

УДК 54-4(50)

К.І. Баранський С.М. Усаченко

ХІМІЯ ПРИСАДОК ДО ЗМАЩУВАЛЬНИХ МАСЕЛ

Викладено теоретичні основи високоефективних присадок до моторних масел, створені на цій базі сучасні конкуренто-здібні моторні масла і організовано серійне вітчизняне виробництво для швидкохідних високофорсованих транспортних двигунів. Запропоновані конструктивні і системні методи аналізу цих присадок і їх експлуатаційних властивостей, викладені теоретичні основи методів синтезу металоорганічних присадок, висока ефективність яких обґрунтована теоретично і підтверджена практично.

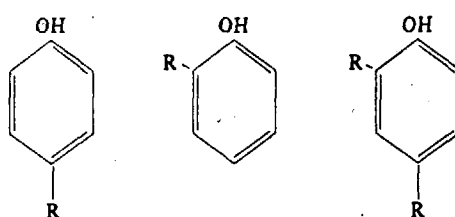
Знання механізму дії алкілсаліцилатних присадок в залежності від їх хімічного складу допомагає науково обґрунтовано створювати мастильні матеріали необхідної якості.

Розвиток виробництва алкілсаліцилатних присадок у великій мірі задежить від забезпеченості його вуглеводною сировиною, як правило – олефінами. Знання впливу хімічної побудови вихідної сировини на якість товарних присадок необхідне для точного визначення області їх застосування.

Рентабельність виробництва алкілсаліцилатних присадок визначається оптимальністю вибраної технології їх одержання, гнучкістю цієї технології і вибором апаратурного оформлення [1].

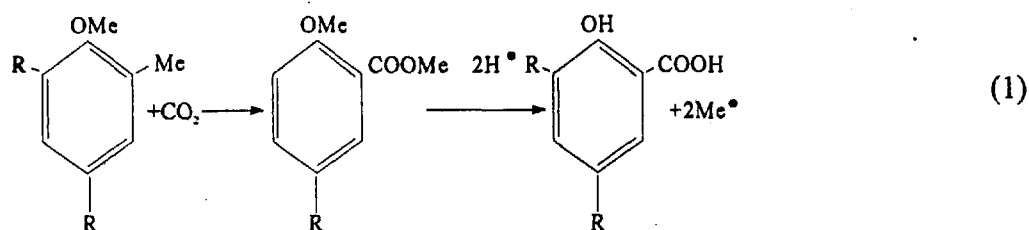
Алкілсаліцилова кислота є трьох-, а у випадку діалкіл – чотирьох заміщене ароматичне з'єднання.

Вихідними (початковими) продуктами синтезу цих кислот є алкілфеноли, що мають хоча б одне вільне ортоположення:



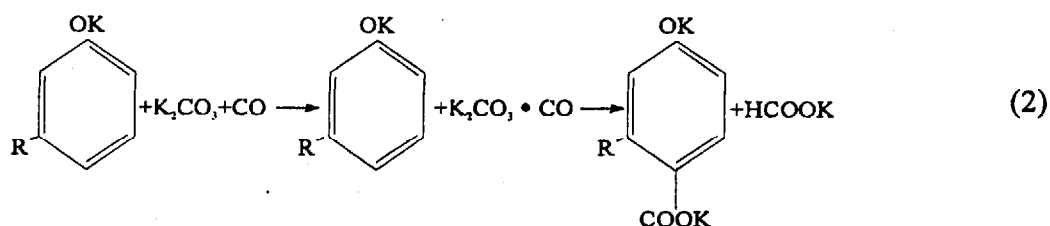
Введення карбоксильної групи в ортоположенні ароматичного ядра може бути досягнуто декількома шляхами.

Карбоксилювання алкілфенолята діоксидом вуглецю

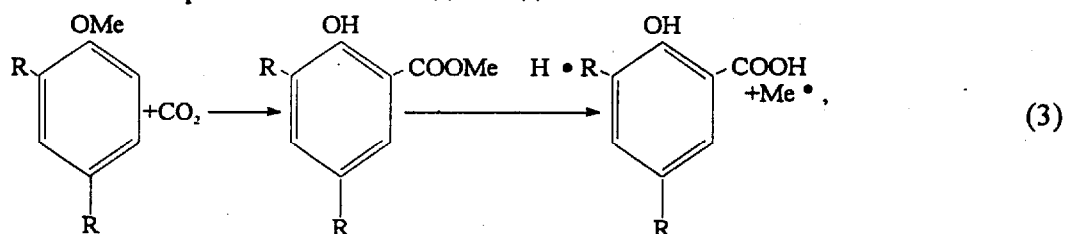


де Me = Li, Na, K, Ba.

