

УДК 621.892.8:547.564.4:541.4.49:543.42

НОВЫЕ СЕРО-, АЗОТ- И БОРСОДЕРЖАЩИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛКИЛФЕНОЛЯТНЫЕ ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

© 2017 г. А. Х. Мамедова*, В. М. Фарзалиев, А. К. Кязим-заде

Институт химии присадок им. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Баку

**E-mail: aki05@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.01.2017 г.

Конденсацией осерненных алкилфенолов с формальдегидом, алканоламинами и борной кислотой с последующей нейтрализацией продуктов конденсации гидроксидом кальция впервые получены серо-, азот- и борсодержащие модификации алкилфенолятных присадок к моторным маслам. Структуры синтезированных присадок подтверждены методом ИК-спектроскопии. Одновременно исследованы функциональные свойства полученных присадок в составе моторных масел. Установлено, что они обладают высокими антикоррозионными, антиокислительными, трибологическими свойствами и могут быть использованы в качестве присадок к моторным маслам различных серий. С применением присадки ИХП-228 разработана смазочная композиция М-14Г₂ с высокими эксплуатационными показателями, отвечающими требованиям современной техники.

Ключевые слова: осерненный алкилфенол, алканоламины, формальдегид, борная кислота, многофункциональные присадки.

DOI: 10.7868/S0028242117040074

Согласно литературным данным атом бора в борсодержащих присадках, адсорбируясь на поверхности металла, создает защитную пленку и, тем самым, устраняет каталитическое воздействие металла на процесс окисления смазочных масел. Борсодержащие соединения являются эффективными антиоксидантами и ингибиторами коррозии металлов.

Для улучшения растворимости в маслах и повышения эффективности бор- и азотсодержащих органических соединений используются главным образом их комплексы и борированные эфиры. Кроме того, наличие в азотсодержащих соединениях, например в борированных сукцинимидсах, фрагментов: $O=B-O-B=O...HN<$, в аминах $>^+N\rightarrow>B-OH$ повышает температурную устойчивость присадок и тем самым расширяет температурный диапазон их применения, а образование защитных пленок B_2O_3 , BN , Fe_3B_2 способствует улучшению их антиокислительных и трибологических свойств [1–6].

Исходя из этого, можно было бы предположить, что введение атомов серы, азота и бора в состав алкилфенолятных присадок заметно улучшит их эксплуатационные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

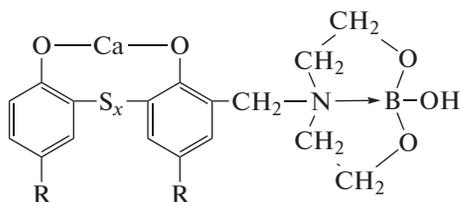
В поисках синтеза новых эффективных алкилфенолятных присадок нами синтезированы не описанные ранее в литературе серо-, азот- и борсодержащие алкилфенолятные присадки ИХП-227 и ИХП-228. В качестве сырья использовали осерненный алкилфенол, полученный по методике [7]. Процесс получения присадок состоит из следующих стадий:

– конденсация осерненного додецилфенола с формальдегидом и моноэтаноламином (или диэтанолламин) в течение 0.5–1.0 ч при 80–90°C. Для конденсации берутся следующие реагенты в соотношении (мас. ч.): осерненный алкилфенол – 100; формальдегид (в виде формалина – 35%-ного водного раствора) в случае моноэтаноламина – 29.0 (в случае диэтанолламина – 24.8); моноэтаноламин – 11.5, диэтанолламин – 10.6;

– обработка полученных продуктов борной кислотой – 6.6 (5.8) при температуре 95–105°C в течение 1–1.5 ч.

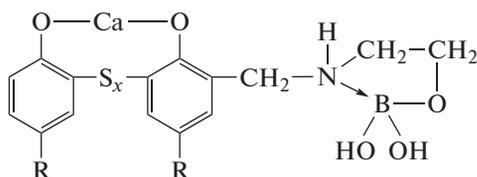
Предполагаемые формулы синтезированных присадок приведены ниже:

ИХП-227 – кальциевая соль продукта конденсации осерненного додецилфенола с диэтанол-амином, формальдегидом и борной кислотой.



$$R = C_{12}; x = 1, 2$$

ИХП-228 – кальциевая соль продукта конденсации осерненного додецилфенола с моноэтанол-амином, формальдегидом и борной кислотой.



$$x = 1, 2; R = C_{12}$$

Структура синтезированных присадок на основе осерненных алкилфенолов, алканоламинов и борной кислоты подтверждена методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре ИК-Фурье Nicolet-IS-10 (спектральный диапазон 7800–400 см⁻¹) Американского производства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические и функциональные свойства присадок ИХП-227 и ИХП-228 изучены в концентрации 5% в минеральном масле М-8 с помощью стандартных методов:

- коррозионность – ГОСТ 20502;
- стабильность по индукционному периоду осадкообразования ИПО-ГОСТ 11063;
- моющие свойства по методу ПЗВ ГОСТ 5726;
- противоизносные свойства на 4-шариковой машины трение ГОСТ 9490.

