

2-EHA/VAC 共聚物高效润滑油 抗泡剂的合成与性能研究

吴玉, 李少萍, 常俊辉

(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:以丙烯酸异辛酯(2-EHA)、乙酸乙烯酯(VAC)为单体, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 通过向甲苯溶剂中滴加混合单体合成了聚合物非硅抗泡剂。单因素考察实验表明, 当 $n(2\text{-EHA}):n(\text{VAC})=0.52:0.48$, 引发剂质量为单体质量的 0.2%, 反应温度为 80°C , 反应时间为 6 h 时, 合成共聚物抗泡剂对润滑油抗泡效果最好。凝胶渗透色谱法(GPC)测定共聚物相对分子质量发现, 数均相对分子质量在 $4.5 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^4$ 之间时, 抗泡剂的性能最好。抗泡剂的抗泡性能对比实验结果表明, 合成的非硅抗泡剂比氟改性聚硅氧烷和硅油抗泡剂有更好的抗泡稳定性。

关键词:非硅抗泡剂; 润滑油; 泡沫; 相对分子质量; 稳定性; 丙烯酸异辛酯; 乙酸乙烯酯

中图分类号: TE624.82

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0092-04

Synthesis and performance of 2-EHA/VAC copolymer super-antifoaming agent for lubricating oils

WU Yu, LI Shao-ping, CHANG Jun-hui

(Petroleum Processing Research Center, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Using 2-ethylhexyl acrylate and vinyl acetate as the raw material, benzoyl peroxide as the initiator, the 2-EHA/VAC copolymer is synthesized by random copolymerization in toluene. The effects of copolymerization reaction on antifoaming property are studied. The results show that the copolymer with good antifoaming performance can be obtained under the following conditions: 0.52:0.48 molar ratio of 2-EHA and VAC, 80°C of the polymerization temperature, 6 hours of polymerization time and 0.2% (based on total monomers mass) of the dosage of initiator. GPC result shows that copolymer with the number-average molecular from 4.5×10^4 to 6.0×10^4 have a good antifoaming performance. The antifoaming test shows that non-silicone antifoam agent has a more stable antifoam performance than fluorosilicone antifoam agent and silicone antifoam agent.

Key words: non-silicone antifoam agent; lubricants; foam; molecular weight; stability; 2-ethylhexyl acrylate; vinyl acetate

为抑制润滑油泡沫产生, 通常需要加入抗泡剂。目前国内外使用的抗泡剂主要有二甲基硅油(如 T901)、氟改性聚硅氧烷(如 FF160)和非硅抗泡剂(如 PX3841、T911 和 T912)^[1-3]。硅油是润滑油的主要抗泡剂, 但存在油溶性差、难分散和在酸值高的润滑油中抗泡稳定性差的缺点, 而聚丙烯酸酯类非硅抗泡剂具有易分散, 对润滑油空气释放性影响比硅油小和在酸性介质中是高效的等优点, 因此对一些对油品性能要求较高的场合应使用非硅抗泡剂^[4]。有研究发现不同相对分子质量和黏度的聚丙烯酸酯类抗泡剂加入同种润滑油中显示不同的消泡效果, 低相对分子质量的 T911 在较重的油品中抗泡性能显著, 高相对分子质量的 T912 在轻中质油品中抗泡性能好^[5]。因此对特定的润滑油选择合适相对分子质量的聚合物抗泡剂显得尤为重要。冷镦加工过程中, 齿轮油受固体润滑剂皂化粉和拉拔

粉、金属碎屑的污染, 油品会出现抗泡性失效的现象。为提高该冷镦油抗泡性能, 笔者以丙烯酸异辛酯、乙酸乙烯酯为单体, 过氧化苯甲酰为引发剂, 合成了无难闻气味和分子质量可控的聚丙烯酸酯类非硅抗泡剂。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

合成原料: 丙烯酸异辛酯(2-EHA), 化学纯; 乙酸乙烯酯(VAC), 化学纯; 过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯; 甲苯, 分析纯。

抗泡剂: 聚酯类抗泡剂(自制); 氟改性聚硅氧烷(南京四新科技有限公司生产); 硅油抗泡剂和环保溶剂油 D60(上海石化润滑油分公司生产)。

成品油: 冷镦齿轮油新油。

运行油: 某紧固件加工厂油箱内起泡严重的冷

缴齿轮油。

成品油与运行油的基础数据对比结果如表1所示,可知冷缴油使用后酸值增大,表面张力减小,泡沫性能严重不达标。

表1 成品油与运行油的基础数据对比

项目	成品油	运行油	试验方法
运动黏度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	76.06	79.05	GB/T 265
黏度指数	94	107	GB/T 2541
表面张力(24℃)/(mN·m ⁻¹)	31.5	30.0	
倾点/℃	-16	-15	GB/T 3535
闪点/℃	206	228	GB/T 3536
酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	0.6	1.5	GB/T 7304
抗泡性(泡沫倾向/泡沫稳定性)/(mL·mL ⁻¹)			GB/T 12579
前 24℃	0/0	595/480	
93.5℃	0/0	20/0	
后 24℃	0/0	30/0	