Взаємодія з оксидом вуглецю



Карбоксилювання алкілфенолятів металів діоксидом



де Me = Na, K, Ba.

При взаємодії алкілфенолів з лужноутримуючим реагентом виділяються або водень (взаємодія з металічним натрієм), або вода (взаємодія з гідроксидом натрію) (1).

Однією із головних умов реакції карбоксилювання по Кольбе-Шмідту є використання безводних продуктів, тому при одержанні алкілфенолята взаємодією алкілфенола з гідроксидом натрію (барію) завжди необхідне осушення алкілфенолятів натрію (барію).

Перетворення алкілфенола в алкілфенолят натрію (барію) визначають за формулою:

$$R = \frac{\% \text{Na (AФ)} - \% \text{Na (AФNa)}}{\% \text{Na (AФ)}} \cdot 100,$$

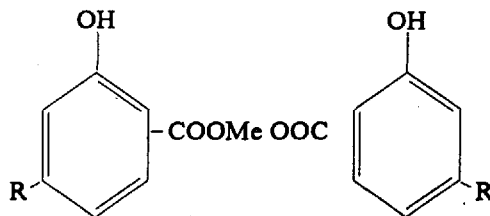
де – % Na (AФ) – масовий вміст активного водню у вихідному алкілфенолі, %;

% Na (AФNa) – масовий вміст активного водню в одержаному продукті, %.

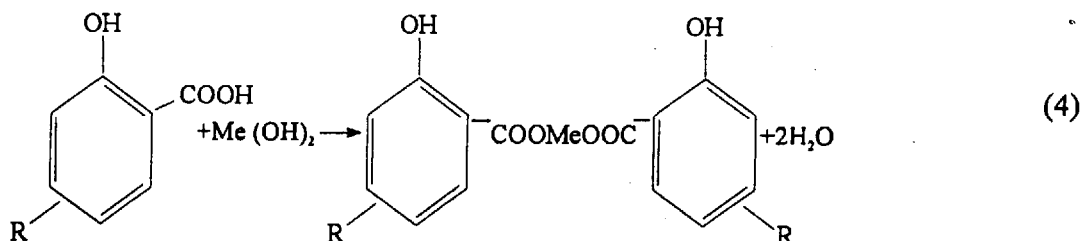
Алкілсаліцилатні присадки підрозділяються на солі алкілсаліцилових кислот і різні похідні цих кислот.

Солі алкілсаліцилових кислот можна поділити на три групи, які відрізняються за хімічним складом.

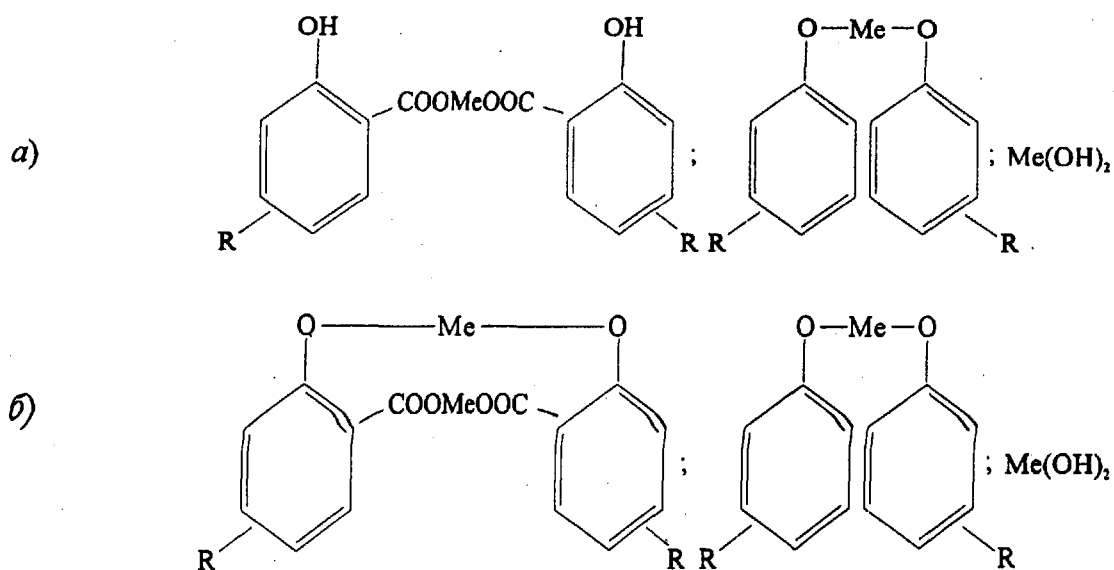
Група 1. Нейтральні солі алкілсаліцилових кислот, що мають таку структуру:



Ці солі можна одержувати будь-якими методами синтезу солей органічних кислот, але в основному за реакцією

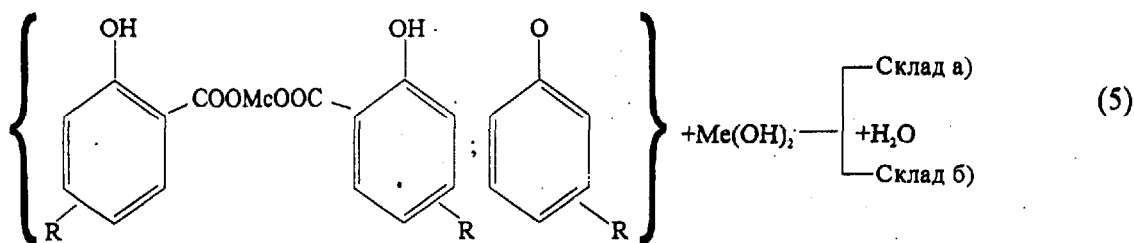


Група 2. Основні (середньолужні) солі алкілсаліцилових кислот плюс інші металоутримуючі з'єднання мають такий хімічний склад:



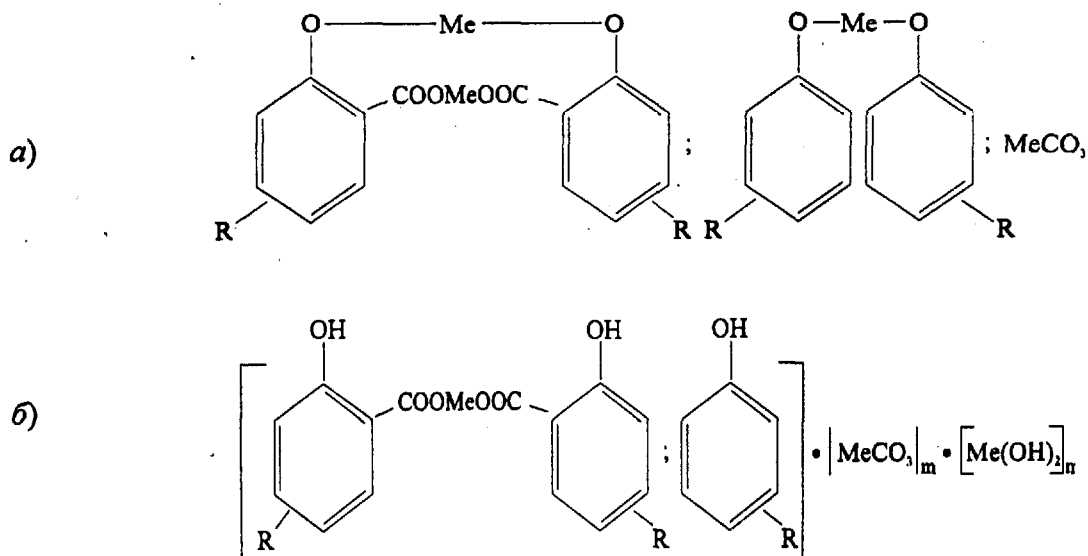
Додаткова лужність цих присадок досягається за рахунок заміщення катіоном металу гідроксильної групи або алкілфенолів, або і алкілфенолів і алкілсаліцилової кислоти (2).

Синтез цієї групи присадок проводиться, як правило, у дві стадії. На першій здійснюється реакція (4), а на другій – реакція (5).



Одержання складу а) або складу б) залежить від умов синтезу.