Объектами для сравнения служили товарные присадки ОЛОА-218А (высокощелочная кальциевая соль сульфидалкилфенола) [10] и ЦИИАТИМ-339 – нейтральная соль осерненного алкилфенола [11], испытанные в аналогичных условиях.

Физико-химические и функциональные свойства присадок ИХП-227 и ИХП-228 приведены в табл. 1. Как видно, опытные образцы присадок ИХП-227 и ИХП-228 в условиях проведенных испытаний по антиокислительным, антикоррозионным и противоизносным свойствам заметно превосходят сравнимые присадки.

Так, в присутствии присадок ИХП-227 и ИХП-228 количество осадка окисленного масла уменьшилось в 3.5–4 раза, коррозионность масла в 3–10 раз, диаметр пятна износа в 1.5 раза, а моющие свойства – в 3 раза по сравнению с промышленными образцами присадок. Одновременно в присутствии опытных присадок улучшились моющие свойства минерального масла до значений 0.5 против 1.5 баллов для присадки

Таблица 1. Физико-химические и функциональные свойства бор-, азот и серосодержащих алкилфенолятных присадок

Образцы присадок с гетероатомами	Щелочное число, мгКОН/г	Сульфатная зольность, %	Кинематическая вязкость, мм ² /с	*Состав, %			Масло М-8 + 5% присадки			
				S	N	Ca	коррозионность (в свинцовых пластинках), г/м ²	стабильность по индукц. периоду осадкообразования (ИПО 30 ч осадок, %)	моющие свойства (по ПЗВ), балл	диаметр пятна износа, мм
ИХП-227 (S,B,N)	123	11.7	85.3	1.8	0.66	2.8	3.4	0.09	0–0.5	0.32
ИХП-228 (S,B,N)	126	11.8	83.1	2.0	0.8	2.9	1.6	0.08	0.5	0.33
ЦИИАТИМ-339(S)	42	10.3	–	5.0	–	–	30.6	3.5	1.5	0.60
ОЛОА-218А (S)	147	17.5	–	4.9	–	5.0	10.8	0.41	0–0.5	0.40

* Содержание бора в составе присадок составляет 0.42–0.45%.

Таблица 2. Физико-химические и функциональные свойства композиции масла М-14Г₂ с присадкой ИХП-228

Показатели	Масло М-14Г ₂ ГОСТ 12337 норма	Опытное масло с присадкой ИХП-228	Товарное масло с присадкой МАСК	Методы определения Свойств	
				ГОСТ	АСТМ
Кинематическая вязкость, мм ² /с	13.5–14.5	14.57	14.6	ГОСТ 33	D 445
Индекс вязкости	не менее 90	90	90	ГОСТ 25371	D 2270
Щелочное число, мг КОН/г,	не менее 7.0	8.2	7.1	ГОСТ 11362	D 4739
Сульфатная зольность, %,	не более 1.3	0.96	1.29	ГОСТ 12417	D 874
Массовая доля механических примесей, %,	не более 0.01	0.015	0.015	ГОСТ 6370	–
Температура вспышки в открытом тигле, °С	не ниже 220	224	215	ГОСТ 4333	D 92
Температура застывания, °С	не ниже –12	–14	–12	ГОСТ 20287	D 97
Трибологические свойства (20 ± 5)°С индекс задира, кгс критические нагрузка, Н показатель износа при постоянной нагрузке 196Н, мм	не менее 34 не более 823 не более 0.45	36 875 0.32	34 823 0.46	ГОСТ 9490	D 2266
Стабильность по индукц. периоду осадкообразования (ИПО 50 ч, осадок), %	выдерживает (0.5)	выдерживает (0.19)	выдерживает (0.5)	ГОСТ 11063	–
Коррозионность (в свинцовых пластинках), г/м ²	не более 5.0	1.9	5.0	ГОСТ 20502	D 665
Степень чистоты, мг, 100 г	не более 600	500	500	ГОСТ 12275	–
Цвет, ЦНТ ед., (разбавленный 15 : 85)	не более 4.0	4.0	4.0	ГОСТ 20284	D 1500-04a
Плотность при 20°С, кг/м ³	не более 905	905	905	ГОСТ 3900	D 4052
Массовая доля активных элементов, %					
кальций	не менее 0.23	0.27	0.24	ГОСТ 13538	–
цинк	не менее 0.045	0.046	0.047	ГОСТ 13538	
фосфор	не менее 0.04	0.041	0.042	ГОСТ 9827	

ЦИАТИМ-339 и находятся на одном уровне с высокощелочной присадкой ОЛОА-218А.

