

УДК 665.7.038.64

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАГУЩАЮЩИХ СВОЙСТВ И РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАСЕЛ ОТ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРОВ ВЯЗКОСТИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ

© 2025 г. А. С. Лядов*, А. А. Кочубеев, А. Е. Анисимов, С. О. Ильин,
Г. О. Карпов, В. А. Жигарев, О. П. Паренаго

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

**E-mail: lyadov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 11 апреля 2025 г.

После доработки 06 июня 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

Проведено комплексное исследование модифицирующего действия сополимеров бутадиена и стирола с варьируемыми параметрами молекулярной массы ($M_w = 100\text{--}520$ кДа) и содержания стирольных звеньев на вязкостные и реологические свойства базовых масел различной природы. Все исследуемые сополимеры проявляют выраженную загущающую способность; при этом эффективность загущения напрямую коррелирует с молекулярной массой присадки. Максимальный прирост кинематической вязкости при введении присадок наблюдается для минеральных масел, а увеличение индекса вязкости более выражено в случае синтетических масел IV и V групп. Показано, что оптимальная концентрация присадок такого типа ограничена значениями в 2–3 мас.% вне зависимости от типа масла и природы присадки, тогда как использование модификаторов в большей концентрации приводит к резкому росту температуры застывания (более чем в 2 раза) и ухудшению низкотемпературной текучести. Изучение реологического поведения полиальфаолефинового масла, модифицированного присадками, показало, что повышение вязкости без структурообразования происходит при малом содержании макромолекул модификатора. Структурирование масла с появлением предела текучести и низкочастотным упругим откликом наблюдается при высоком содержании присадки. Полученные результаты могут быть использованы для создания композиций масел с заданными реологическими характеристиками для различных климатических зон и условий эксплуатации.

Ключевые слова: смазочное материаловедение, модификаторы вязкости, сополимеры стирола с бутадиеном, вязкость, индекс вязкости, реологические свойства масел

DOI: 10.31857/S0028242125030072, **EDN:** LDKWLX

Вязкостные присадки (модификаторы вязкости) представляют собой химические компоненты моторных и трансмиссионных масел, регулирующие значения вязкости в зависимости от температуры. Их введение в состав масел позволяет сохранять оптимальную текучесть как при низких, так и при высоких температурах, т.е. они способствуют повышению индекса вязкости смазочного материала, обеспечивая тем самым надежную защиту двигателя [1]. Модификаторы вязкости работают за счет изменения конформации (про-

странственной структуры) полимерных макромолекул в зависимости от температуры [2, 3].

В настоящее время применяют несколько типов модификаторов вязкости, имеющих различную химическую природу:

— полиметакрилаты (РМА) — обладают хорошей работоспособностью при низких температурах и используются для получения как моторных, так и трансмиссионных масел [4];

— сополимеры олефинов (ОСР) — проявляют хорошую устойчивость к механическому разрушению и являются самым распространенным модификатором благодаря своей низкой стоимости [5];

— гидрированные стирол-диеновые сополимеры (SDC, стирол-бутадиен и др.) отличаются высокой термостабильностью и механической прочностью, что позволяет рекомендовать их для масел, используемых в высоконагруженных двигателях [6];

— гидрогенизированные радиальные (звездообразные) полиизопрены (HRPI) нашли применение в трансмиссионных маслах [7].

Современные модификаторы трения оценивают по следующим параметрам [8]:

1) эффективность загущения, определяемая количеством полимера, необходимого для достижения требуемой вязкости при заданной температуре;

2) зависимость изменения вязкости от температуры, которую обычно оценивают по величине индекса вязкости;

3) устойчивость к сдвигу, связанная с потерей вязкости при высоких скоростях сдвига. Все эти показатели зависят как от природы базового масла, так и от особенности модификатора вязкости (состав, молекулярная масса, концентрация и др.).

В последнее время для создания высококачественных моторных масел широкое распространение получили модификаторы вязкости на основе стирол-диеновых сополимеров, состоящих из чередующихся звеньев стирола и диена (обычно бутадиена или изопрена), что придает им уникальные характеристики [9]. Ключевые свойства SDC-модификаторов — их термическая и механическая стабильность, лучшая загущающая способность при высоких температурах по сравнению с другими типами присадок, а также способность улучшать текучесть масел при низких температурах, что особенно важно для арктических условий эксплуатации и экономии топлива зимой [10]. Такие присадки характеризуются низкими значениями образования шлама и отложений при высоких температурах, полностью совместимы с синтетическими, полусин-

тетическими и минеральными маслами, а также с другими присадками (моющими, диспергирующими, противоизносными).

SDC-модификаторы относятся к премиальным вязкостным присадкам и используются при создании композиций высокопроизводительных масел для турбированных и тяжело нагруженных дизельных двигателей, энергосберегающих маловязких масел (0W-16, 5W-20), а также смазочных композиций, для которых важна устойчивость к сдвигу, например трансмиссионных.

Цель данной работы — исследование зависимости вязкостных и низкотемпературных реологических свойств масел различных групп от природы модификатора вязкости на основе сополимера бутадиена со стиролом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы три коммерчески доступных сополимера бутадиена со стиролом, обозначенные в работе как П1, П2, П3, различающиеся между собой молекулярной массой и содержанием стирольных звеньев (табл. 1). Образцы П1 и П3 исследовали без какой-либо дополнительной обработки, а образец П2 был подвергнут предварительному гидрированию по следующей методике: в вialу объемом 4 мл, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали сополимер бутадиена со стиролом (0,167 г) и растворяли в 2,1 мл абсолютного толуола в течение 1 ч при перемешивании. В отдельную вialу объемом 4 мл помещали очищенные $\text{Ni}(\text{EtHex})_2$ (0,013 г) и $\text{Fe}(\text{EtHex})_3$ (0,034 г). Смесь растворяли в абсолютном толуоле (2,0 мл). После полного растворения полимера активировали катализатор с помощью 1 М раствора триизобутилалюминия в абсолютном *n*-гексане (0,126 г), после чего каталитическую смесь (0,88 мл) добавляли к раствору сополимера и переносили в автоклав в токе аргона. Дегазировали смесь водородом, устанавливали давление 12 атм и нагревали до 70°C. Выдерживали реакционную смесь в течение 1 ч, после чего проводили процесс гидрирования в течение 2 ч при 90°C. Продукт выделяли осаждением реакционной смеси в метиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы.

