

ГИДРИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И ДИЕНОВ КАК ЗАГУЩАЮЩИЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ (обзор)

© Н. Н. Петрухина¹, О. Н. Цветков¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2019 г.
После доработки 23 марта 2019 г.
Принята к публикации 7 мая 2019 г.

Рассмотрены классы сополимеров стирола и диенов, используемых в качестве загущающих (вязкостных) присадок к смазочным маслам. Проведен обзор особенностей синтеза и гидрирования таких сополимеров. Проанализированы основные требования к загущающим присадкам и взаимосвязь строения молекулы–свойство для загущающей способности и индекса вязкости, механической стабильности, способности диспергировать сажевые частицы, термической стабильности, низкотемпературных свойств. Представлены основные производители загущающих присадок на основе гидрированных сополимеров стирола и диенов.

Ключевые слова: загущающая присадка; индекс вязкости; смазочное масло; сополимер стирола и бутадиена; сополимер стирола и изопрена; гидрирование полимеров

DOI 10.1134/S0044461819090019

Введение

Модификация вязкости является одним из ключевых инструментов масловедения в улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел. Модификаторы вязкости, или загущающие присадки, вводятся в моторные, трансмиссионные и гидравлические масла в целях повышения индекса вязкости, т. е. повышения вязкости масла при высокой температуре при условии обеспечения приемлемой вязкости при низких температурах. Кроме того, загущающие присадки могут выполнять функцию диспергирования и стабилизации сажевых частиц. В настоящее время применяются следующие классы загущающих присадок [1–4]:

- полиметакрилаты;
- полимеры и сополимеры олефинов (изобутилена, этилена и пропилена);
- гидрированные сополимеры стирола и диенов (бутадиена и изопрена);
- сополимеры стирола с малеиновым ангидридом.

Присадки последнего класса применяются редко. Гидрированные сополимеры стирола и диенов (ГССД) используются главным образом в моторных маслах наиболее высоких групп эксплуатационных свойств для бензиновых двигателей и дизелей [1]. Эти присадки весьма эффективно загущают маловязкие основы до требуемого класса вязкости моторных

масел, в совокупности с синтетическими базовыми маслами облегчают прокрутку коленчатого вала при низких отрицательных температурах до пусковых оборотов двигателя, повышают защиту от износа при малых оборотах за счет расширения диапазона гидродинамической смазки и обеспечивают экономию топлива в рабочем режиме благодаря снижению вязкости вследствие увеличения градиента скорости сдвига масляных слоев в трибоузлах и уменьшения потерь на трение.

В России доля импорта загущающих присадок в 2016 г. составила 87,8% [5], причем ГССД — 100%. Такая ситуация сложилась, во-первых, вследствие отсутствия научных разработок для отдельных стадий синтеза полимерных присадок (в частности, гидрирование полимеров), во-вторых, необходима модернизация методологии исследования состава и структуры высокомолекулярных соединений (ВМС), а также испытательной базы современных смазочных масел для подвижной техники. Задача состоит в создании научных основ химии и технологии ГССД, реализуемых в производство, для обеспечения производителей масел отечественными перспективными загущающими присадками с характеристиками, превосходящими аналоги.

Между тем, систематический анализ состояния разработок в этой области фактически не проводился. Так, известны аналитические обзоры в области присадок к топливам [6, 7], а также в области противотурбулентных присадок для трубопроводного транспорта [8] и модификаторов трения для моторных масел [9]. Некоторые аспекты производства и применения загущающих присадок разных классов рассмотрены в соответствующих главах монографий [1, 2] и обзоре [3]. В настоящем обзоре анализируются взаимосвязи структура–свойство для ГССД, их синтез, гидрирование, особенности применения и доступные на рынке товарные продукты на основе литературной и патентной информации за последние 25 лет — период наиболее интенсивного развития данной научной и производственной области. Также проведен краткий исторический обзор технических решений в области ГССД с момента появления первых патентов в этой области — с конца 1960-х годов.

Классы гидрированных сополимеров стирола и диенов

Применяемые в качестве загущающих присадок ГССД могут иметь линейное (как правило, разработки прежних лет) и звездообразное строение (все новые разработки) [10]. Линейные сополимеры мо-

гут иметь неупорядоченную структуру (самые первые разработки) либо быть блок-сополимерами. Последние можно классифицировать на ди-, три-блок-сополимеры [11]:



где С — стирол, Д — диен.

В качестве диенов используются бутadiен и (или) изопрен, однако также в качестве вязкостных присадок предложены сополимеры α -метилстирола с гексеном-1 [12]. Отметим, что использование изопрена предпочтительнее, поскольку исключает формирование линейной структуры полиэтилена за счет 1,4-присоединения бутadiена. Такая структура ответственна за образование кристаллических участков сополимера и ухудшение низкотемпературных свойств масла вследствие кристаллизации присадки [2, 3].

Первые ГССД были предложены в качестве присадок в США в начале 1970-х годов. В 1971 г. компания Phillips предложила в качестве загущающей присадки гидрированный неупорядоченный сополимер бутadiена со стиролом с содержанием бутadiена 30–44% [13]. Уже в 1972 г. компания Shell предложила блок-сополимеры стирола и бутadiена, стирола и изопрена [14]. Так началась эра использования линейных блок-сополимеров в качестве загущающих присадок. Блок-сополимеры формируют в растворе в масле мицеллы, обеспечивая требуемый загущающий эффект при высоких (100–150°C) температурах [3]. В 1977 г. компанией Shell был предложен гидрированный неупорядоченный сополимер бутadiена и изопрена [15]. Отметим, что введение в состав молекулы полимера полистирола необходимо, так как гарантирует аморфную структуру молекул присадки при низкой температуре и отсутствие кристаллизации, а диеновый блок ответствен за растворимость в масле.

Первые запатентованные блок-сополимеры — присадки были диблок-сополимерами стирола и изопрена [16–18] (Shell) и получили товарные названия Shellvis 40 и Shellvis 50. В 1978 г. появился патент компании Exxon, описывающий триблок-сополимер полибутadiен–полиизопрен–полистирол [19], а в 1988 г. — патент компании Shell [20] — триблок-сополимер полиизопрен–полистирол–полиизопрен. Блок-сополимеры в отличие от неупорядоченных сополимеров находятся в масле при низких температурах в виде плотных клубков, которые при повышении температуры расширяются. Этим обеспечивается минимальное изменение вязкости

с температурой и, следовательно, максимальный индекс вязкости [21].

Средняя молекулярная масса блока полистирола ограничена его растворимостью в масле и составляет 10–50 тыс. а. е. м., средняя молекулярная масса полидиенового блока — 50–100 тыс. а. е. м. [22–24], общая молекулярная масса, как правило, не превышает 100 тыс. а. е. м. [25]. Ряд недостатков линейных блок-сополимеров обусловил снижение к ним интереса. Так, известно лишь несколько патентов в этой области за последние 15 лет [22–24], что связано с появлением звездообразных полимеров. Здесь необходимо кратко пояснить особенности реологии молекул загущающих присадок в масле.