В ИК-спектрах конденсированных продуктов, полученных аминметилированием осерненного алкилфенола с алканолaminaми, из-за перекрытия полос поглощения групп NH и OH алканолamiнов, фенольная OH-группа наблюдается в виде широкой и интенсивной полосы поглощения в области 3346.50 см⁻¹. В ИК-спектрах конденсированных продуктов после обработки борной кислоты появляется новая полоса в области 1116.38 см⁻¹, что показывает образование простых эфирных связей –С–О–.

В спектрах нейтрализованных продуктов – осерненного алкилфенолята – полосы поглоще-

ния, относящиеся к фенольным OH-группам отсутствуют, а полосы поглощения эфирных связей –С–О– несколько смещаются в сторону высоких частот и проявляются в области поглощения 1130.52 см⁻¹, что подтверждает структуру присадок.

Следует отметить, что не исключается возможность образования координационных связей N → В в молекулах присадок, согласно литературным данным [8, 9].

С применением синтезированной серо-, азот- и борсеросодержащей присадки ИХП-228 взамен товарной присадки МАСК [12], а также присадок, вырабатываемых в промышленности, разработана смазочная композиция типа масла М-14Г₂,

применяемая для промышленных и тепловозных дизелей, а также МАСК – карбонатированный алкилсалицилат кальция [13].

Как видно из данных табл. 2, разработанное нами моторное масло М-14Г₂ по всем эксплуатационным показателям (антиокислительным, антикоррозионным, противоизносным) отвечает предъявляемым требованиям ГОСТ 12337 и превосходит товарное масло.

ВЫВОДЫ

В поисках синтеза новых высокоэффективных алкилфенолятных присадок нами получены не описанные ранее в литературе многофункциональные серо-, азот- и борсодержащие алкилфенолятные присадки ИХП-227 и ИХП-228 для моторных масел.

Присадки рекомендуются для использования как в индивидуальном виде, так и в составе композиций с другими присадками современного ассортимента моторных масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knoblauch W., Von Werner K.* // Pat US. 4204972. 1980, May. 27. Fed. Rep of Germany.
2. *Thomas V. Liston, San R., Calif* // Pat. US. 4455243 Jan. 19. 1984. Chev. Res. Comp.
3. *Stachew Carl F., Wickliffe, J.R. Shankline* // Pat. US. 6010986. Jan. 4. 2000. The Lubriz. Corp.
4. *R. Small Vernon, Rodeo Jr., V. Liston Thomas, Rafael San, Onopchenko Anatoli, Concord* // Pat. US. 5141660. 1992, Aug. 25.
5. *Беляева О.В., Шабанова Е.В.* Сб. научн. тр. “Нефтяные и синтетические смазочные материалы”. М: ВНИИ НП, 1988. Вып. 55. С. 47.
6. *Боренко Л.В., Виннер А.В., Лаухи В.Л.* // Химия и технология топлив и масел. 1984. № 3. С. 41.
7. *Hrabovecky I., Gurtlerov J.* Авт. свид. 181554 1980. ЧССР. РЖХ 1980. 23П 333П
8. *Братчиков К.Д., Громова В.В., Васильев В.В., Потехин В.М.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 9. С. 28.
9. *Грень А.И., Кузнецов В.В.* Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова Думка, 1988. 160 с.
10. *Виннер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.А.* Зарубежные масла и присадки. М: Химия, 1981.
11. *Селезнева Н.Е., Левин А.Я., Монин С.В.* // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 6. С. 39.
12. Каталог-справочник под редакцией Школьников В.М. и Кузнецова Н.А. Масла, вырабатываемые предприятиями минхимнефтепрома СССР. Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1990. С. 10.
13. Справочник НПО “Масла”. Присадки к моторным и трансмиссионным минеральным маслам / Киев: ВНИИПК Нефтехим, 1985. С. 39, 46.