¹H-ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD, Германия (400 МГц) при частоте 400,1 МГц. Химические

сдвиги сигналов определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 (7,24 м.д.).

Анализ молекулярных масс полимеров проводили с помощью гель-проникающей хроматографии на приборе Agilent 1280 Infinity II, США (колонка Agilent PLgel MiniMIX-B, $4,6 \times 250$ мм, 10 мкм) с дифференциальным рефрактометром (1260 GPS/SEC MDS RI Detector, США), элюент тетрагидрофуран (99%, AppliChem GmbH, Испания), скорость потока 0,3 мл/мин). Молекулярные массы рассчитывали по методике в соответствии с ГОСТ 33418-2015 относительно стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler TOLEDO, Швейцария) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ (ТГА) производили с помощью прибора PerkinElmer TGA (США) при скорости повышения температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) в режиме регистрации пропускаемого излучения (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α -излучение. Сканирование дифракционной картины проводили с шагом $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с.

Исследуемые сополимеры вводили в минеральные и синтетические масла следующих марок: АУ, И-20, ПАОМ-4 и ДОСт в количестве 0,45–1,00 мас.%. Измерение кинематической вязкости при 40 и 100°C , а также расчет индекс вязкости образцов масел проводили в соответствии с ГОСТ 33 «Нефтепродукты. Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости» с использованием стеклянного вискозиметра ВПЖ-2.

Исследование реологических свойств при -20°C проводили на ротационном реометре Discovery HR-2 (TA Instruments, США) с использованием рабочего узла конус–плоскость с диаметром конуса 40 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 2° . Измерение частотных зависимостей модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') выполняли при постоянной ампли-

туде деформации 1% и варьировании угловой частоты (ω) от 0,628 до 628 рад/с. Зависимости вязкости (η) от напряжения сдвига (σ) получали путем ступенчатого повышения скорости сдвига от 0,001 до 1000 с^{-1} . Относительная погрешность при оценке реологических характеристик не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства сополимеров бутадиена со стиролом

Для используемых в работе сополимеров бутадиена со стиролом были оценены молекулярно-массовые характеристики и исследованы некоторые физико-химические свойства (табл. 1). Так как гидрирование образца П2 проводили с использованием триизобутилалюминия, то было измерено остаточное содержание катализатора гидрирования. Установлено, что содержание остатков металлов в образце после гидрирования находится в пределах допустимых значений. Присадки различались как по молекулярной массе, которая варьировалась от 100 до 520 кДа, так и по содержанию стирольных звеньев (от 4 до 31%).

Эффективность гидрирования сополимера определяли методом ^1H -ЯМР-спектроскопии (рис. 1). В результате гидрирования интегральные интенсивности сигналов двойных связей в области 4,5–5,5 м.д. в спектре образца П2 после гидрирования (рис. 1а) оказались существенно ниже по сравнению с исходным образцом (рис. 1б), что свидетельствует об эффективном протекании процесса гидрирования. Также исходный образец П2 содержал в своем составе наибольшее количество стирольных звеньев.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), сополимеры при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии. Для образцов сополимеров, характеризующихся более высоким содержанием звеньев стирола, температуры стеклования, определенные методом ДСК, оказались значительно выше, что свидетельствует о затруднении сегментальной подвижности макромолекул полимеров при введении фенильных заместителей в боковые цепи. Это связано, с одной стороны, с влиянием объемных заместителей, препятствующих подвижности основных цепей; с другой стороны — подобный эффект

Таблица 1. Свойства сополимеров бутадиена со стиролом

Образец	M _w , кДа	Полидисперсный индекс, PDI	Содержание стирольных звеньев, %	Температура стеклования, °С	ТГА, °С (потеря 3% от исходной массы)	Элементный анализ, ppm	РФА	
							межплоскостное расстояние, d, мм	угол дифракции, 2θ°
П1	100	1,1	16	−58	333	н/а	4,7243	18,767
П2 до гидрирования	220	1,1	35	−21	371	н/а	7,1069	12,441
							4,6244	19,177
							3,4364	25,906
П2 после гидрирования	215	1,2	31	−20	401	Al (17, 18); Fe, Li, Ni (≤ПО) 0,0001 (Fe) 0,00006 (Li) 0,0004 (Ni)	6,8670	12,881
							4,5661	19,424
П3	520	1,2	4	−58	398	н/а	5,6966	15,542
	55	1,2					4,7585	18,632
							4,1092	21,608

