

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 621.892

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-7-10

Е. А. Лосева¹, Д. Н. Небыков¹, О. А. Кротикова²

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ 12-ГИДРОКСИСТЕАРАТОВ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМАЗКИ СО СМЕШАННЫМ ЛИТИЙ-КАЛЬЦИЕВЫМ ЗАГУСТИТЕЛЕМ

¹**Волгоградский государственный технический университет**

²**ООО «ИНТЕСМО»**

E-mail: loseva.elizaveta@inbox.ru

Осуществлен анализ влияния соотношения 12-гидроксистеарата кальция и 12-гидроксистеарата лития на характеристики пластичных смазок на основе смешанного литий-кальциевого загустителя. Показано, что с увеличением содержания 12-гидроксистеарата кальция по отношению к 12-гидроксистеарату лития уменьшается температура каплепадения и коллоидная стабильность, увеличивается пенетрация, но улучшается влагостойкость пластичных смазок.

Ключевые слова: пластичные смазки, 12-гидроксистеарат кальция, 12-гидроксистеарат лития

Введение

Пластичные смазки представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из дисперсионной среды, дисперсной фазы – загустителя и различных добавок. В настоящее время большая доля от общего производства пластичных смазок приходится на долю смазок с литиевым загустителем, около 75 %. Именно литиевый загуститель получил наибольшее распространение благодаря своей универсальности применения и простоте изготовления. Однако цены на литий начинают возрастать из-за высокой потребности в производстве литий-ионных аккумуляторов [1–2]. В результате становится актуальной задача разработки и расширение сфер применения пластичных смазок с использованием в качестве дополнительных компонентов дисперсной фазы более доступных кальциевых соединений. К таким пластичным смазочным материалам относятся смазки на основе смешанного литий-кальциевого загустителя.

Литий-кальциевые смазки являются специализированными многоцелевыми смазками общего назначения. Они находят применение во всех основных узлах трения разнообразных механизмов, работающих при обычных или повышенных температурах в присутствии воды [3].

Смазка на основе литий-кальциевого мыльного загустителя в качестве дисперсной фазы содержит смесь карбоксилатов лития и кальция. Свойства смазок на таких смешанных загустителях зависят не только от природы загустителя, но и от соотношения карбоксилатов металлов [4]. Таким образом, при определении оптимального соотношения карбоксилатов лития и кальция можно добиться сохранения высоких эксплуатационных характеристик, но с меньшим содержанием вовлеченного лития, тем самым сократив затраты производства на 30–40 %.

Целью данной работы является оценка влияния соотношения 12-гидроксистеарата лития и кальция на основные эксплуатационные характеристики смазки.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов пластичных смазок со смешанным литий-кальциевым загустителем использовали следующие реагенты: минеральное масло ЛУКОЙЛ SN-900 (ТУ 0253-049-00148599-2018 с изм. 1–6, ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», Россия), по классификации API относится к I группе, оно производится по технологии, включающей процессы селективной очистки, депарафинизации

и гидроочистки; масло базовое СГК марки АУ (ТУ 0253-050-00148599-2018 с изм. 1-8, ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», Россия), получают с использованием процессов селективной очистки и глубокой депарафинизации, оно обладает оптимальными свойствами по вязкости, высокой антиокислительной стабильностью; лития гидроксид (ГОСТ 8595-83 с изм. 1, АО «Химико-металлургический завод», Россия), известняк строительная гидратная (ГОСТ 9179-2018, АО «Стройматериалы», Россия), 12-гидроксистеариновая кислота (12-ОСК) (ТУ 38.101721-88 с изм. 1, Girnar Industries, Индия).

Образцы пластичных смазок массой 600 грамм со смешанным литий-кальциевым загустителем получали по следующей методике: в реактор объемом 2 литра загружали смесь масел SN-900 и АУ (223,2 г и 95,6 г) и воду (60 г), после достижения 40 °C при перемешивании загружали расчетное количество гидроксида лития и кальция в зависимости от соотношения (сумма щелочей составляла 8,8 г). Содержимое реактора нагревали до 80 °C, затем добавляли 12-ОСК (60 г). Омыление проводили при температуре 95–105 °C. После омыления и выпаривания воды нагревали реакционную массу до температуры термообработки: для простой литиевой смазки она составляет 200 °C, а для литий-кальциевой оптимальной является 160 °C, так как при более высоких температурах проис-

ходит разложение 12-гидроксистеарата кальция. Процесс вели при непрерывном перемешивании до образования однородной массы. Затем расплав смазки охлаждали оставшейся частью смеси масел SN-900 и АУ (148,8 г и 63,7 г).