Група 3. Зверхосновні (високолуужні) алкілсаліцилатні присадки. Їх хімічний склад спрощено можна подати у такому вигляді:



У вітчизняній літературі оцінюють присадки по їх лужності, яка визначається потенціометрично. За цією методикою визначають: загальну лужність, лужність, обумовлену алкілсаліцилатом металу (нейтральної солі), і лужність, обумовлену наявністю в присадці гідроксиду металу і його вуглекислої солі. Ця методика більш інформативна ніж інші зарубіжні.

Одержання нейтральних солей здійснюють елементарною взаємодією алкілсаліцилових кислот з гідроксидом або оксидом барію при температурі 80–90°C на протязі 30–90 хв. Після завершення реакції легко очищують присадки від механічних домішок.

Основні алкілсаліцилатні присадки, що мають лужність вище суми лужності нормальних саліцилатів і нормальних фенатів, одержують із карбоксилатів. Наприклад: карбоксилат, розчинений в ксилолі при температурі 75°C, швидко змішують з насиченим спиртовим розчином хлористого барію. Зразу ж добавляють оксид барію в кількості на 10 % більше ніж потрібно для переведення нейтрального алкілсаліцилату барію в основний і суміш додатково розбавляють 96 %-ним етиловим спиртом. Після нетривалої видержки при 75°C температуру підвищують до 100–105°C і відганяють спирт. Реакційну суміш розбавляють бензином в два чи в три рази, фільтрують, видаляють бензин. У готовій присадці утримується 6,4 % мас. барію, тоді як у нейтральній солі його 4,6 % мас. Основність такого продукту дорівнює

$$\frac{6,4 - 4,6}{4,6} \cdot 100 = 43\%$$

Згадаємо, що основність нейтральної солі дорівнює нулю.

Подальше збільшення основності можна досягнути або повторним карбоксилуванням (описаним способом), або добавленням у карбоксилат вуглекислого натрію. Основність таким чином можна підняти в 5–25 разів.

Принципово іншим шляхом збільшення лужності алкілсаліцилатних присадок є процес карбонації, який вперше детально викладений англійськими дослідниками. Суть карбонації складається в одержанні стійкої дисперсії карбоната лужноземельного металу в маслі [3].

Найбільш повно реакція карбонації при одержанні високоосновних алкілсаліцилатів досліджена в роботах українських вчених О.Л. Главаті, Ю.Т. Гордаша, Н.Л. Волошіна.

У технології алкілсаліцилатних присадок особливе місце займають процеси їх очистки від механічних домішок і утилізації утворених відходів. Спеціальні дослідження в цій області проведені українськими вченими.

Дослідження показали, що нейтральні солі алкілсаліцилової кислоти легко очищаються. Суттєво трудніше очищаються високолужні алкілсаліцилатні присадки, однак і для них підібрані умови фільтрування через фільтрувальні допоміжні порошки (ФДП) і електрофорезом.

При випробуваннях на двигунах знайдено, що солі поліалкілсаліцилатів володіють хорошими протиспрацьовувальними властивостями. Спрацювання кілець зменшується на 50–60 % у порівнянні зі спрацюванням для чистого масла, а загальне спрацювання зменшується на 47 % [4].

Слід відмітити, що масло М-4042ТД має хороший запас лужності у порівнянні з маслом М-16ИХП-3.

Результати випробувань дослідного масла М-4042ТД показали високий рівень його протизносних і антикорозійних властивостей.

Швидкість надходження продуктів спрацювання при роботі двигуна на моторних маслах М-16ИХП-3 і М-4042ТД приведена у табл. 1.

Таблиця 1

Моторне масло	Кількість продуктів спрацювання, мг/г			
	Fe	Cu	Pb	Cr
М-16ИХП-3	5,0	0,37	0,31	0,28
М-4042ТД	4,5	0,37	0,17	0,21

Таким чином, у присутності композиційної алкілсаліцилатної присадки до масла зменшується корозійна агресивність.

Сірку- та фосфорутримуючі алкілсаліцилати барію володіють високими детергентними та антиокислювальними властивостями (табл. 2).

Таблиця 2

Присадки	Вміст, %		В'язкість кінематична при 100 °С	Зольність сульфатна, %	Ступінь чистоти мг/100 г	Загальна лужність мгКОН/г
	фосфору	сірки				
Галад-30 за ТУ	—	—	—	—	—	—
Сірку-, фосфорутримуюча барієва	1,0	2,7	28	12,7	100	84
Борін за ТУ	—	—	—	—	—	—
Сірку-, фосфорутримуюча барієва	0,92	2,32	28,8	11,2	40	80

Загальна лужність композиційної присадки у 2,0 - 2,5 рази вища, ніж нейтральних солей барію при збереженні в'язкості присадки на однаковому рівні. Композиційні присадки при їх введенні в масло в удвічі меншій кількості забезпечують йому високі антикорозійні і протиспрацьовувальні властивості, що вказує на економічну ефективність хімічної модифікації алкілсаліцилатних присадок.