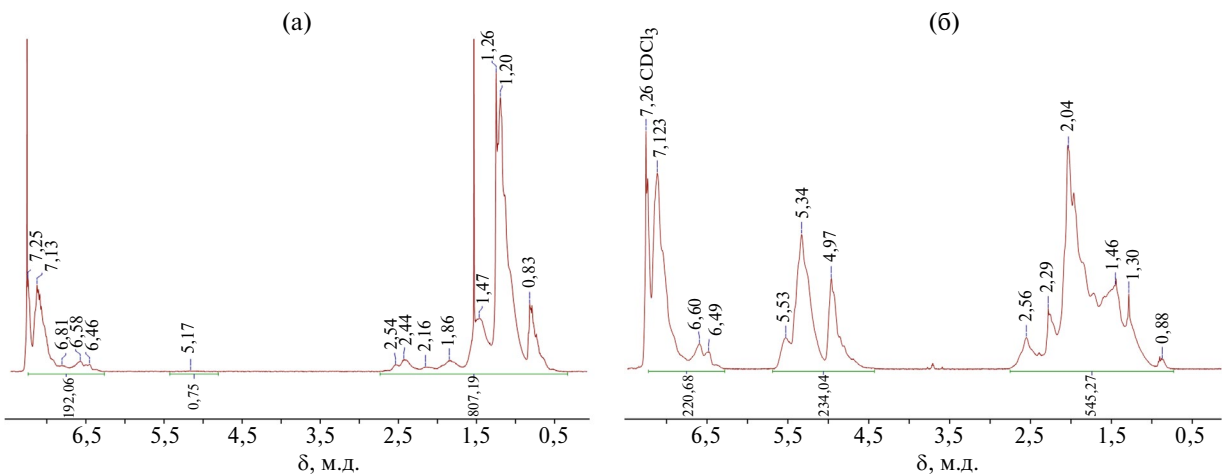


Рис. 1. ¹H-ЯМР-спектры сополимера П2: (а) — до гидрирования и (б) — после гидрирования.

может быть связан с π-π-стэкингом фенильных заместителей. Частичная конъюгация π-систем боковых заместителей приводит к заметному увеличению жесткости полимерных цепей и росту температур стеклования [11].

Рентгенограммы всех сополимеров характеризуются наличием широких пиков, что свидетельствует об аморфной структуре продуктов полимеризации. В ряду исследованных полимеров

выражено влияние содержания звеньев стирола на параметры упаковки макромолекул. Характерные межцепные расстояния, рассчитанные с использованием формулы Брэгга–Вульфа относительно значений углов дифракции для максимумов рентгенограмм, оказались заметно больше для сополимеров с более высоким содержанием звеньев стирола. Таким образом, увеличение доли звеньев стирола в сополимере приводит к формированию более рыхлой упаковки макромолекул.

Исследование образцов сополимеров с использованием термогравиметрического анализа показало, что увеличение доли звеньев стирола в составе сополимера закономерно приводит к увеличению термической стабильности. В паре сополимеров П2 до и после гидрирования более высокой термической стабильностью обладает гидрированный образец, в то время как сополимер, содержащий двойные связи в структуре основной цепи, более подвержен окислительной деструкции [12].

Изменение вязкостных свойств масел при введении в них сополимеров бутадиена со стиролом

Введение присадок приводит во всех случаях к увеличению вязкости масел; при этом величина изменения вязкости определяется как природой масла, так и температурой, при которой производили измерения (табл. 2). Изменение вязкости при введении присадок наиболее выражено в случае минеральных масел АУ и И-20. Вязкость минеральных масел при 40°C увеличивается в 2–2,5 раза при концентрации присадки 1 мас.%; при этом зависимость от молекулярной массы присадки выражена слабо (рис. 2а). Значение молекулярной массы присадки становится значимым при повышенных температурах (рис. 2б). В частности, вязкость минеральных масел, содержащих присадку П3, примерно на 80% больше, чем масел с присадкой П1. Введение присадок в масло ПАОМ-4 примерно на одинаковом уровне увеличивает вязкость масел как при 40°C, так и при 100°C. С увеличением молекулярной массы присадки наблюдается закономерный рост вязкости, который более выражен при высоких температурах. В случае сложноэфирного масла (ДОСт) присадки П1 и П2 на одинаковом уровне увеличивают вязкость при разных температурах; в случае присадки П1 прирост вязкости составляет порядка 30%, а присадки П2 – около 80%. Присадка П3 при введении в ДОСт при 40°C дает прирост вязкости 30%, в то время как при 100°C – более 80%.

При сравнении вязкостных присадок важно анализировать не только изменение вязкостей при разных температурах, но и их влияние на индекс вязкости, показывающий, насколько сильно меняется вязкость масла при изменении температуры, и чем выше его значение, тем реологически стабильнее масло ведет себя при нагреве и охлаждении.

Введение присадок П1 и П2 в минеральные масла привело к уменьшению индекса вязкости, а вот использование наиболее высокомолекулярной присадки П3 позволило его увеличить более чем в 1,5 раза. Наибольшее увеличение индекса вязкости наблюдается при введении присадки с более высокой молекулярной массой (П3) в синтетические масла, даже несмотря на то, что исходные значения индекса были высокими. В случае масла ПАОМ-4 индекс вязкости при введении присадки П2 меняется от 127 для чистого масла до 203. Для масла ДОСт введение присадки П3 позволило увеличить индекс вязкости в 2,3 раза (со 170 до 388).

Содержание исследуемых присадок в количестве 1 мас.% в маслах различной природы не оказывает значимого влияния на изменение температуры застывания, которая в некоторых случаях увеличивается на несколько градусов (2–5°C) (табл. 2).

Зависимость вязкостных свойств масел от концентрации присадок была изучена на примере синтетического масла ПАОМ-4 (табл. 3). Увеличение концентрации присадок во всех случаях приводит к росту вязкости при исследуемых температурах. Обращает на себя внимание то, что в диапазоне концентраций 0,45–2,00 мас.% наблюдается плавное увеличение вязкости, а при содержании присадки выше 2 мас.% происходит ее резкий рост более чем в 5 раз. Такое сильное увеличение вязкости отражается и на температуре застывания, которая также резко возрастает; аналогичным образом изменяется и кажущаяся динамическая вязкость при отрицательной температуре.