Средняя молекулярная масса полимера определяется балансом загущающей способности и механической стабильности. Загущающая способность и соответственно индекс вязкости масла тем больше, чем длиннее цепь. Однако увеличение длины цепи ведет к уменьшению механической стабильности молекулы и ее деструкции при воздействии высоких величин градиентов скоростей сдвига и сжатия между трущихся поверхностей в подшипниках, цилиндро-поршневой группе, газораспределительном механизме двигателя, прокачивании масла через форсунки при испытании моторных масел. При этом уменьшается средняя молекулярная масса полимера, и присадка теряет загущающую способность при высоких температурах [1, 2, 26, 27].

Компромисс загущающей способности и механической стабильности был найден при разработке полимеров звездообразной формы, имеющих до 1525 ветвей и дивинилбензольное ядро [28–30]. Компактная нелинейная структура молекулы таких полимеров обеспечивает высокую механическую стабильность, поэтому появляется возможность увеличить среднюю молекулярную массу до 300–700 тыс. а. е. м. и повысить тем самым загущающую способность и индекс вязкости масла. Высокая механиче-

ская стабильность обусловлена не только компактностью молекулы, но и большим числом ветвей. Так, при механической деструкции одной или нескольких ветвей форма полимера по-прежнему остается звездообразной, и полимер имеет такой же большой гидродинамический объем [1].

Звездообразные полимеры, имеющие дивинилбензольное ядро и ветви, представляющие собой блок-сополимеры стирола и диенов, были известны уже во второй половине 1970-х годов. [31]. Применение гидрированных звездообразных полимеров как загущающих присадок было предложено компанией Shell в конце 1970-х годов [32, 33]. Затем компанией Shell были запатентованы звездообразные триблок-сополимеры (полиизопрен–полистирол–полиизопрен)_n-ядро [34], (полиизопрен–полибутадиен–полиизопрен)_n-ядро [35], а также тетраблок-сополимеры стирола, изопрена и бутадиена [36]. Более подробно характеристики звездообразных полимеров и разработанные решения будет рассмотрены в соответствующих разделах.

Синтез и гидрирование сополимеров стирола и диенов

Сополимеры стирола и диенов синтезируют анионной полимеризацией в растворителе, обычно с использованием бутиллития [1, 2]. Принципиальное отличие синтеза блок-сополимеров от неупорядоченных — постадийный синтез блоков. Вначале синтезируют один блок и добавляют к «живому» полимеру второй мономер. По завершении присоединения всех блоков вводят терминатор полимеризации.

Принцип синтеза звездообразных полимеров показан на рис. 1. Вначале получают линейные блок-сополимеры с активным атомом лития на конце полимерной цепи. Затем вводят полифункциональное соединение, имеющее несколько реакционных центров, которые могут взаимодействовать со связью

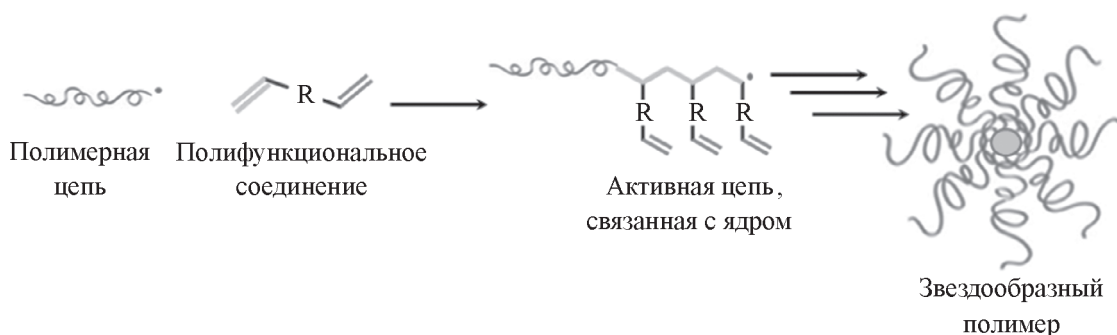


Рис. 1. Схема синтеза звездообразного полимера [2, 37].

углерод–литий, связывая тем самым цепи и ядро [2, 29, 37]. Возможна и другая последовательность синтеза — вначале формируют ядро путем взаимодействия моноинициаторов с полифункциональным соединением с последующим наращиванием ветвей на реакционных центрах ядра.

Отмечается [30, 38], что полярный растворитель, например тетрагидрофуран, повышает скорость реакции между «живой» цепью и полифункциональным соединением. В качестве полифункциональных соединений, образующих ядро, чаще всего используются дивинилбензол [30, 34, 35, 38–41], полигалогенированные углеводороды, циклосилоксаны [42], каликсарены [28]. В отличие от использования полигалогенированных углеводородов, когда число ветвей звездообразного полимера будет равно числу атомов галогена, использование дивинилбензола позволяет синтезировать полимеры с большим числом ветвей, до 30 [30]. Обычно число ветвей в молекулах присадки составляет 15–20 [43, 44]. При использовании циклосилоксанов число ветвей также можно регулировать в широких пределах [42], однако полимеры с циклосилоксановым ядром применения в качестве присадок не нашли.

Как уже отмечалось, ветви представляют собой ди- и триблок-сополимеры стирола, изопрена и бутадиена. В случае бутадиена доля 1,2-звеньев не должна превышать 50% [44], иначе полимер будет иметь кристаллическую структуру, что негативно скажется на низкотемпературных свойствах масла.

В целях придания диспергирующих свойств (предотвращения флокуляции сажевых частиц) полимер может быть функционализирован полярными соединениями путем сополимеризации с ненасыщенными карбоновыми кислотами и их производными [45, 46], например малеиновым ангидридом, итаконовой кислотой [47], малеиновым ангидридом с последующей имидизацией [48], а также с полиэфирами [49], полиолами [45, 46, 49], моно- и полиаминами [49, 50]. При этом исключается необходимость введения в пакет присадок моюще-диспергирующих.

Завершающей стадией получения сополимера-присадки является гидрирование, необходимое для обеспечения термоокислительной стабильности присадки [2]. При этом крайне важно селективное насыщение двойных связей до степени гидрирования 90–95% при степени гидрирования ароматических колец не более 20%. В случае насыщения ароматических колец полимер не только потеряет способность диспергировать сажевые частицы, но также из-за наличия громоздких циклогексильных заместителей уменьшается подвижность цепей полимера [51].

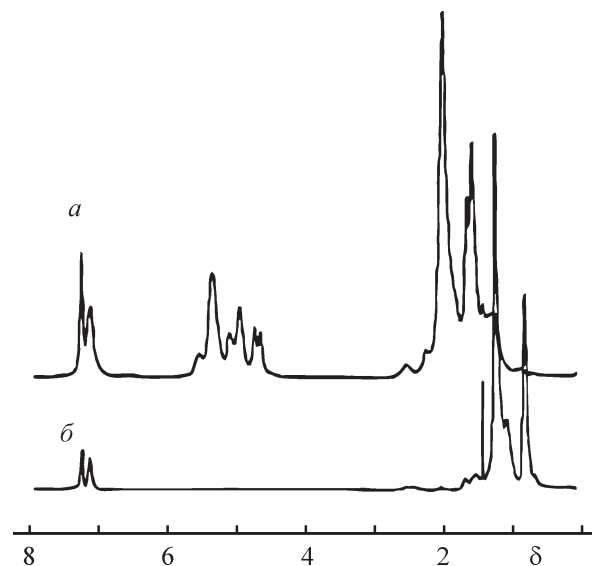


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H исходного (а) и гидрированного (б) сополимера стирол–изопрен–бутадиен [27].