Для определения основных эксплуатационных характеристик полученных образцов смазки использовали набор методов: пенетрация с перемешиванием 60 двойных ударов при 25 °C на лабораторном пенетрометре «ПН-20» по ГОСТ 5346 [5]; коллоидная стабильность на аппарате «АКС-20» по ГОСТ 7142 [6]; температура каплепадения на приборе «КАПЛЯ-20И» по ГОСТ 6793 [7]; массовая доля свободных щелочей методом титрования по ГОСТ 6707 [8]; вымываемость смазки по тесту ASTM D4049 [9].

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимального соотношения 12-гидроксистеаратов лития и кальция изготовили три образца литий-кальциевой смазки и один образец литиевой с одинаковой массовой долей загустителя (11,52 масс. %). В качестве референсной была выбрана рецептура смазки на основе смеси нефтяных масел с кинематической вязкостью 60–75 мм²/с при 50 °C, загущенной литиевым мылом 12-ОСК (Литол-24).

Влияние соотношения в дисперсной фазе 12-гидроксистеаратов лития и кальция на эксплуатационные характеристики образцов смазок иллюстрируются данными таблицы.

Влияние соотношения 12-гидроксистеаратов лития и кальция на эксплуатационные характеристики смазок

Измеряемый показатель	Литол-24	Мольное соотношение Li-OCK:Ca-(OCK) ₂		
		3:1	2:1	1:1
Пенетрация, 1/10 мм	220	322	328	365
Массовая доля свободных щелочей, %	0,1	0,14	0,14	0,16
Коллоидная стабильность, %	9,1	11,9	13,6	17,2
Температура каплепадения, °C	203	185	178	172
Вымываемость водой, %	79,3	70,3	72,3	89,9

Анализируя показатель пенетрации, можно сделать вывод, что повышение содержания 12-гидроксистеарата кальция в загустителе понижает его загущающий эффект. Коллоидная стабильность литий-кальциевой смазки уменьшается по мере увеличения содержания 12-гидроксистеарата кальция. Минимум отпрессовываемости масла соответствует смазке, в которой мольное соотношение составляет 3:1. Существенно снижается температура каплепадения

от 203 до 172 °C. Можно утверждать, что увеличение содержания 12-гидроксистеарата кальция в загустителе приводит к интенсивному разупрочнению связей в Li-Ca-смазке. При этом 12-гидроксистеарат кальция при содержании в 40–50 масс. % уменьшает вымываемость смазки, улучшает ее водостойкость.

Таким образом, оптимальным является соотношение 3:1. Несмотря на ухудшение эксплуатационных характеристик в сравнении с об-

разцом «Литол-24», температура каплепадения и коллоидная стабильность литий-кальциевой смазки с мольным соотношением 12-гидрокси-стеаратов лития и кальция, равным 3:1, соответствуют нормам, предъявляемым к смазкам, используемым в узлах трения промышленного оборудования и эксплуатирующихся при температурах в диапазоне от -40 до $+120$ $^{\circ}\text{C}$ согласно ГОСТ 21150-87 [10], а водостойкость модифицированной смазки выше, чем у исходной литиевой.

Полученные результаты можно объяснить микроструктурой дисперсной фазы [11]. В ней присутствуют как длинные тонкие скрученные волокна литиевого мыла, так и крупные пластинчатые образования кальциевого. Именно дисперсность, компактность и анизометричность волокон литиевого мыла увеличивает загущающий эффект. Увеличение доли свободных пластинок кальциевого мыла препятствует образованию высокоразвитой структурной сетки, что существенно оказывается на реологических характеристиках смазки.