Реологические свойства масел, содержащих вязкостные присадки на основе сополимеров бутадиена со стиролом при низких температурах

Минеральные масла АУ и И-20 при –20°C не обладают текучестью при напряжениях сдвига меньше 110–160 Па (рис. 3а и 3б). Вязкопластичность этих масел указывает на их частичную кристаллизацию и образование структурной сетки из частиц кристаллической фазы, подобно тому, как происходит частичная кристаллизация парафиновой фазы легких нефтей при охлаждении с потерей их текучести [13]. Напряжения сдвига, превышающие предел текучести, разрушают структурную сетку, приводя к текучести масел

Таблица 2. Физико-химические свойства различных по природе масел при введении в их состав загущающей присадки (концентрация присадки 1 мас.%)

Показатели	АУ				И-20				ПАОМ-4				ДОСТ			
	Чистое масло	масло + П1	масло + П2	масло + П3	Чистое масло	масло + П1	масло + П2	масло + П3	Чистое масло	масло + П1	масло + П2	масло + П3	Чистое масло	масло + П1	масло + П2	масло + П3
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	37,71	85,08	92,48	93,88	29,27	71,81	79,2	78,70	17,75	32,19	27,95	40,0	11,63	15,66	22,26	15,76
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	5,86	9,52	10,53	13,84	5,31	8,73	9,33	12,57	4,02	5,77	6,57	8,43	3,32	4,42	5,82	5,91
Индекс вязкости	95	87	96	150	115	92	104	159	127	122	203	194	170	216	227	388
Температура застывания, °C	-21	-20	-24	-20	-17	-15	-18	-15	-71	-73	-73	-73	-68	-77	-73	-78
Вязкость кажущаяся динамическая при -20°C и скорости сдвига 10 с ⁻¹ , Па·с (MRV)	12,5	43,5	37,0	47,9	17,8	25,2	15,3	18,1	0,404	0,738	0,725	1,168	0,226	0,357	0,500	0,268

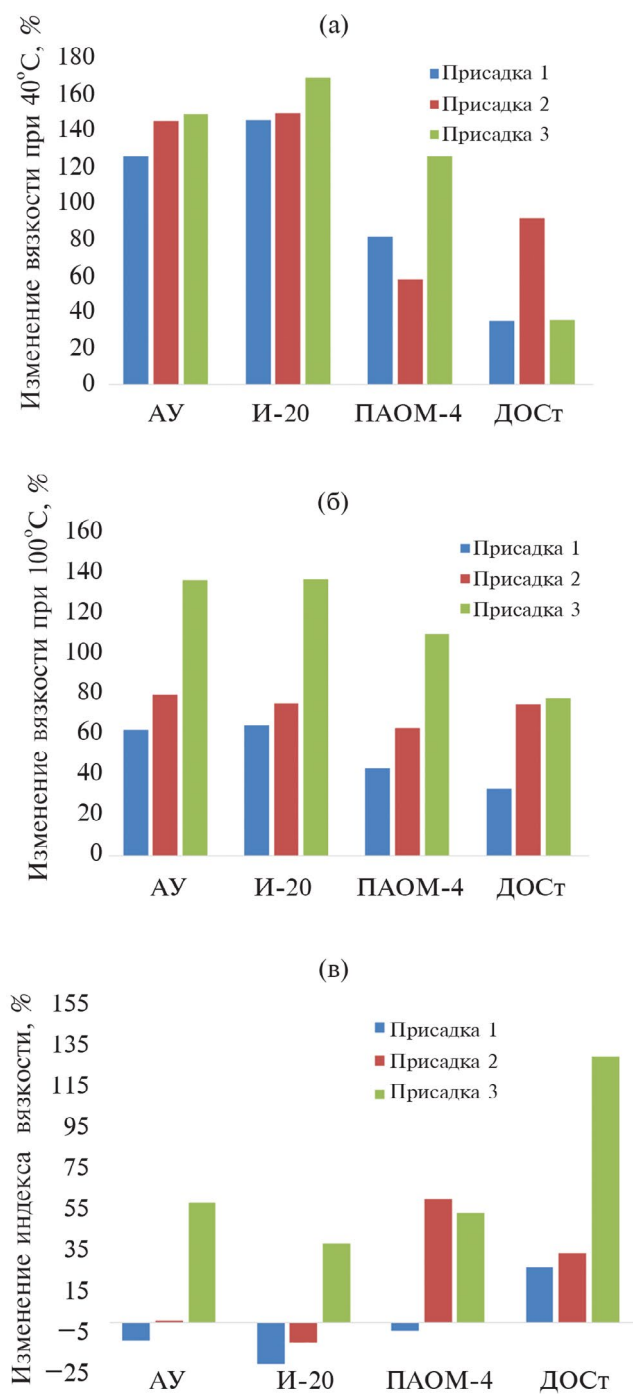
**Рис. 2.** Зависимость вязкостных характеристик масел различных групп (АУ, И-20, ПАОМ-4, ДОСТ) от природы присадки (концентрация присадки 1 мас.%)

Таблица 3. Зависимость вязкостных свойств масел от концентрации присадок на примере синтетического масла ПАОМ-4