В качестве примера на рис. 2 приведены спектры ЯМР ^1H исходного и гидрированного сополимера стирол–изопрен–бутадиен [27]. Видно, что олефиновые протоны в спектре гидрированного полимера отсутствуют.

Процесс осуществляют в присутствии гомогенных или гетерогенных каталитических систем. Гидрированию высокомолекулярных соединений посвящены детальные обзоры [52–55], поэтому в настоящей работе будут рассмотрены лишь кратко особенности протекания реакции и наиболее часто используемые каталитические системы.

На стадии гидрирования наиболее часто используют гомогенные катализаторы, преимущества которых — высокая селективность, низкая температура проведения процесса [53]. Можно выделить два типа каталитических систем — катализаторы Циглера и катализаторы на основе благородных металлов. К первым относятся системы алкилалюминий–карбоксилаты или алкоксиды никеля и кобальта [27, 37, 56, 57], например триэтилалюминий + октаноат никеля. Реакцию ведут при температуре 50–100°C и давлении до 3 МПа. В работе [58] предложены олигодиметилалленовые биметаллические комплексы (Pd + Ni, Pd + Co) с триизобутилалюминием.

К гомогенным системам на основе благородных металлов относятся комплексы трифенилфосфина с родием и рутением (катализатор Уилкинсона) [59]. Применяются также металлоцены — циклопентадиенилы кобальта в сочетании с алкилалюминием [60], циклопентадиенилы титана в сочетании с алкиллитием [61].

Основной недостаток гомогенных каталитических систем — сложность отделения катализатора от продуктов реакции, вследствие чего присадка и масло загрязняются следовыми количествами катализатора. Вместе с тем, гетерогенное гидрирование в синтезе загущающих присадок применяется крайне редко, что связано с недостаточностью теоретической информации и промышленного опыта применения гетерогенного катализа в гидрировании высокомолекулярных соединений. Так, данные по гетерогенному катализу гидрирования звездообразных полимеров отсутствуют.

Особенности гидрирования полимеров в сравнении с низкомолекулярными соединениями будут проанализированы в отдельном обзоре. Здесь отметим лишь, что протекание процесса лимитируется диффузионными факторами, прежде всего диффузией макромолекул в поры катализатора. Также существуют конформационные ограничения, связанные с необходимостью деформации полимерной цепи для размещения на активных центрах катализатора. Важную роль играет и вязкость раствора полимера, а также растворимость полимера в растворителе [62]. Высокая растворимость крайне важна для диффузии молекул в поры и обратно и предотвращения деструкции цепей [63].

При гетерогенном каталитическом гидрировании полимеров особые требования предъявляются к размеру пор носителя. Точнее, важно соотношение размера пор и размера клубка полимера, которое зависит от растворимости и концентрации раствора. Используют широкопористые носители — сульфаты и карбонаты кальция и бария [63], макропористые силикаты [64], α - Al_2O_3 [65]. Активными компонентами служат платина и палладий.

Отдельно стоят процессы гидрирования нанесенными металлическими катализаторами (Pd, Rh), получаемыми восстановлением прекурсоров в растворе. К данной области относится несколько патентов [66–68], описывающих гидрирование полимеров частицами палладия, получаемыми из карбоксилатов, а также способы стабилизации и диспергирования частиц. Примеры коммерциализации отсутствуют, в гидрировании звездообразных полимеров указанные катализаторы не исследовались.

Данное направление могло бы быть интересно применительно к гидрированию звездообразных и других высоковетвленных полимеров благодаря снятию диффузионных ограничений в отличие от классических нанесенных катализаторов. Однако требуемый размер частиц для гидрирования высоковетвленных полимеров, возможности повторного

использования катализатора, его отделение от раствора полимера, условия селективного гидрирования пока не изучены.

Может представлять интерес и разработка широкопористых носителей (силикаты, углеродные материалы) с регулируемым размером пор либо непористых каталитических систем, легко поддающихся регенерации, которые нашли бы применение в экологически безопасных технологиях гидрирования звездообразных полимеров.

Физико-химические и эксплуатационные характеристики гидрированных сополимеров стирола и диенов

К загущающим присадкам предъявляются следующие требования [26]:

- высокая загущающая способность и высокий индекс вязкости масла;
- хорошая растворимость в минеральных и синтетических маслах;
- высокая механическая стабильность;
- отсутствие кристаллизации при отрицательной температуре;
- термическая стабильность;
- отсутствие склонности к образованию отложений в двигателе;
- способность диспергировать сажевые частицы.

Данные характеристики зависят от средней молекулярной массы, разветвленности, доли блоков полистирола/полиизопрена/полибутадиена, степени гидрирования, полидисперсности. В первую очередь важен баланс загущающей способности TE и механической стабильности. Первая выражается отношением вязкости масла с присадкой к вязкости чистого масла [2]:

$$TE = \frac{2}{\ln 2} \frac{1}{c} \ln \left(\frac{KV_{\text{solution}}}{KV_{\text{solvent}}} \right),$$

где c — концентрация присадки; KV_{solution} , KV_{solvent} — кинематическая вязкость раствора присадки и растворителя соответственно.

Механическая стабильность выражается индексом механической стабильности SSI [2]:

$$SSI = 100 \frac{KV_{\text{sol}30c} - KV_{\text{sol}}}{KV_{\text{sol}} - KV_{\text{base}}},$$

где $KV_{\text{sol}30c}$ — кинематическая вязкость при 100°C масла с присадкой после 30 циклов испытания согласно ASTM D7109, KV_{sol} — то же до испытания;

KV_{base} — то же для базового масла без присадки до испытания.

Чем выше значение SSI , тем ниже механическая стабильность присадки. Загущающая способность и индекс вязкости увеличиваются с длиной цепи полимера, обратно пропорционально снижается механическая стабильность [1, 2, 26, 27, 37]. Чем больше длина цепи, тем соответственно сильнее снижается вязкость при механической деструкции [26, 27]. Отсюда следует одно из основных требований к полимерным присадкам — узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) [1, 2, 26, 69]. Молекулы с молекулярной массой выше определенного предела подвергаются деструкции и не должны содержаться в присадке. Таким образом, средняя молекулярная масса полимера с широким ММР должна быть ниже, чем полимера с узким ММР, что наглядно иллюстрируется рис. 3 [26]. Поэтому загущающая способность полимера с широким ММР будет ниже. Именно это стало причиной разработки звездообразных полимеров-присадок. Для современных присадок коэффициент полидисперсности M_w/M_n не превышает 1.5 [1].

Вязкость раствора звездообразного полимера увеличивается с длиной ветвей, а при фиксированной длине ветвей мало зависит от их числа [37, 70, 71]. Данное явление обусловлено компактной глобулярной структурой молекул звездообразных полимеров, занимающих меньший гидродинамический объем по сравнению с молекулами линейных полимеров [70]. Поэтому и загущающая способность звездообразных полимеров в 3–4 раза ниже, чем линейных с такой же молекулярной массой. Увеличение числа ветвей, как и их длины, повышает индекс вязкости [71].

