



УДК 562.01.26

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВЫХ ПРИСАДОК К МАСЛАМ

SYNTHESIS AND RESEARCH OF MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF NEW ADDITIVES TO OILS

Махманов Дониёр Махманович

кандидат технических наук, доцент,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
id.yug2016@gmail.com

Хакимов Аброр Максимович

кандидат технических наук, докторант-исследователь,
Ташкентский государственный технический университет
им. Ислама Каримова

Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович

доктор химических наук, профессор,
Ташкентский архитектурно-строительный институт

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые возможности синтеза новых присадочных материалов к маслам и нефтепродуктам. Установлено, что модифицированные разработанными присадками смазки не подвержены синерезису из-за полидисперсности и широкого молекулярно-массовых распределений новых присадок.

Ключевые слова: присадка, дисперсность, нефтепродукт, масло, депрессор, синерезис, полидисперсность, модификация.

Makhmanov Doniyor Makhmanovich

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Tashkent institute of textile and light industry
id.yug2016@gmail.com

Hakimov Abror Maksimovich

Candidate of Technical Sciences,
Doctoral Candidate-Researcher,
Tashkent state technical university
of Islam Karimov

Mukhamedgaliyev

Bakhtiyor Abdukadirovich
Doctor of Chemistry, Professor,
Tashkent architecturally construction institute

Annotation. In the article, some possibilities of synthesis of new additive materials to oils and oil products are considered. It is established that the lubricants modified with the additives developed are not subject to syneresis due to the polydispersity and broad molecular weight distributions of the new additives.

Keywords: additive, dispersity, oil product, oil, depressant, syneresis, polydispersity, modification.

Правительством нашей республики несмотря на сложное финансово-экономическое положение, принята программа Стратегических действий по модернизации производства на 2017–2021 годы, по совершенствованию и переоснащению существующей техники и технологии [1].

В этом аспекте, исходя из имеющихся в нашей республике возможностей, важным направлением является интенсивное развитие химической промышленности, энергетики, автомобилестроению, нефте и газопереработки. По увеличению производства сжиженного газа создаются новые сооружения для повышения производства пропан-бутановой смеси на Мубарекском газоперерабатывающем заводе и на газохимическом комплексе «Шуртангаз», намечается перевод Ново-Ангренской ТЭС на уголь в место традиционных углеводородных топлив и др.

Такие изменения мероприятия по дальнейшему развитию промышленности, в свою очередь, требуют, параллельно решить имеющиеся экологические проблемы региона, т.е. исходя из имеющихся возможностей, переработать газообразные, жидкие и твердые отходы, утилизировать их, заменять альтернативных источников энергии, добиться энергосбережения и др.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения физико-механических, химических и теплофизических свойств нефтей, топлив и масел является использование различных присадок. В отличие от других способов это направление обеспечивает рациональное использование нефтяных ресурсов и комплексное улучшение физико-механических, прикладных свойств различных нефтепродуктов и нефти в целом.

Актуальность выполняемых нами исследований заключается в использовании местных сырьевых ресурсов нашей республики для получения эффективных полифункциональных присадок для масел и смазочных материалов отечественного производства, утилизации отходов промышленности, замене дорогостоящего привозного сырья местным сырьем и тем самым систематического снижения себестоимости продукции, что является необходимым условием роста прибыли и рентабельности предприятий.

Условия работы смазочных масел в современных двигателях и механизмах стали настолько напряженными, что нефтяные масла в чистом виде независимо от качества исходного сырья и методов его переработки не могут обеспечить их нормальную работу [2].



Введение функциональных групп или химических элементов в различные органические соединения, используемые в качестве присадок к маслам, позволяет повысить эффективность действия этих соединений в направлении улучшения тех или иных свойств смазочных масел. Поэтому исследования в области синтеза присадок, содержащих в своем составе различные функциональные группы, имеет важное значение с точки зрения получения многофункциональных присадок к маслам.

С целью синтеза депрессорных присадок нами были проведены исследования по введению в молекулу олигомеров α, β -дихлоргидринглицерина фосфорсодержащих фрагментов и разработке технологии получения фосфорсодержащих присадок на основе α, β -дихлоргидринглицерина с фосфорсодержащими соединениями, полученными на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов [3].