Выводы

В ходе проведенного исследования установлено, что соотношение 12-гидрокси-стеаратов лития и кальция в смазке имеет большое влияние на ее эксплуатационные характеристики. Было определено оптимальное соотношение 12-гидрокси-стеаратов лития и кальция, равное 3:1, позволяющее получить смазку, соответствующую технологическим нормам, предъявляемым к смазкам, работоспособным в условиях высокой влажности, в широком диапазоне температур (от -40 до 120 $^{\circ}\text{C}$) в узлах со средними и высокими нагрузками, при этом использование более дешевых кальциевых компонентов позволяет снизить стоимость готового продукта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yanshuang Wang Rheological and Tribological Properties of Lithium Grease and Polyurea Grease with Different Consistencies / Yanshuang Wang, Pu Zhang, Jianghai Lin, Xudong Gao // Coatings. – 2022. – № 12. – P. 1–15.
2. Shah, R. Magnesium-ion batteries for electric vehicles: Current trends and future perspectives / Shah, R., Mittal, V., Matsil, E., Rosenkranz, A. // Advances in Mechanical Engineering. – 2021. – № 13. – P. 1–9.
3. Mao, J. Study on Relationship between Rheological Properties and Microstructure for Lithium Complex Grease / Mao, J., Cheng, X., Zhang, S. // Lubr. Eng. – 2013. – № 38. – P. 79–83.
4. Yan J. Tribological performance and surface analysis of a borate calcium as additive in lithium and Polyurea greases / Yan J, Zeng H, Liu T // Tribology Transactions – 2016 – № 60 (4). – P. 621–628.
5. ГОСТ 5346-78. Смазки пластичные. Методы определения пенетрации пенетрометром с конусом. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1978. – 9 с.
6. ГОСТ 7142-74. Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1974. – 5 с.
7. ГОСТ 6793-74. Нефтепродукты. Методы определения температуры каплепадения. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1974. – 3 с.
8. ГОСТ 6707-76. Смазки пластичные. Методы определения свободных щелочей и свободных органических кислот. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1976. – 3 с.
9. ASTM D4049-16. Standard Test Method for Determining the Resistance of Lubricating Grease to Water Spray. – United States : ASTM Internationa, 2016. – 3 p.
10. ГОСТ 21150-87. Смазка Литол-24. Технические условия. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1987. – 5 с.
11. Жорник, В. И. Экологически безопасные смазочные материалы на основе смеси растительного и минерального масел / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, А. В. Запольский // Вестник Витебского Государственного Технического Университета. – 2022. – № 1 (42). – С 99–115.

REFERENCES

1. Yanshuang Wang Rheological and Tribological Properties of Lithium Grease and Polyurea Grease with Different Consistencies / Yanshuang Wang, Pu Zhang, Jianghai Lin, Xudong Gao // Coatings. – 2022. – № 12. – P. 1–15.
2. Shah, R. Magnesium-ion batteries for electric vehicles: Current trends and future perspectives / Shah, R., Mittal, V., Matsil, E., Rosenkranz, A. // Advances in Mechanical Engineering. – 2021. – № 13. – P. 1–9.
3. Mao, J. Study on Relationship between Rheological Properties and Microstructure for Lithium Complex Grease / Mao, J., Cheng, X., Zhang, S. // Lubr. Eng. – 2013. – № 38. – P. 79–83.
4. Yan J. Tribological performance and surface analysis of a borate calcium as additive in lithium and Polyurea greases / Yan J, Zeng H, Liu T // Tribology Transactions – 2016 – № 60 (4). – P. 621–628.
5. GOST 5346-78. Lubricants are plastic. Methods for determining penetration with a cone penetrometer. – Moscow : Interstate Standard, 1978. – 9 p.
6. GOST 7142-74. Lubricants are plastic. Methods for determining colloidal stability. – Moscow : Interstate Standard, 1974. – 5 p.
7. GOST 6793-74. Petroleum products. Methods for determining the drop-off temperature. – Moscow : Interstate Standard, 1974. – 3 p.
8. GOST 6707-76. Lubricants are plastic. Methods for the determination of free alkalis and free organic acids. – Moscow : Interstate Standard, 1976. – 3 p.
9. ASTM D4049-16. Standard Test Method for Determining the Resistance of Lubricating Grease to Water Spray. – United States : ASTM Internationa, 2016. – 3 p.
10. ГОСТ 21150-87. Litol-24 lubricant. Technical conditions. – Moscow : Interstate Standard, 1987. – 5 p.
11. Zhornik, V. I. Environmentally friendly lubricants based on mixture of vegetable and mineral oils / V. I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, A.V. Zapolsky // Bulletin of the Vitebsk State Technical University. – 2022. – № 1 (42). – P. 99–115.

E. A. Loseva¹, D. N. Nebykov¹, O. A. Krotikova²

**THE EFFECT OF THE RATIO OF LITHIUM AND CALCIUM 12-HYDROXYSTEARATE
ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS
OF A LUBRICANT WITH A MIXED LITHIUM-CALCIUM THICKENER**

¹ Volgograd State Technical University

² INTESMO LLC

Abstract. The effect of the ratio of calcium 12-hydroxystearate and lithium 12-hydroxystearate on the characteristics of greases based on a mixed lithium-calcium thickener was analyzed. It has been shown that with an increase in the content of calcium 12-hydroxystearate in relation to lithium 12-hydroxystearate, the drop point and colloidal stability decrease, penetration increases, but the moisture resistance of greases improves.

Keywords: greases, calcium 12-hydroxystearate, lithium 12-hydroxystearate