Меньший гидродинамический объем — причина высокой механической стабильности звездообраз-

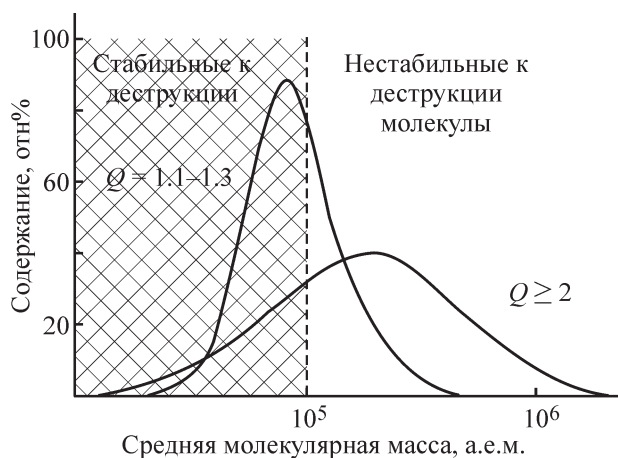


Рис. 3. Влияние молекулярно-массового распределения на механическую стабильность полимера [26].

ных полимеров, что крайне важно для сохранения эксплуатационных характеристик масла в течение длительного времени [72]. Чем больший объем занимает молекула полимера, тем больше времени требуется цепи, чтобы расположиться вдоль течения дисперсионной среды. Когда полимерная цепь не расположена вдоль течения, энергетически благоприятен разрыв ковалентных связей. Выявлено [73], что линейные полимеры сохраняют механическую стабильность до средней молекулярной массы около 80 тыс., звездообразные — до 250 тыс. Линейные полимеры при механическом воздействии резко теряют загущающую способность, тогда как звездообразные — постепенно, поскольку деструкция нескольких ветвей мало сказывается на межмолекулярных взаимодействиях и, следовательно, на вязкости. Лишь при потере значительного числа ветвей вязкость масла падает стремительно. Это объясняется тем, что при содержании ветвей в молекуле в интервале 4–33 вязкость определяется лишь длиной ветвей, а не их количеством. Однако при наличии в молекуле лишь 3–4 ветвей вязкость с потерей каждой ветви снижается на 20% [74].

На загущающую способность и механическую стабильность влияет строение ветвей звездообразного полимера. Установлено [57], что с увеличением соотношения бутадиен/изопрен вязкость возрастает почти линейно. Очевидно, при равной молекулярной массе полимер с большим содержанием изопрена имеет меньшую длину цепи, поэтому и уменьшаются межмолекулярные взаимодействия и вязкость, а механическая стабильность возрастает. Сообщается [75] и о влиянии содержания полистирола на загущающую способность, что авторы [75] связывают с малой растворимостью стирольных блоков в масле и формированием рыхлой структуры. Растворимость полистирольного блока уменьшается с увеличением его молекулярной массы и при снижении температуры [3]. В то же время традиционно считается [2], что за загущающую способность ответственна только алифатическая часть молекулы, хорошо растворимая в масле.

Чем выше растворимость полимера в масле, тем выше загущающая способность [3, 69, 76–78] благодаря раскручиванию полимерных клубков в «хорошем» растворителе и усилению межмолекулярных взаимодействий молекул присадки. На рис. 4 наглядно показано изменение размера клубка полимера при увеличении температуры и растворяющей способности растворителя. Так, при температуре от -10 до 80°C загущающая способность гидрированного сополимера стирола и бутадиена выше в масле нафто-

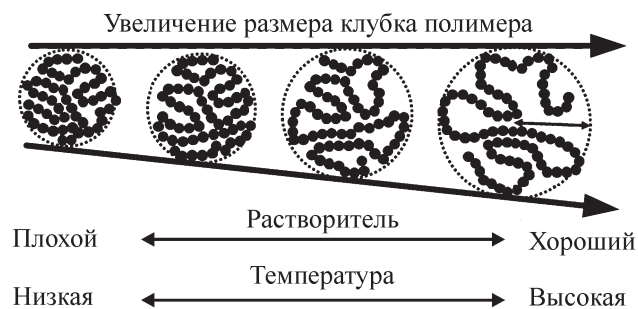


Рис. 4. Увеличение размера клубка полимера с повышением температуры и растворяющей способности [79].

ароматической природы, чем в нафтенопарафиновом масле, в котором присадка растворяется хуже [76]. При повышении температуры эти различия исчезают, загущающая способность становится одинаковой.

Низкая растворимость полимера в масле нежелательна и по причине потери механической стабильности, что обусловлено ограниченной подвижностью цепей и так называемой «хрупкостью» плохо растворимых клубков, приводящей к разрыву цепей [80]. Увеличение концентрации полимера также ведет к более плотной упаковке, ограничению подвижности цепей и их деструкции. Аналогичный эффект оказывает высокая вязкость базового масла — повышение плотности упаковки и ограничение подвижности цепей [81].

Загущающие присадки не должны формировать кристаллы при низких температурах и сокращаться с парафиновыми углеводородами масла, депрессорными присадками. Это достигается за счет аморфной структуры присадки — отсутствия длинных этиленовых фрагментов благодаря метильным боковым группам в изопреновых блоках и этильным — в 1,2-бутадиеновых [2]. Боковые группы создают стерические препятствия для сокращения кристаллизации. Поэтому длина ветвей звездообразных полимеров не влияет на температуру застывания масла, которая немного снижается с увеличением числа ветвей [71] (чем больше разветвленность, тем серьезнее стерические препятствия для роста кристаллов).

Наряду с реологическими свойствами и механической стабильностью важной характеристикой является термическая стабильность полимера, определяющая возможность эксплуатации масла при высокой температуре. Сообщается, что звездообразный сополимер стирола и изопрена — присадка Infineum SV260 не подвергается термическому разложению до 231°C [82]. На данную характеристику влияет степень гидрирования, т. е. остаточное содержание двойных связей [27, 37, 57], тогда как длина ветвей и их число абсолютно не важны. Разность температур начала разложения для гидрированного и исходного полимеров зависит от строения и может изменяться от 17 [57] до 50° [37]. В таблице приведены результаты термогравиметрического анализа гидрированного и исходного сополимеров стирол–изопрен–бутадиен [57].

Работающее масло в дизеле содержит сажевые частицы из-за неполного сгорания топлива. Вследствие агломерации сажевых частиц происходит резкий рост вязкости масла и соответственно расхода топлива. Кроме того, сажевые агломераты ведут к абразивному износу деталей двигателя [83]. Поэтому одно из требований к загущающим присадкам — диспергирование сажевых частиц.

Поскольку поверхность сажевых частиц имеет ароматическую природу, за их диспергирование ответственны полистирольные блоки присадки [2], которые адсорбируются на поверхности частиц, а парафиновые блоки создают стерические затруднения для агломерации. Однако способность к диспергированию сажи зависит от концентрации присадки. Так, при низкой концентрации присадки она выступает как флокулянт, поскольку разные ветви сополимера адсорбируются на поверхности нескольких сажевых частиц, связывая их [84]. Увеличение концентрации присадки способствует полному заполнению ее молекулами поверхности сажевых частиц, что обеспечивает их стерическую стабилизацию. При этом присадка выступает как диспергатор (рис. 5).