1.2 2-EHA/VAC 共聚物的合成

将溶解一定量引发剂过氧化苯甲酰的甲苯溶剂加入带有搅拌器、温度计、回流冷凝管及恒压分液漏斗的四口烧瓶中,在N₂保护下加热到反应温度后开始滴加混合单体,控制单体滴加时间为2 h,滴加完毕后继续恒温反应数小时,反应完毕制得无色透明黏液即为共聚物产品。

1.3 聚酯类抗泡剂溶液配制

用环保溶剂油 D60 稀释上述聚合产品,使聚合物质量分数占20%,并于40℃下充分搅拌均匀即制得聚酯类抗泡剂。

1.4 聚合物的表征与性能测试

凝胶渗透色谱法(GPC)测定相对分子质量:采用美国 Waters 公司生产 Waters 515 HPLC 型凝胶渗透色谱仪。以四氢呋喃(THF)为流动相,测试温度为30℃,进样量为100 μL,流速为1 mL/min。

抗泡剂分散粒径测定:采用马尔文公司生产的动态光散射仪 Nano ZS 测定润滑油中分散相抗泡剂的粒径分布。

表面张力测定:采用 BZY-1 型全自动表面张力仪。

泡沫性能测定:将运行油加热到50℃,在机械搅拌下添加质量分数为0.05% 聚酯类抗泡剂,搅拌10 min 后按 GB/12579 法测定40℃泡沫性能。

2 结果与讨论

2.1 共聚反应工艺条件的探讨

2.1.1 2-EHA 与 VAC 摩尔比对抗泡剂性能的影响

在反应温度 $T = 80^{\circ}\text{C}$, 引发剂质量为单体质量的0.3%, 甲苯质量分数为40%, 单体滴加时间为2 h, 滴加完毕后继续恒温反应2 h 的条件下, 考察丙烯酸异辛酯与乙酸乙烯酯的摩尔比对抗泡剂性能的影响, 结果如表2所示。

表2 2-EHA 与 VAC 摩尔比对抗泡剂性能的影响

$n(2\text{-EHA}):$ $n(\text{VAC})$	共聚物性能	
	抗泡性(泡沫倾向/泡沫稳定性)/(mL·mL ⁻¹)	外观
1.00:0.00	440/180	无色透明黏液
0.88:0.12	260/40	无色透明黏液
0.76:0.24	140/0	无色透明黏液
0.52:0.48	10/0	微浑黏液
0.40:0.60	150/15	微浑黏液
0.28:0.72	320/70	浑浊黏液

由表2可知,随着乙酸乙酯摩尔分数增大,聚合物外观逐渐发浑,添加聚合产品的运行油泡沫倾向性先减小后增大,当 $n(2\text{-EHA}):n(\text{VAC}) = 0.52:0.48$ 时,聚合产物抗泡性能最好。所以聚合软单体与硬单体的配比不仅影响聚合产品外观,还影响产品黏度和油溶性,进而影响其在油品中的分散和铺展性能^[6],为得到抗泡效果好的抗泡剂,选择合适的反应单体配比显得很重要。

2.1.2 引发剂质量分数对抗泡剂性能的影响

在 $n(2\text{-EHA}):n(\text{VAC}) = 0.52:0.48$, $T = 80^{\circ}\text{C}$, $w(\text{甲苯}) = 40\%$, 单体滴加时间为2 h, 滴加完毕后继续恒温反应2 h 的条件下,考察 BPO 质量分数对聚合产物相对分子质量分布和性能的影响,结果如表3所示。

表3 引发剂质量分数对抗泡剂性能的影响

$\omega(\text{BPO})/\%$	抗泡性(泡沫倾向/泡沫稳定性)/(mL·mL ⁻¹)	数均相对分子质量 $M_n/(\times 10^4)$	相对分子质量分布系数 PD
0.1	350/80	8.72	2.43
0.2	20/0	5.55	2.68
0.3	10/0	4.87	2.51
0.4	150/20	3.70	2.67
0.5	220/30	3.07	3.68

由表 3 可知,随着引发剂质量分数的增加,聚合物相对分子质量降低;当 $w(\text{BPO}) = 0.5\%$ 时,聚合物数均相对分子质量最小,相对分子质量分布系数最大,在运行油中表现的抗泡效果最差;当 BPO 质量分数为 $0.2\% \sim 0.3\%$ 时,聚合产品表现出了最佳抗泡性能,但是当 $w(\text{BPO}) = 0.3\%$ 时,聚合产品外观浑浊。