Високою ефективністю володіють барієві солі фосфоросірчанних основ Манніха, перш за все миючими і антиокислювальними властивостями (див. табл. 2).

Таким чином, як зольні, так і беззольні композиційні алкілсаліцилатні присадки є ефективними антикорозійними, антиокислювальними і миючими присадками і розробка на їх основі композицій мастильних матеріалів може скоротити витрату алкілсаліцилатних і деяких інших присадок.

Із зольних основ Манніха більш ефективною є барієва сіль фосфорсірчаного продукту конденсації технічних алкілсаліцилових кислот (ТАСК) з формальдегідом і аміаком, що одержала назву КАСП-13 і увійшла до складу масла Галол М-4042 ТД.

Особливо високі антиокислювальні властивості присадка КАСП-13 проявляє при високих температурах, що характерно для високофорсованих дизельних двигунів. Це дозволяє при менших значеннях зольності і лужності одержати термоокислювальну стабільність масла по Папок при 250°C не менше 100 хв [2].

Алкілсаліцилатні присадки, що увійшли до композиції масла Галол М-4042 ТД (КАСП-13, Борін, Галад), визначаються більш високою термоокислювальною стабільністю по Папок, менше дають осаду при окисленні масла, забезпечують низький рівень

2. Габсатарова С.А., Главати О.Л., Рабинович И.Л. и др. Оценка стабильности коллоидной дисперсии высокощелочных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. – К.: Наук.думка, 1974. – Вып. II. – С. 7–10.

3. Главати О.Л. Коллоидно-химические основы технологии детергентно-диспергирующих присадок к маслам: Автореф. Дис...докт.техн.наук. – К.: 1987. – С. 350–360.

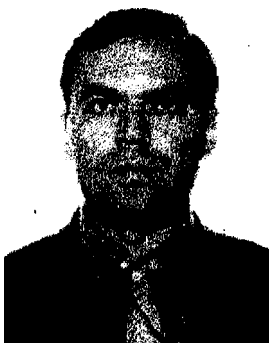
4. Отчеты ХКБД № 4092–4095 по результатам стендовых и эксплуатационных испытаний масла Галол М-4042 ТД.– Харьков – 1997.

Стаття надійшла до редакції 10 квітня 1998 року.



Казимір Іванович Баранський (1935) закінчив інженерний факультет Академії тилу і транспорту в 1967 році. інженер-механік. Науковий співробітник 10 хімотологічного центру Приймає участь у розробці нових паливо-мастильних матеріалів. Автор з розробки більш 10 керівних документів, методичних рекомендацій, інструкцій, Керівництва по контролю якості паливо-мастильних матеріалів. Автор моторного масла для швидкохідних високофорсованих транспортних машин.

Kazimir I. Baranskyi (b. 1935) graduated from engineering department of Road and Transport Academy, engineer-mechanic, scientific researcher of the 10th Chimnotological centre. Takes part in working out new fuel and lubrication materials. Author of more than 10 instructive documents, methodical recommendations and The Instruction on quality control of FLM. Inventor of motor oil for speedy highly boosted transport machines.



Сергій Іванович Усаченко (1962) закінчив вище технічне училище (ВВТУ) ім. Б. Хмельницького в 1974 році. Фахівець з контролю якості паливо-мастильних матеріалів, нормуванні витрат ПММ на техніці. Здійснює керівництво і сам приймає участь у розробці паливо-мастильних матеріалів. Автор 22 керівництв, методичних вказівок і рекомендацій, інструкцій та інших документів, що стосуються контролю якості паливо-мастильних матеріалів. Автор двох моторних масел: М-4042 ТД і М-20/3030.

Serhiy M. Usatchenko (b. 1962) graduated from B.Khmelnytskyi HTMS. Specialist in quality control of fuel and lubrication of FLM. He is the administrator and participator of working out FLM. Author of many administrative and methodical directions and recommendations, instructions and other documents on quality control of FLM. Inventor of two motor oils: M-4042ТД and M-20/3030.