Данное положение иллюстрируется результатами оптической и электронной микроскопии н-додекана, содержащего частицы сажи и звездообразный

Данные термогравиметрии гидрированного и исходного сополимеров стирол–изопрен–бутадиен [57]

Сополимер	Температура, °C			
	начала разложения	потери массы 20%	потери массы 50%	потери массы 70%
Исходный	361	378	408	426
Гидрированный	378	393	417	439

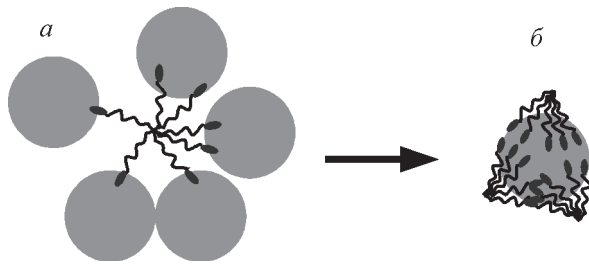


Рис. 5. Схематичное отображение флокуляции сажевых частиц при низкой концентрации присадки (а) и диспергирования — при высокой (б) [84].

диблок-сополимер в разной концентрации (рис. 6). Видно, что при невысокой концентрации присадки сажевые частицы находятся в дисперсионной среде в виде агломератов. Картина изменяется при более

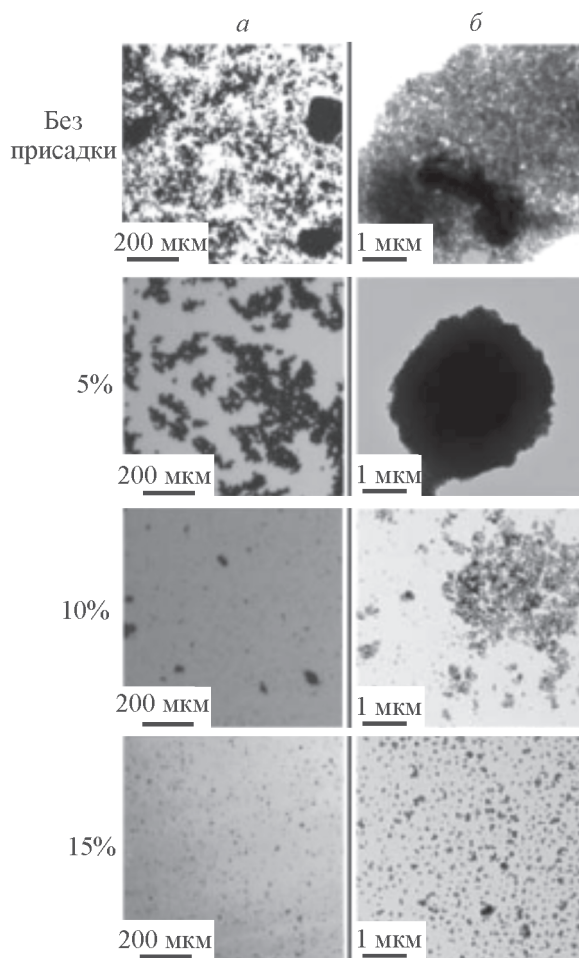


Рис. 6. Оптические микрофотографии (а) и ПЭМ-изображения (б) сажевых частиц в н-додекане при разной концентрации (мас% от массы сажи) звездообразного сополимера [84].

высокой концентрации присадки — размер сажевых частиц уменьшается [84].

Однако важно иметь в виду, что при высокой концентрации загущающая присадка может сама по себе стать причиной образования отложений на деталях двигателя [83].

Для придания диспергирующих свойств ранее в состав загущающих присадок предлагалось вводить кислород- и азотсодержащие мономеры [45–50]. Однако по экологическим соображениям функционализация загущающих присадок используется реже, больше внимания стало уделяться оптимизации размера стирольного блока [83].

Таким образом, синтез загущающих присадок представляется задачей по оптимизации ряда характеристик: растворимость–диспергирующая способность, загущающая способность–механическая стабильность.

Коммерческие загущающие присадки — гидрированные сополимеры стирола и диенов

В настоящее время основные производители загущающих присадок на основе ГССД — компании Infineum (Англия), Lubrizol (США). Компания Infineum была образована в 1999 г. как совместное предприятие ExxonMobil и Shell. До 1999 г. ГССД патентовались и выпускались компанией Shell [15, 34, 36, 85]. Сейчас ГССД широко известны как серия присадок Infineum SV (Infinium SV-260, SV-251, SV-160) [82, 86]. По данным производителя,* эти продукты отличаются высокой способностью диспергировать сажевые частицы, тем самым уменьшают износ, препятствуют росту вязкости; присадки обеспечивают легкое прокачивание масла при низких температурах (испытание при -35°C) и имеют высокую механическую стабильность. Выпускаются не только звездообразные полимеры, но в последнее время и линейные диблок-сополимеры, которые, по данным Infineum, более эффективно диспергируют сажевые частицы, чем звездообразные.** Из-за низкой растворимости полистирольных блоков такие присадки образуют в масле мицеллы, состоящие из

* <https://www.infineuminsight.com/insight/sept-2017/advanced-viscosity-modifiers>; <https://www.infineuminsight.com/insight/feb-2017/new-viscosity-modifier-technology> (дата обращения: 11.02.2019).

** <https://www.infineuminsight.com/insight/dec-2016/the-diblock-advantage>, <https://www.infineuminsight.com/insight/aug-2015/next-generation-viscosity-modifiers> (дата обращения: 11.02.2019).

полистирольного ядра и сольватированных алифатических фрагментов. Поэтому такие присадки обеспечивают значительное увеличение вязкости масла, но загущающий эффект исчезает после механического воздействия [3, 78]. Уменьшение размеров стирольного блока снижает склонность молекул к мицеллообразованию и соответственно загущающий эффект вследствие образования мицелл, вязкость перестает зависеть от скорости сдвига [78].

Компания Lubrizol, являющаяся мировым лидером по производству присадок к смазочным материалам, выпускает гидрированные сополимеры стирола и бутадиена, стирола и изопрена,* например модификатор вязкости Lubrizol™ 7418A. Компания также производит функционализированные полимеры — загущающие присадки, эффективно диспергирующие частицы сажи. В пакетах присадок предлагается использовать сочетание линейных и звездообразных полимеров [39], при этом линейный сополимер может содержать карбоксильные и эфирные группы и быть продуктом сополимеризации α -олефинов и ненасыщенных карбоновых кислот [87]. При этом необходимо иметь в виду, что ГССД несовместимы с полиалкилметакрилатами [88].

Загущающие присадки на основе ГССД могут применяться и в минеральных, и в синтетических маслах [89]. Как уже отмечалось [76], в нафтенных и парафиновых маслах растворимость сополимеров ниже, чем в ароматических. Поскольку все масла, получаемые гидрогенизационной переработкой вакуумных дистиллятов, а также синтетические, практически не содержат ароматических углеводородов, требуется оптимизация размеров стирольного блока, имеющего низкую растворимость и загущающую способность, но ответственного за диспергирование сажевых частиц.