Показатели	Образец	Содержание присадки в масле ПАОМ-4, мас.%				
		чистое масло	0,45	1,00	2,00	4,00
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	ПАОМ-4 + П1	17,75	22,69	32,19	45,44	—
	ПАОМ-4 + П2		21,55	27,95	52,46	246,09
	ПАОМ-4 + П3		25,48	40,00	87,98	330,39
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	ПАОМ-4 + П1	4,02	5,12	5,77	9,01	—
	ПАОМ-4 + П2		5,01	6,57	13,14	73,01
	ПАОМ-4 + П3		5,56	8,43	16,60	53,28
Индекс вязкости	ПАОМ-4 + П1	127	164	122	184	—
	ПАОМ-4 + П2		170	203	260	350
	ПАОМ-4 + П3		166	194	205	228
Температура застывания, °C	ПАОМ-4 + П1	-71	-74	-73	-53	—
	ПАОМ-4 + П2		-72	-73	-44	-28
	ПАОМ-4 + П3		-75	-73	-45	-25
Вязкость кажущаяся динамическая при температуре -20°C и скорости сдвига 10 с ⁻¹ , Па·с (MRV)	ПАОМ-4 + П1	0,404	0,507	0,738	1,274	—
	ПАОМ-4 + П2		0,538	0,725	1,137	2,900
	ПАОМ-4 + П3		0,779	1,168	37,71	81,500

с умеренно высокой вязкостью. При этом повышение напряжения сдвига способствует снижению вязкости вследствие деагломерации кристаллов и их ориентации в потоке. В случае масла АУ добавление вязкостных присадок приводит к росту как предела текучести, так и эффективной вязкости, указывая на усиление агломерации кристаллов, вероятно, через макромолекулярные цепи, адсорбирующиеся на поверхности кристаллов и связывающие их между собой. Схожий эффект усиления структурообразования наблюдается при добавлении малых количеств макромолекул в разбавленные дисперсии микро- и наночастиц [15].

Введение полимерных присадок в промышленное масло И-20 приводит к росту эффективной вязкости только в случае присадки П1 (рис. 3б), имеющей наименьшую молекулярную массу, т.е. большее число макромолекул при той же их концентрации. Более высокомолекулярные присадки П2 и П3 не изменяют существенно образом вязкость, т.е. не способствуют и не препятствуют агломерации кристалличес-

кой фазы масла, как, например, происходило бы в присутствии полиэтиленвинилацетата [16].

Масла ПАОМ-4 и ДОСт не кристаллизуются при минус 20°C, демонстрируя ньютоновское поведение (рис. 3в и 3г). При этом добавление полимерных присадок во всех случаях повышает вязкость, но не одинаковым образом. В случае сложноэфирного масла рост вязкости происходит сильнее при введении присадки П2, содержащей большее число стирольных звеньев. Возможно, стирольные звенья способствуют большему разворачиванию макромолекул и, как результат, их более высокой вязкости в растворе. Однако это маловероятно, так как можно ожидать, что термодинамическое взаимодействие ДОСт со стирольными звеньями хуже, чем с бутадиеновыми, из-за большей близости параметров растворимости ДОСт (17,5 МПа^{0,5}) и полибутадиена (18,0 МПа^{0,5}), чем ДОСт и полистирола (21,7 МПа^{0,5} [15]). Иными словами, возможна ассоциация макромолекул через стирольные звенья из-за их плохого взаимодействия с молекулами сложного эфира, способствующая их большей вязкости в растворе.