所以聚合产品相对分子质量及分布对抗泡性能有很大影响,当聚合物相对分子质量太大,聚合物黏度也很大,从而不利于抗泡剂在润滑油泡沫表面均匀分散;当聚合物相对分子质量太小,抗泡剂能完全溶于润滑油,也不能在泡沫表面铺展分散起消泡作用。所以对特定的油品选择合适相对分子质量的聚合物抗泡剂有很重要的意义,确定最佳引发剂用量 $w(\text{BPO}) = 0.2\%$ 。

2.1.3 反应温度对抗泡剂性能的影响

在 $n(2\text{-EHA}):n(\text{VAC}) = 0.52:0.48$, $w(\text{BPO}) = 0.2\%$, $w(\text{甲苯}) = 40\%$, 单体滴加时间为 2 h, 滴加完毕后继续恒温反应 2 h 的条件下,考察反应温度对聚合产品性能的影响,结果如表 4 所示。

表 4 反应温度对抗泡剂性能的影响

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	抗泡性(泡沫倾向/泡沫稳定性) / $(\text{mL}\cdot\text{mL}^{-1})$	数均相对分子质量 $M_n / (\times 10^4)$	相对分子质量分布系数 PD	外观
70				淡黄色透明液体
75	20/0	6.28	2.45	无色透明黏液
80	20/0	5.55	2.68	无色透明黏液
85	0/0	4.52	2.69	无色透明黏液
90	250/0	2.88	2.44	微浑黏液
95				分层(上层浑浊黏液,下层无色透明黏液)

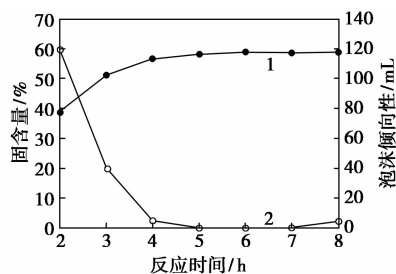
由表 4 可知,在 $T = 75 \sim 85^\circ\text{C}$ 下合成的聚合产品在运行油中的抗泡效果均很好;当 $T = 70^\circ\text{C}$ 时,聚合反应不能进行; $T = 95^\circ\text{C}$ 时,反应聚合物分层,原因是当温度过高时,沸点低的 VAC 和沸点高的 2-EHA 各自在上层和下层发生聚合反应,形成了各自的均聚物。

所以自由基聚合对反应温度敏感,随着温度升高,聚合物相对分子质量降低,但聚合物相对分子质量分布系数变化很小;当温度很低时,引发剂引发效率低,聚合反应速率慢,单体残留量大;温度过高时,

引发剂分解速率快,极易发生爆聚现象,造成产品质量不均,外观发浑。综合聚合反应速率、抗泡性和外观等因素,确定 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 为最佳反应温度。

2.1.4 反应时间对聚合产物的影响

对不同恒温反应时间段聚合物取样分析,考察反应时间对聚合物固含量和抗泡性能的影响,结果如图 1 所示。



1—固含量;2—泡沫倾向性

图 1 反应时间对共聚物固含量和抗泡性能的影响

从图 1 可以看出,延长反应时间,可以提高聚合产品的固含量,提高单体转化率,直至反应 6 h 以上,固含量几乎不变。泡沫性能测试结果表明,反应 4~6 h 的聚合产品均有很好的抗泡性能。为提高反应单体转化率和缩短反应周期,选择最佳反应时间为 6 h。