В России фирмой ЗАО «Спектр-Авто» в конце 1990-х—начале 2000-х годов выпускался на основе гидрированных сополимеров бутадиена и стирола модификатор вязкости Спектрол-2000, который применялся в моторных маслах для автомобильных двигателей и быстроходных высокофорсированных дизелей [90]. Сейчас эта фирма не функционирует, Спектрол-2000 не вырабатывается, а производителями загущающих присадок являются компании ООО «НПП Квалитет» и ООО «Неохим ЕФ». Первая выпускает сополимер этилена с пропиленом (марка К-61), полиизобутилен (марки П-5, П-10Э,

П-15, П-20, П-30) и полиметакрилат (К-64-01),** вторая — полиизобутилен (марки КП-20С, КП-10, КП-КС).*** В настоящее время ГССД в России не производятся и на 100% импортируются.

Заключение

Обобщая представленную информацию, преимущественно зарубежную, можно констатировать непрерывное углубление изучения и понимания связи структуры ГССД с их модифицирующей способностью и совершенствование технологий их синтеза. Эти тенденции находятся в тесной связи с регулярным повышением требований к моторным маслам и ежегодным увеличением мирового автомобильного парка в среднем на 80 млн единиц, способствующим росту потребления моторных масел и, следовательно, и присадок. В то же время увеличение срока службы масел и развитие электромобилестроения несколько сдерживают темпы роста потребления смазочных материалов. Кроме того, в связи с тенденцией к максимальной экономии топлива наметился и постепенно реализуется тренд к снижению вязкости моторных масел и уменьшению количества вводимых загущающих присадок. Поэтому ожидается рост объема потребления этих присадок в ближайшем будущем с последующим выходом на плато. Можно ожидать увеличения спроса на многофункциональные загущающие присадки, обладающие моюще-диспергирующими свойствами и повышенной стабильностью к механической деструкции.

Несмотря на то что в Россию зарубежные ГССД начали поступать по импорту еще с конца 1980-х годов, до настоящего времени пока нет ни фундаментальных, ни последовательных прикладных исследований, опираясь на которые, можно было бы соорудить опытную установку для отработки технологии отечественных ГССД, выработки опытных партий и апробации их в установленном порядке в составах российских моторных масел с последующим импортозамещением зарубежных продуктов. На практике целый класс высокомолекулярных соединений, без которых невозможно производство современных моторных масел, оказался не охваченным нашей нефтехимией. Очевидна перспективность разработок современных отечественных катализаторов регулирую-

* <https://www.lubrizoladditives360.com/vm-series-part-2/> (дата обращения: 11.02.2019).

** <http://www.npp-qualitet.ru/katalog/prisadki/> (дата обращения: 11.02.2019).

*** <http://ooo-neohim.oml.ru/> (дата обращения: 11.02.2019).

емой сополимеризации различных мономеров, гидрирования полимеров и в конечном счете технологии синтеза ГССД. Также отметим необходимость развития базы для стендовых испытаний моторных масел как неперменной составляющей оценки эксплуатационных характеристик загушающих присадок.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

Максимов А. Л. заявляет, что он является главным редактором «Журнала прикладной химии», у других соавторов конфликт интересов отсутствует.

Информация об авторах

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., ст.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Цветков Олег Николаевич, д.т.н., главный специалист ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7197-6831>, SPIN-код: 6509-1857, AuthorID: 55517

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф. РАН, директор ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Stambaugh R. L., Kinker B. G.* Viscosity Index Improvers and Thickeners. // *Chemistry and Technology of Lubricants*. 3rd ed. / Eds R. M. Mortier, M. F. Fox, S. T. Orszulik. Springer, 2010. P. 153–187.
- [2] *Goldmints I., Oberoi S.* Hydrogenated Styrene-Diene Copolymer Viscosity Modifiers // *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. 3rd ed. / Ed. L. R. Rudnick. CRC Press, 2017. P. 263–276.
- [3] *Rizvi S. Q. A.* A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design. ASTM International, West Conshohocken, 2009. 665 p.
- [4] *Ver Strate G., Struglinski M. J.* Polymers as lubricating-oil viscosity modifiers // *Polymers as Rheology Modifiers* / Eds D. N. Schulz, J. E. Glass. Am. Chem. Soc. Washington, 1991. P. 256–272.
- [5] *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. Т. 54. № 1. С. 17–19.
- [6] *Данилов А. М.* Развитие исследований в области присадок к топливам (обзор) // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–190. DOI: 10.7868/S0028242115030028 [*Danilov A. M.* Progress in research on fuel additives (review) // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 3. P. 169–179. <https://doi.org/10.1134/S0965544115030020>].
- [7] *Гришин Д. Ф.* Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 489–502. DOI: 10.7868/S0028242117050094 [*Grishin D. F.* Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content (Review) // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 10. P. 813–825. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>].
- [8] *Ивченко П. В., Нифантьев И. Э., Тавторкин А. В.* Полиолефиновые противотурбулентные присадки (обзор) // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 6. С. 553–566. DOI: 10.7868/S0028242116060058 [*Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E., Tavtorkin A. V.* Polyolefin drag reducing agents (Review) // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 9. P. 775–787. <https://doi.org/10.1134/S096554411609005X>].
- [9] *Паренаго О. П., Кузьмина Г. Н., Займовская Т. А.* Серосодержащие соединения молибдена как высокоэффективные присадки к смазочным материалам (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 367–379. DOI: 10.7868/S0028242117040104 [*Parenago O. P., Kuz'mina G. N., Zaimovskaya T. A.* Sulfur-containing molybdenum compounds as high-performance lubricant additives (Review) // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 8. P. 631–642. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080102>].
- [10] Pat. CA 2802234 (publ. 2014). Viscosity index improvers for lubricating oil compositions.
- [11] Pat. EP 0747467 (publ. 1996). Styrene-diene polymer viscosity modifiers for environmentally friendly fluids.
- [12] *Ахмедов А. И., Гасанова А. М., Талышова Н. А.* Изучение термической стабильности соолигомеров гексена-1 с α -метилстиролом // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2013. № 12. С. 22–23.
- [13] Pat. US 3554911 (publ. 1971). Viscosity index improvers.
- [14] Pat. US 3668125 (publ. 1969). Block copolymers as viscosity index improvers for lubricating oils.
- [15] Pat. US 4032459 (publ. 1977). Lubricating compositions containing hydrogenated butadiene-isoprene copolymers.
- [16] Pat. US 3763044 (publ. 1973). Block copolymers as viscosity index improvers for lubricating oils.
- [17] Pat. US 3772196 (publ. 1973). Lubricating compositions.
- [18] Pat. US 3700633 (publ. 1972). Selectively hydrogenated block copolymers.