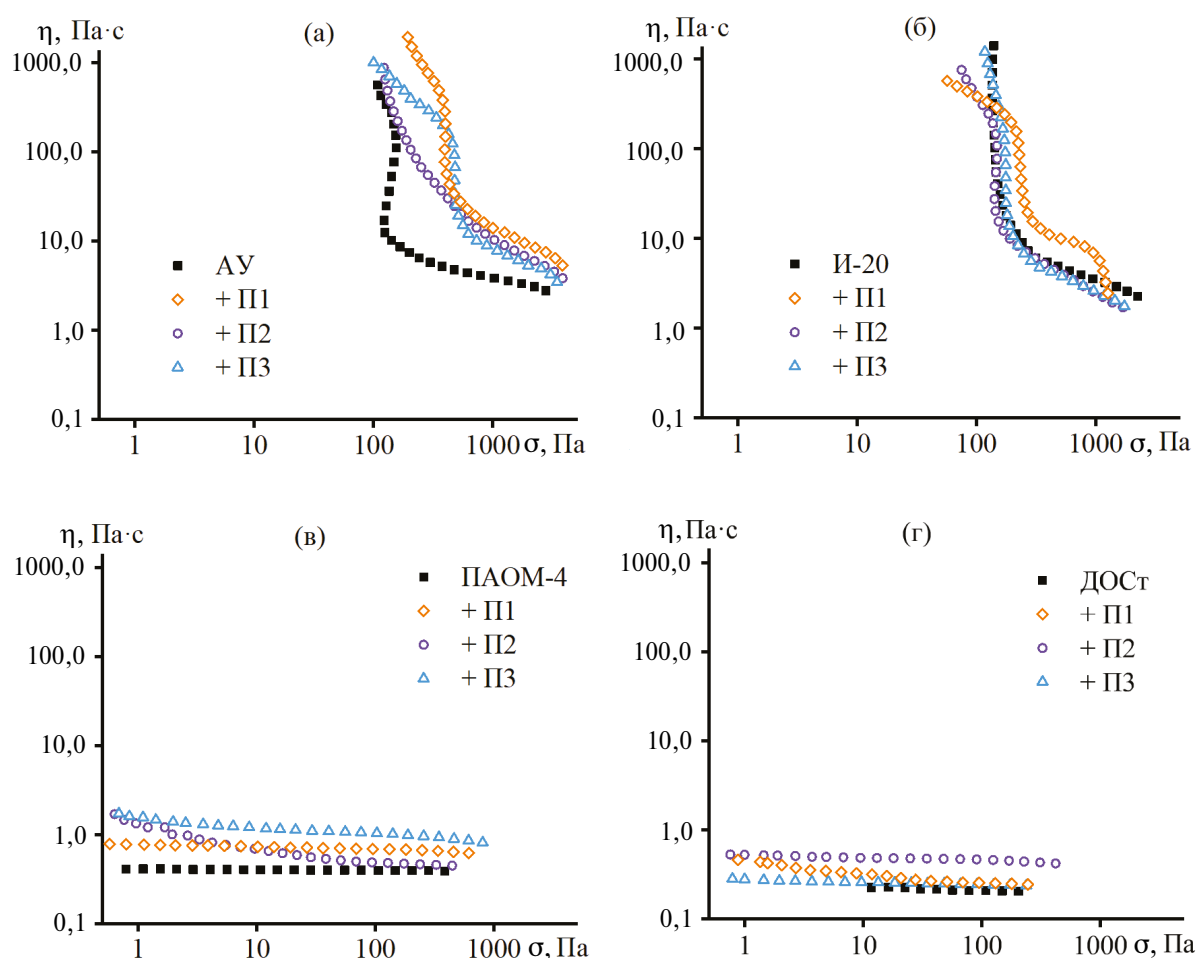


Рис. 3. Зависимости вязкости от напряжения сдвига при -20°C для АУ (а), И-20 (б), ПАОМ-4 (в) и ДОСТ (г), содержащих 1% высокомолекулярной присадки.

В случае полиальфаолефинового масла более сильный загущающий эффект оказывает присадка П3, имеющая наиболее высокую молекулярную массу, что и можно было бы ожидать, так как вязкость полимерного раствора возрастает с повышением средней молекулярной массы макромолекул. В то же время высокое содержание стирольных звеньев в П2 приводит к неньютоновскому поведению раствора данной присадки в ПАОМ-4, что также может быть связано с ассоциацией макромолекул и разрушением ассоциатов при росте напряжения сдвига.

В случае присадки П1 рост ее содержания в ПАОМ-4 монотонно повышает вязкость образующегося раствора (рис. 4а). При этом неньютоновское поведение выражено слабо и может быть связано с распутыванием макромолекул,

ориентацией их цепей в потоке и, как следствие, снижением плотности макромолекулярных зацеплений по мере роста напряжения сдвига, как и для обычного концентрированного раствора полимера [14]. Отсутствие структурообразования подтверждается также зависимостями модулей накопления и потерь от угловой частоты, близкими к характерным для максвелловской вязкоупругой жидкости: $G' \sim \omega^{1,4}$ и $G'' \sim \omega^{1,0}$ (рис. 4б). В данном случае более слабая зависимость модуля накопления от угловой частоты, в отличие от максвелловской зависимости $G' \sim \omega^{2,0}$, может быть обусловлена наличием у них двух времен релаксации вследствие блочного строения.

Ситуация принципиально отличается в случае присадки П2, содержащей наибольшее число звеньев стирола (рис. 5а). Низкое содержание П2

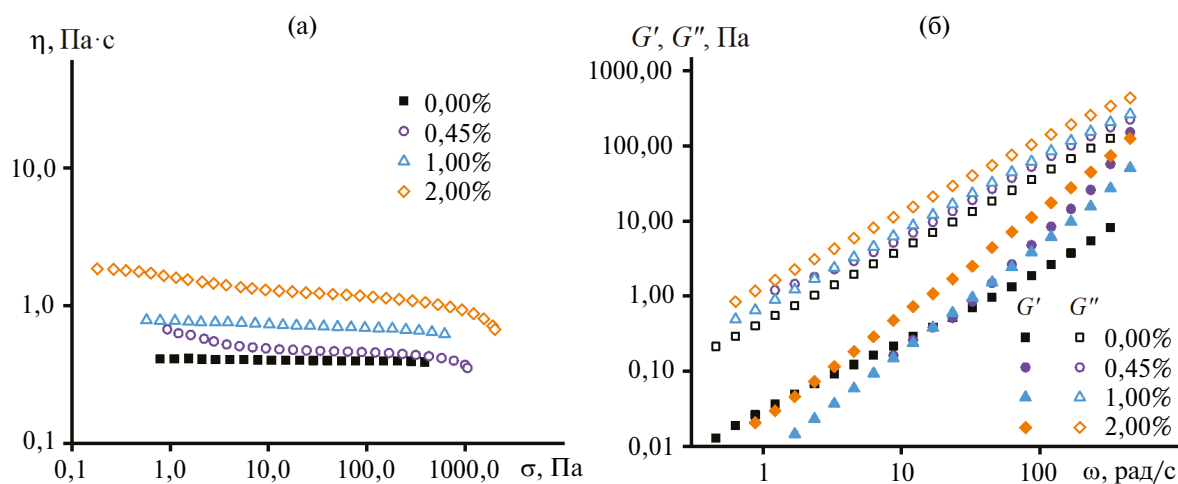


Рис. 4. Зависимости вязкости от напряжения сдвига (а) и модулей накопления и потерь от угловой частоты (б) при -20°C для ПАОМ-4, содержащего разную концентрацию П1.

