Petr. Sci. Eng.* 2018. V. 167. P. 152.
50. Крижевская Э.Т., Сентюрихина М.И., Бартко Р.В., Данилов А.М. Пластичные смазки, модифицированные графеном // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.* 2020. № 5. С. 22–23.
51. Chaoliang G. Ting L., Duoli Ch., Wen L., Minhao Zh. Phosphonium-organophosphate modified graphene gel towards lubrication applications // *Tribology Int.* V. 145. May 2020. Art. 106180.
52. Латышев В.Н., Сырбу С.А., Новиков В.В., Колбашов М.А. Реологические свойства смазочных масел с присадками холестерических жидких кристаллов // *Жидкие кристаллы и их практическое применение.* Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2008. № 1. С. 52.
53. Новиков В.В., Сырбу С.А., Кувшинова С.А., Бурченков К.С., Лисицын Р.Ю. Трибологические свойства производных *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот и систем на их основе // *Жидкие кристаллы и их практическое применение.* Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2017. № 3. С. 63.
54. Данилов А.М. Введение в химмотологию. М.: Техника, 2003. 463 с.
55. Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Бабаи Р.М., Мамедова Р.Ф., Кязимов В.М., Кулиева Г.М. Синтез морфолино-2-гидроксипропил-3-органилсульфидов и исследование их в качестве защитных присадок к смазочным маслам // *Kimya Problemleri.* 2018. № 2. С. 256–263.
56. Osmanova S.F., Sardarova S.A., Mamedov F.A. Esters of 1,1-bis-(hydroxycarbonylmethylthio)-1-phenylethane-antitrust additives to lubricating oils // *Kimya Problemleri.* 2017. № 4. P. 383–386.
57. Viswanathan S.S. Temporary Rust Preventives – a Retrospective // *Progr. Org. Coat.* V. 140. March 2020. Art. 105511.
58. Соучик Д., Ван Джень-Лунг, Цай Шан-Цзи, Хатчинсон Ф.Э., Фланаган Ф.Т. Депрессорные добавки, понижающие температуру застывания, для улучшения низкотемпературной вязкости состаренного смазочного масла // Патент РФ № 2683257. 2019.
59. Bloch R.A., Boese D.H., Martella D. Lubricant composition comprising a bi-modal side-chain distribution LOFI // Patent US № 9518244. 2016.
60. Yamamoto A. Suzuki T., Ide K., Huang C. Viscosity modifier for lubricating oils, additive composition for lubricating oils and lubricating oil composition // Patent US № 10077412. 2018.
61. Маткивская Ю.О., Валетова Н.Б., Мойкин А.А., Семенычева Л.Л. Новые сополимеры виниловых мономеров с включением стирола как перспективные модификаторы вязкости смазочных масел // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2017. Т. 9. № 1. С. 27.
62. Мойкин А.А., Маткивская Ю.О., Семенычева Л.Л. Способ получения загущающей присадки к смазочным маслам // Патент РФ № 2617212. 2017.
63. Петрухина Н.Н., Цветков О.Н., Максимов А.Л. Гидрированные сополимеры стирола и диенов как загущающие присадки к смазочным маслам // *Ж. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 9. С. 1091.
64. Камата К., Тадзаки К. Композиция пеногасителя для смазочного масла и способ пеноудаления с ее использованием // Патент РФ № 2592701. 2016.