- [19] Pat. US 4073737 (publ. 1978). Hydrogenated polymers of conjugated dienes and when desired a vinyl aromatic monomer are useful as oil additives.
- [20] Pat. US 4788361 (publ. 1988). Polymeric viscosity index improver and oil composition comprising the same.
- [21] *Ramasamy U. S., Len M., Martini A.* Correlating molecular structure to the behavior of linear styrene-butadiene viscosity modifiers. // *Tribol. Lett.* 2017. V. 65. N 4. P. 147–154. <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0926-5>
- [22] Пат. РФ 2439130 (опубл. 2010). Добавка, улучшающая индекс вязкости, для смазочных масел.
- [23] Pat. application publication US 2006/0052255 (publ. 2006). Aromatic diblock copolymers for lubricant and concentrate compositions and methods thereof.
- [24] Pat. application publication US 2015/184108 (publ. 2015). Viscosity index improvers concentrates for lubricating oil compositions.
- [25] Пат. РФ 1367418 (опубл. 1994). Гидрированный блок-сополимер бутадиена со стиролом в качестве загущающей присадки к нефтяным маслам.
- [26] *Eckert R. J. A., Covey D. F.* Developments in the Field of Hydrogenated Diene Copolymers as Viscosity Index Improvers // *Lubr. Sci.* 1988. V. 1. P. 65–80. <https://doi.org/10.1002/lis.3010010106>
- [27] *Wei Li, Yang Li, Yanming Hu, Yurong Wang.* Synthesis and characterization of HSIBR Used as VII for lubricants // *Lubr. Sci.* 2012. V. 24. P. 188–197. DOI: 10.1002/lis.1174
- [28] Пат. РФ 2672421 (опубл. 2018). Гидрированные полимеры с радиальной структурой, имеющие ядро на основе каликсаренов, и их применение в смазочных композициях.
- [29] *Grest G. S., Fetters L. J., Huang J. S.* Star polymers: experiment, theory, and simulation // *Advances Chem. Phys.* 1996. V. XCIV. P. 67–163. <https://doi.org/10.1002/9780470141533.ch2>
- [30] *Bi L., Fetters L. J.* Synthesis and Properties of Block Copolymers. 3. Polystyrene-Polydiene Star Block Copolymers // *Macromolecules.* 1976. V. 9. N 5. P. 732–742. <https://doi.org/10.1021/ma60053a010>
- [31] Pat. US 3985830 (publ. 1976). Star polymers and process for the preparation thereof.
- [32] Pat. US 4116917 (publ. 1978). Hydrogenated star-shaped polymer.
- [33] Pat. US 4156673 (publ. 1979). Hydrogenated star-shaped polymer.
- [34] Pat. US 5458791 (publ. 1995). Star polymer viscosity index improver for oil composition.
- [35] Pat. US 5460739 (publ. 1995). Star polymer viscosity index improver for oil compositions.
- [36] Pat. US 6034042 (publ. 2000). Star polymer viscosity index improver for oil compositions.
- [37] *Tseng-Yeong Wang, Raymond Chien-Chao Tsiang, Jin-Shang Liou, James Wu, Hun-Chang Sheu.* Preparation and Characterization of a Star-Shaped Polystyrene-b-Poly(ethylene-co-propylene) Block Copolymer as a Viscosity Index Improver of Lubricant // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 79. P. 1838–1846. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010307\)79:10<1838::AID-APP120>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010307)79:10<1838::AID-APP120>3.0.CO;2-H)
- [38] *Zhengsheng Wang, Yurong Wang, Yang Li, Hongde Xu, Yan Ren, Chunqing Zhang.* Microstructure and Glass-Transition Temperature of Novel Star N-SIBR // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 102. P. 5848–5853. <https://doi.org/10.1002/app.24922>
- [39] Pat. US 8772211 (publ. 2014). Polymer blends useful as viscosity modifiers.
- [40] Pat. US 8999905 (publ. 2015). Lubricant additive.
- [41] Pat. US 9133413 (publ. 2015). Viscosity index improvers for lubricating oil compositions.
- [42] *Omura N., Kennedy J. P.* Synthesis, Characterization, and Properties of Stars Consisting of Many Polyisobutylene Arms Radiating from a Core of Condensed Cyclosiloxanes // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 3204–3214. <https://doi.org/10.1021/ma961602z>
- [43] Pat. application publication US 2005/000397 (publ. 2005). Viscosity index improvers for lubricating oil compositions.
- [44] Pat. application publication WO 2012/055802 (publ. 2012). Hydrogenated styrene-butadiene copolymers and process for their preparation.
- [45] Pat. US 4077893 (publ. 1978). Star-shaped dispersant viscosity index improver.
- [46] Pat. US 4141847 (publ. 1979). Star-shaped polymer reacted with dicarboxylic acid and amine as dispersant viscosity index improver.
- [47] Pat. CA 2767804 (publ. 2011). Polymer blends useful as viscosity modifiers.
- [48] Pat. US 5633415 (publ. 1997). Dispersants and dispersant viscosity index improvers from selectively hydrogenated polymers.
- [49] Pat. US 6228817 (publ. 2001). Dispersants and dispersant viscosity index improvers from selectively.
- [50] Pat. US 5026494 (publ. 1991). Amino-group containing graft polymer, and its use as a dispersing viscosity index improver.
- [51] *Hahn S. F.* Hydrogenated Polystyrene: Preparation and Properties // *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers.* / Eds J. Scheirs, D. B. Priddy. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. P. 533–555. <https://doi.org/10.1002/0470867213.ch23>
- [52] *McGrath M. P., Sal E. D., Tremont S. J.* Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 381–398. <https://doi.org/10.1021/cr00034a004>
- [53] *Singha N. K., Bhattacharjee S., Sivaram S.* Hydrogenation of diene elastomers, their properties and application: a critical review // *Rubber Chem. Technol.* 1997. V. 70. P. 309–367. <https://doi.org/10.5254/1.3538435>