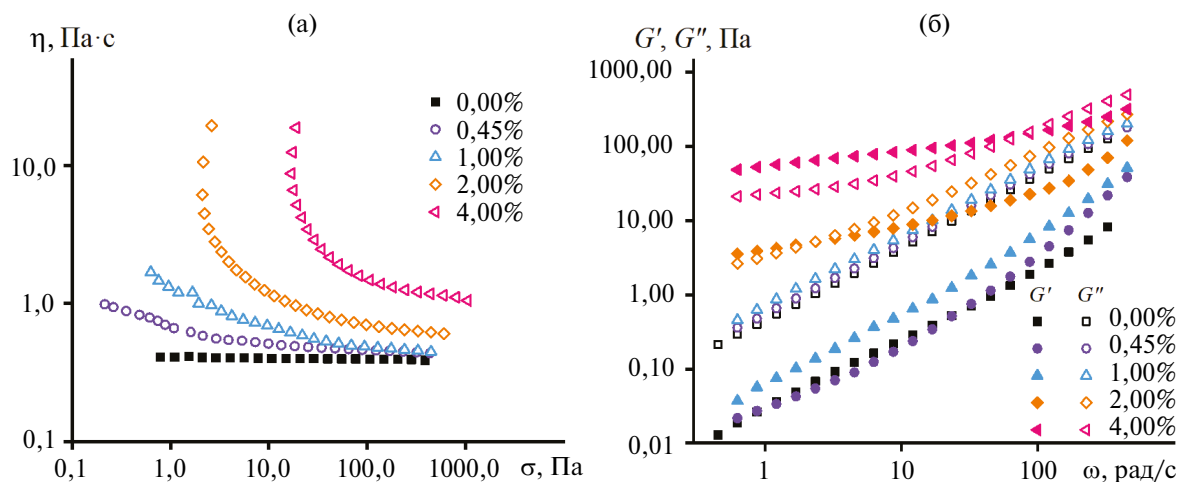


Рис. 5. Зависимости вязкости от напряжения сдвига (а) и модулей накопления и потерь от угловой частоты (б) при -20°C для ПАОМ-4, содержащего разную концентрацию П2.

приводит к неньютоновскому поведению, которое усиливается по мере роста содержания макромолекул с переходом к вязкопластичности при их концентрации 2%. Такое поведение указывает на ассоциацию макромолекул с образованием пространственной структурной сетки при их высоком содержании. При этом предел текучести, равный 2,1 и 17 Па при содержании П2 2 и 4% соответственно, отвечает прочности структурной сетки ассоциатов. Более высокие сдвиговые напряжения разрушают ассоциаты, приводя к резкому падению вязкости. Наличие структурной сетки в концентрированных растворах подтверждается частотными зависимостями динамических модулей (рис. 5б). При содержании П2

0,45–1% растворы демонстрируют жидкоподобное поведение ($G'' > G'$), тогда как 2–4% присадки приводят к их упругому отклику при низких угловых частотах, когда $G' > G''$. Твердоподобное поведение появляется благодаря пространственной сетке ассоциатов, тогда как повышение угловой частоты приводит к росту динамических модулей и преобладанию потерь над упругостью вследствие доминирования динамики переплетенных макромолекулярных цепей в определении общей вязкоупругости системы. Иными словами, высокие частоты деформации повышают вклад в вязкоупругость физических зацеплений, маскируя на их фоне слабые супрамолекулярные взаимодействия ассоциирующихся макромолекул.

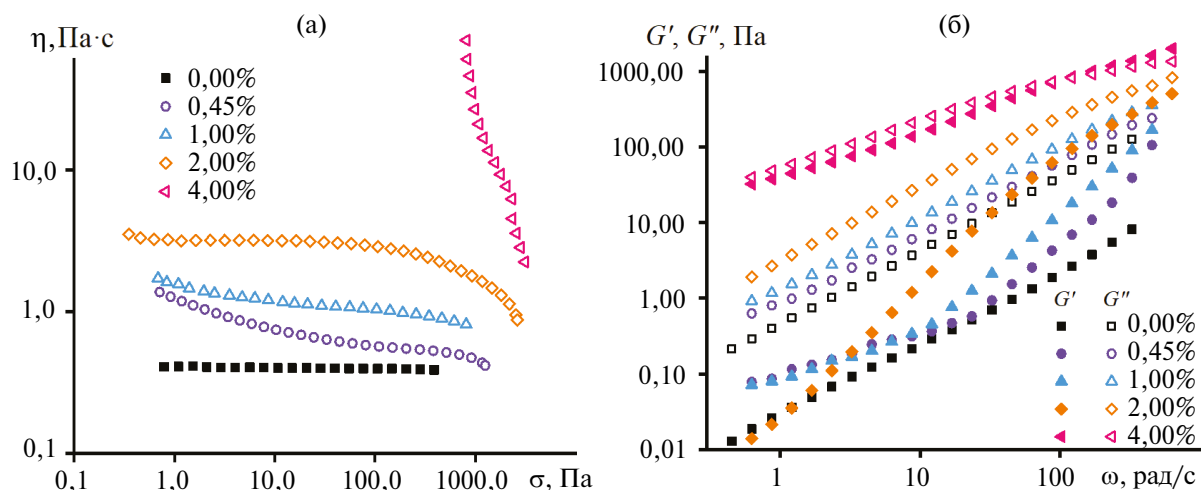


Рис. 6. Зависимости вязкости от напряжения сдвига (а) и модулей накопления и потерь от угловой частоты (б) при -20°C для ПАОМ-4, содержащего разную концентрацию ПЗ.

Наиболее высокомолекулярная присадка ПЗ оказывает качественно схожее действие на реологию ПАОМ-4: содержание ПЗ от 0,45 до 2% повышает вязкость без заметной ассоциации макромолекул (рис. 6), тогда как введение 4 мас.% присадки приводит к вязкопластичности и упругому отклику масла при низких угловых частотах. Таким образом, все полимерные присадки действуют на реологию ПАОМ-4 при низкой температуре качественно схоже: повышение вязкости без структурообразования при малом содержании макромолекул и структурирование масла с появлением предела текучести и низкочастотным упругим откликом при высоком содержании присадки. При этом структурирование происходит вследствие ассоциации макромолекул. Следует отметить, что в случае концентрированных систем не удалось получить раствор, содержащий 4% ПЗ. Иными словами, структурирование данного полимера может протекать наиболее сильно, приводя в итоге к его нерастворимости при данном содержании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была изучена зависимость вязкостных свойств смазочных композиций от введения в состав минеральных и синтетических масел сополимеров бутадиена со стиролом различной молекулярной массы и содержания стирольных звеньев. Все исследуемые присадки проявили способность к увеличению вязкости масел. Показано, что увеличение мо-