2.2 表征与测试

经过单因素考察实验确定了最佳聚合条件,并对最优条件下合成的聚合物进行了表征与测试。

2.2.1 聚合物的相对分子质量及其分布

聚合物的凝胶渗透色谱图如图 2 所示,GPC 分析确定共聚物相对分子质量及分布系数如表 5 所示。

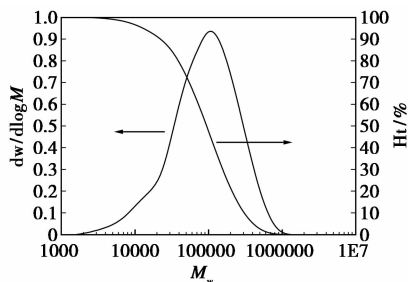


图 2 聚合物的凝胶渗透色谱图

表 5 聚合物的相对分子质量及分布

M_p	M_n	M_v	M_w	M_z	$PD(M_v/M_w)$
107578	46290	120083	135483	264382	2.93

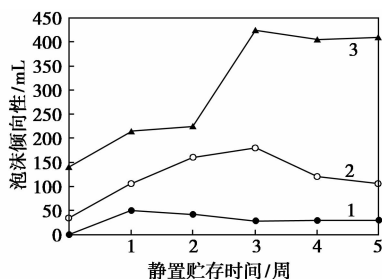
2.2.2 抗泡剂溶液抗泡性和抗泡稳定性对比

不同种类抗泡剂的使用性能对比结果如表6所示。由表6可知,自制非硅抗泡剂比另外2种抗泡剂具有更好的抗泡性能,并有对油品表面张力影响小和在油品中分散粒径小的特点。

表6 不同种类抗泡剂的使用性能对比

抗泡剂种类及添加量	抗泡性(泡沫倾向/泡沫稳性)/(mL·mL ⁻¹)		表面张力 (24℃)/ (mN·m ⁻¹)	乳液粒 径分布 范围/nm
	24℃	93.5℃		
	无抗泡剂	600/520		
0.01% 硅油抗泡剂	140/10	10/0	28.6	14~34
0.01% 氟改性聚硅氧烷	35/10	0/0	28.2	10~15
0.05% 非硅抗泡剂	0/0	5/0	29.8	0.3~0.6

考察3种抗泡剂在冷镢运行油中的静置贮存稳定性结果,如图3所示。



1—0.05% 非硅抗泡剂;2—0.01% 氟改性聚硅氧烷;
3—0.01% 硅油抗泡剂

图3 抗泡剂的抗泡稳定性对比

随着贮存时间的延长,添加硅油抗泡剂和氟改性聚硅氧烷的运行油均出现发泡倾向性增加的趋势,而非硅抗泡剂在运行油中抗泡性能是稳定的。这是由于硅油抗泡剂和氟改性聚硅氧烷在运行油中的分散粒径较大,抗泡剂在油品中加速沉降,分散稳

定性差,其中硅油抗泡剂尤为明显。所以硅油抗泡剂不适合在酸值高的冷镢运行油中使用,相反聚酯类非硅抗泡剂具有抗泡剂添加量少,在酸性环境中抗泡稳定性好的优点。

3 结论

(1)以2-EHA和VAC为原料,在甲苯溶剂中合成2-EHA/VAC共聚物抗泡剂最佳合成条件为: $n(2-EHA) : n(VAC) = 0.52 : 0.48$, $w(BPO) = 0.2\%$,聚合温度控制在80~85℃之间,反应时间为6h。

(2)采用GPC测定共聚物相对分子质量发现,抗泡剂的抗泡性能与聚合物的相对分子质量及分布有关,笔者研究的冷镢润滑油适合使用数均相对分子质量在45 000~60 000之间的聚酯类非硅抗泡剂。

(3)与氟改性聚硅氧烷和硅油抗泡剂相比,合成的聚酯类非硅抗泡剂在冷镢润滑油中油溶性好,分散粒径小,抗泡稳定性好。

参考文献

- [1] Binks B P, Davies C A, Fletcher P D I, et al. Non-aqueous foams in lubricating oil systems[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 360(1): 198-204.
- [2] 吴飞. 氟烷基改性聚硅氧烷的合成及消泡性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2008.
- [3] Asselin A E, Pillon L Z. Antifoaming agents for lubricating oils; US, 5766513[P]. 1998-06-16.
- [4] 黄文轩. 润滑剂添加剂应用指南[M]. 北京:中国石化出版社, 2003:169-173.
- [5] 王开毓. 上902B非硅抗泡剂在轻质润滑油中的应用[J]. *石油炼制*, 1989, (3): 17-29.
- [6] Denkov N D, Marinova K G, Tcholakova S. Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 206: 57-67. ■

空气产品公司西安工厂正式投产为三星电子芯片厂提供气体和服务

工业气体与材料技术供应商空气产品公司(Air Products) 2014年11月12日宣布为其坐落于陕西西安高新技术开发区的气体工厂举行了开业典礼,庆祝工厂全面投产,将为三星电子位于开发区的芯片厂提供大宗气体。该芯片厂是三星最大的海外投资项目,也是中国最先进的半导体工厂。

西安工厂的开业是空气产品公司在中国以及电子行业的一个重大里程碑。该厂占地面积为5.5万m²,目前建有2座大型空气分离装置和1座氢气发生装置,为三星电子

一期芯片厂供应超高纯氮气和其他大宗气体包括氧气、氩气、氢气、氦气以及压缩干燥空气。新的大宗特气和化学品输送系统也已建成并开始为芯片厂服务。未来工厂将建更多的大型空气分离装置以满足发展的需求。

空气产品公司于2012年获得为三星电子位于西安高新技术区的芯片厂提供大宗气体的合同。之后,公司又获得一项合同,为芯片厂设计并建造全套大宗特气和化学品输送系统。(黄芳)