- [54] Анисимов Б. Ю., Дыкман А. С., Имянитов А. С., Поляков С. А. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков // *Каучук и резина*. 2007. № 2. С. 32–38.
- [55] Антонов С. В., Петрухина Н. Н., Пахманова О. А., Максимов А. Л. Процесс гидрирования для получения светлых нефтеполимерных смол — компонентов адгезивов и клеев-расплавов (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 605–623. DOI: 10.7868/S0028242117060028 [Antonov S. V., Petrukhina N. N., Pakhmanova O. A., Maksimov A. L. Hydrogenation Process for Producing Light Petroleum Resins as Adhesive and Hot-Melt Components (Review) // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 12. P. 983–1001. DOI: 10.1134/S0965544117120027]
- [56] Pat. US 4412087 (publ. 1983). Viscosity index improver with high thickening power.
- [57] Wei Li. Hydrogenated styrene–isoprene–butadiene rubber: optimisation of hydrogenation conditions and performance evaluation as viscosity index improver // *Lubr. Sci.* 2015. V. 27. P. 279–296. <https://doi.org/10.1002/ls.1279>
- [58] Харькова Е. М., Розанцева Л. Э., Фролов В. М. Гидрирование ненасыщенных полимеров под действием олигоалленовых комплексов переходных металлов // *Высокомолекуляр. соединения*. 2011. Т. 53Б. № 7. С. 1150–1156 [Khar'kova E. M., Rozantseva L. E., Frolov V. M. Hydrogenation of unsaturated polymers under the action of oligoallene complexes of transition metals // *Polym. Sci. Ser. B.* 2011. V. 53. P. 420–426. <https://doi.org/10.1134/S1560090411070049>]
- [59] Singha N. K., Sivaram S. Homogeneous catalytic hydrogenation of poly(styrene-co-butadiene) using a ruthenium based Wilkinson catalyst // *Polym. Bull.* 1995. V. 35. P. 121–128. <https://doi.org/10.1007/BF00312903>
- [60] Raymond Chien-chao Tsiang, Wen-shen Yang, Ming-der Tsai. Hydrogenation of polystyrene-b-polybutadiene-b-polystyrene block copolymers using a metallocene/n-butyllithium catalyst — the role of n-butyllithium // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 6351–6360. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00840-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00840-4)
- [61] Jamanek D., Wieczorek Z., Leszczyńska I., Skupiński W. Hydrogenation of C=C bonds in styrene-butadiene-styrene block copolymers in the presence of monocyclopentadienyl titanium(IV) catalytic systems // *Polimery*. 2011. V. 56. N 4. P. 289–293. DOI: 10.14314/polimery.2011.289
- [62] Rosedale J. H., Bates F. S. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Poly(vinylethylene) // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 3542–3545. <https://doi.org/10.1021/ja00219a032>
- [63] Gehlsen M. D., Weimann P. A., Bates F. S., Harville S., Mays J. W., Wignall G. D. Synthesis and Characterization of Poly(vinylcyclohexane) Derivatives // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 1527–1536. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331010>
- [64] Pat. US 5612422 (publ. 1997). Process for hydrogenating aromatic polymers.
- [65] Pat. US 5378767 (publ. 1995). Fixed bed hydrogenation of low molecular weight polydiene polymers.
- [66] Bhattacharjee S., Bhowmick A.K., Avasthi B. N. Preparation of Hydrogenated Nitrile Rubber Using Palladium Acetate Catalyst: Its Characterization and Kinetics // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1992. V. 30. P. 471–484. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300314>
- [67] Pat. US 5272202 (publ. 1993). Hydrogenation process of unsaturated, nitrile-group-containing polymer and aqueous emulsion of hydrogenated polymer.
- [68] Pat. US 5164457 (publ. 1992). Method for hydrogenating nitrile group-containing unsaturated copolymer.
- [69] Coutinho F. M. B. Polymers Used as Viscosity Index Improvers: A Comparative Study // *Polym. Testing*. 1993. V. 12. P. 415–422. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(93\)90013-F](https://doi.org/10.1016/0142-9418(93)90013-F)
- [70] Hsuan-Ming Huang, I-Chun Liu, Raymond Chien-Chao Tsiang. Studies of hydrodynamic properties for characterizing star-shaped poly(ethylene-copolypropylene) // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.102>
- [71] I-Chun Liou, Raymond Chien-Chao Tsiang, James Wu, Jin-Shang Liou, Hun-Chang Sheu. Synthesis of a Star-Shaped Poly(Ethylene-co-Propylene) Copolymer as a Viscosity Index Improver for Lubricants // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 1911–1918. <https://doi.org/10.1002/app.10001>
- [72] Jun Cui, Oberoi S., Goldmints I., Briggs S. Field and Bench Study of Shear Stability of Heavy Duty Diesel Lubricants // *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2014. V. 7 (3). P. 882–889. DOI:10.4271/2014-01-2791
- [73] Covitch M. J. How Polymer Architecture Affects Permanent Viscosity Loss of Multigrade Lubricants // *International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*. San Francisco, California, October 19–22, 1998. Paper 982638. <https://doi.org/10.4271/982638>
- [74] Fetters L. J., Kiss A. D., Pearson D. S., Quack G. F., Vitus F. J. Rheological Behavior of Star-Shaped Polymers // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 647–654. <https://doi.org/10.1021/ma00056a015>
- [75] Almeida A. P. P., Oliveira A. P. L. R., Erbetta C. D. C., Sousa R. G., Freitas R. F. S., Silva M. E. S. R. Rheological Study of Polymers Used as Viscosity Index Improvers for Automotive Lubricant Oils // *J. Modern Phys.* 2014. V. 5. P. 1085–1093. DOI: 10.4236/jmp.2014.512110
- [76] Natov M., Pavlov D. Thickening power of hydrogenated polybutadiene—styrene in mineral oils // *Chem. and Technol. Fuels and Oils*. 1984. V. 20. N 2. P. 101–103. DOI: 10.1007/BF00730910

- [77] *Mihaljuš-Sklepic V., Podobnik M., Bambic J.* Engine oil viscosity index improver behaviour at extended shear stability test // *Goriva i Maziva*. 2008. V. 47. N 2. P. 107–128.
- [78] *George H. F., Hendrick D. P.* Comparative rheology of commercial viscosity modifier concentrates // *Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*. Philadelphia, Pennsylvania, October 18–21, 1993. SAE Technical Paper, 932834. <https://doi.org/10.4271/932834>
- [79] *Covitch M. J., Trickett K. J.* How polymers behave as viscosity index improvers in lubricating oils. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 5. N 2. P. 134–151. DOI: 10.4236/aces.2015.52015
- [80] *Upadhyay M., Ghosh P.* Shear stability and antiwear properties of three different viscosity modifiers for lube oil // *J. Sci. & Industrial Res.* 2015. V. 74. P. 567–570.
- [81] *Ghosh, P., Pantar A. V., Rao U. S., Sarma A. S.* Shear stability of polymers used as viscosity modifiers in lubricating oils // *Indian J. Chem. Technol.* 1998. V. 5. P. 309–314.
- [82] *Stanciu I.* Physico-chemical analysis of two copolymers used as viscosity improvers for SAE 10W mineral oil // *Ovidius University Annals Chem.* 2009. V. 20. N 1. P. 72–75. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310315>
- [83] *Jun Cui, Oberoi S., Briggs S., Goldmints I.* A viscosity modifier solution to reconcile fuel economy and durability in diesel engines // *Tribol. Int.* 2016. V. 101. P. 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.03.038>
- [84] *Growney D. J., Mykhaylyk O. O., Derouineau T., Fielding L. A., Smith A. J., Aragrag N., Lamb G. D., Armes S. P.* Star Diblock Copolymer Concentration Dictates the Degree of Dispersion of Carbon Black Particles in Nonpolar Media: Bridging Flocculation versus Steric Stabilization // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 3691–3704. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00517>
- [85] Pat. EP 0344836 (publ. 1989). Viscosity index improver and composition containing same.
- [86] *Stanciu I.* Viscosity index improvers for multi-grade oil of copolymers polyethylene-propylene and hydrogenated poly (isoprene-co-styrene) // *J. Sci. Arts.* 2017. N 4 (41). P. 771–778.
- [87] Pat. application publication AU 2016259404 (publ. 2016). Lubricating composition containing viscosity modifier combination.
- [88] *Jukić A., Rogošić M., Franjić I., Šoljić I.* Molecular interaction in some polymeric additive solutions containing styrenehydrogenated butadiene copolymer // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. N 9. P. 2594–2599. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.06.014>
- [89] Pat. EP 0747467 (publ. 1996). Styrene-diene polymer viscosity modifiers for environmentally friendly fluids.
- [90] Пат. РФ 2456335 (опубл. 2012). Моторное масло.
-