лекулярной массы присадок приводит к увеличению вязкости во всем исследуемом интервале температур, а также способствует росту индекса вязкости масел, позволяя им лучше адаптироваться к перепадам температур, обеспечивая тем самым легкий холодный пуск и стабильную защиту при нагреве. Введение присадок в концентрациях, превышающих 2–3 мас.%, приводит не только к увеличению индекса вязкости, но и к значительному повышению температуры застывания масла, что может значительно ограничивать область применения таких смазочных композиций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и О.П. Паренаго являются членами редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», другие авторы не имеют сведений, требующих раскрытия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Кочубеев Александр Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5760-8453>

Анисимов Алексей Евгеньевич, студент, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-2084-1036>

Ильин Сергей Олегович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-8845>

Карпов Глеб Олегович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>

Жигарев Всеволод Александрович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7480-7494>

Паренаго Олег Павлович, д.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4869-4035>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stambaugh R., Kinker B.* Viscosity Index Improvers and Thickeners. In: *Chemistry and Technology of Lubricants*, Eds. R. Mortier, M. Fox, S. Orszulik. Springer, Dordrecht, 2010. https://doi.org/10.1023/b105569_5
2. *Müller H.G.* Mechanism of action of viscosity index improvers // *Tribology Intern.* 1978. V. 11, I. 3. P. 189–192. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(78\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0301-679X(78)90006-3)
3. *Covitch M., Trickett K.* How polymers behave as viscosity index improvers in lubricating oils // *Advances in Chem. Engineering and Science*. 2015. V. 5, № 2. P. 134–151. <https://doi.org/10.4236/aces.2015.52015>
4. *Liao W., Ju C., Zhao Q., Lou W., Wang X., Zhang S.* Synthesis and properties study of a multifunctional polymethacrylate viscosity index improver // *ACS Applied Engineering Materials*. 2025. V. 3, № 1. P. 108–117. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.4c00624>
5. *Marsden K.* Literature review of OCP viscosity modifiers // *Lubrication Science*. 1989. V. 1, I. 3. P. 265–280. <https://doi.org/10.1002/lis.3010010304>
6. *Петрухина Н.Н., Цветков О.Н., Максимов А.Л.* Гидрированные сополимеры стирола и диенов как загущающие присадки к смазочным маслам (обзор) // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92, № 9. С. 1091–1103. <https://doi.org/10.1134/S0044461819090019>
[*Petrukhina N.N., Tsvetkov O.N., Maksimov A.L.* Hydrogenated styrene–diene copolymers as thickening additives to lubricating oils // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. P. 1179–1189. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090015>]
7. *Huang H.-M., Liu I.-C., Tsiang R.* Studies of hydrodynamic properties for characterizing star-shaped poly(ethylene-co-propylene) // *Polymer*. 2005. V. 46, I. 3. P. 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.102>
8. *Martini A., Ramasamy U.S., Len M.* Review of viscosity modifier lubricant additives // *Tribol. Lett.* 2018. V. 66. ID 58. <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1007-0>
9. *Ver Strate G., Struglinski M.J.* Polymers as lubricating-oil viscosity modifiers. In: *Polymers as Rheology Modifiers*. Eds. D.N. Schulz, J.E. Glass. Am. Chem. Soc. Washington, 1991.
10. *Carfora R., Notari M., Assanelli G., Caramia S., Nitti A., Pasini D.* Thermoresponsive polymers as viscosity modifiers: innovative nanoarchitectures as lubricant additives // *ChemPlusChem*. 2025. V. 90. e202400611. <https://doi.org/10.1002/cplu.202400611>
11. *González Cortes P., Araya-Hermosilla R., Wrighton-Araneda K., Cortés-Arriagada D., Picchioni F., Yan F., Rudolf P., Bose R.K., Quero F.* Effect of intermolecular interactions on the glass transition temperature of chemically modified alternating polyketones // *Mater. Today Chem.* 2023. V. 34. ID 101771. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101771>
12. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения // *Успехи химии*. 1968. Т. 37, № 11. С. 2024–2069.
[*Korshak V.V., Vinogradova S.V.* Dependence of thermal stability of polymers on their chemical structure // *Russ. Chem. Rev.* 1968. V. 37. P. 885–906. <https://doi.org/10.1070/rc1968v037n11abeh001712>]
13. *Yadykova A.Y., Ilyin S.O.* Compatibility and rheology of bio-oil blends with light and heavy crude oils // *Fuel*. 2022. V. 314. ID 122761. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122761>
14. *Ilyin S.O.* Structural rheology in the development and study of complex polymer materials // *Polymers*. 2024. V. 16, I. 17. ID 2458. <https://doi.org/10.3390/polym16172458>
15. *Карпов Г.О., Моронцев А.А., Ильин С.О., Султанова М.У., Самойлов В.О., Бермешев М.В.* Синтез сополимеров этилена с винилацетатом путем радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи // *Журнал прикладной химии*. 2023. Т. 96, № 1. С. 60–68.
[*Karpov G.O., Morontsev A.A., Ilyin S.O., Sultanova M.U., Samoilov V.O., Bermeshev M.V.* Synthesis of ethylene–vinyl acetate copolymers by reversible addition–fragmentation chain-transfer radical polymerization // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2023. V. 96. P. 50–58. <https://doi.org/10.1134/S1070427223010081>]
16. *Hansen C.M.* Hansen solubility parameters: a user's handbook. Boca Raton: CRC Press, 2007. 519 p. ISBN 0-8493-7248-8