Разработаны полифункциональные фосфорсодержащие присадки на основе фосфорсодержащих соединений, полученных на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов с α, β -дихлоргидринглицеином и эпихлоргидрином, обладающие термостойкостью, морозостойкостью, водостойкостью и другими повышенными прикладными свойствами.

На базе фосфоритов Центральных Кызылкумов синтезированы доступные и дешевые депрессорные присадки к n -алканам. Определением влияния температуры и природы среды на депрессорные свойства присадок выявлено, что по мере повышения температур выкипания фракций одной и той же нефти содержание твердых n -алканов уменьшается, в то время как содержание твердых углеводородов растет, а наличие в этих углеводородах длинных алкильных групп обуславливает сходство их с n -алканами в характере кристаллизации и взаимодействия с депрессорами.

Проведенные испытания электрических свойств, молекулярно-массового распределения, растворимости разработанных фосфорсодержащих полиолов показали, что они являются эффективными депрессантами n -алканов, обеспечивают сдвиг температуры процесса кристаллообразования n -алканов в область низких температур вплоть до -35°C .

Из литературы известно [4], что изучение закономерностей совместной поликонденсации галоидсодержащих мономеров и фосфорсодержащих соединений привлекает все большее внимание исследователей благодаря возможности создания на их основе олигомеров с заданными свойствами. С другой стороны, изучение кинетики и механизма взаимодействия дигалоидов с вышеуказанными соединениями значительно расширит наши знания в области необратимых поликонденсационных процессов, и мы считаем, что эти исследования способствуют, восполнению имеющийся в этой области пробел. Последнее и предопределило необходимость исследовать поведение фосфорсодержащих соединений, после тщательной очистки в реакциях поликонденсации с дигалоидалкилом, содержащим в своей структуре два отрицательных центра (α, β -дихлоргидринглицерина) с целью получения высокомолекулярных присадок на основе продуктов этих реакций. Состав и строение синтезированных фосполиолов установлены элементным анализом и методами ИК-, ПМР-, ЯМР ^{31}P -спектроскопией.

В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний следующих групп: интенсивная полоса поглощения в области $2550\text{--}2568\text{ см}^{-1}$ соответствует гидроксильным группам, полоса поглощения средней интенсивности в области $2360\text{--}2368\text{ см}^{-1}$ характерна для P-H связей, в области $2548\text{--}2556\text{ см}^{-1}$ – для групп $-\text{CH}_2-$, полосы поглощения в области $1370\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ отнесли к группе $-\text{P-O-}$, а интенсивную полосу поглощения в области $1255\text{--}1260\text{ см}$ к группе $\text{P} = \text{O}$.

Таблица 1 – Условия синтеза олигомеров и некоторые свойства полученных фосполиолов (ФСК : ДХГ = 1 : 1, $\tau = 5$ час, $T = 353\text{ K}$)

Среда	Выход, %	C, моль/л	Молекулярная масса полиолов	n_{D}^{20}	$d_{4,20}^{20}$ г/см ³	$\eta_{\text{пр}0,1}$ КС1
В массе	92,2	1,0	1865	1,4788	1,3184	0,40
Этанол	88,9	2,0	1980	1,4748	1,3071	0,36
Ацетон	74,7	1,5	1160	1,4738	1,3134	0,26
и-Пропанол	85,6	2,0	1669	1,4746	1,3154	0,38

В ПМР спектре присутствует сложный сигнал в области $4,70\text{--}4,22$ м.д. содержащий, судя по интегральной кривой три химических сдвига. Вероятно, мультиплетный сигнал соответствует концевым гидроксиметиленовым группам олигомера, а мультиплетный сигнал в области $3,9\text{--}3,75$ м.д. внутренним оксифосфатным группам. Протонный сигнал в области $3,61$ м.д. соответствует оксигруппе, связанной с фосфором. Присутствующий в таких случаях дублет отследить не представляется возможным ввиду близко расположенного мультиплетного сигнала.

Установлено, что исследуемая реакция протекает в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка, таким образом, скорость реакции пропорциональна концентрациям дигидрофосфата натрия (ДГФН) и α, β -дихлоргидринглицерина в первой степени.

Таким образом, на основе проведенных экспериментальных исследований нами установлено протекание реакции поликонденсации α, β -дихлоргидринглицерина с дигидрофосфатом натрия, полученным на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов, рассчитаны значения энергии активации, некоторые термодинамические параметры самопроизвольного процесса поликонденсации.



Исследование влияния молекулярно-массового распределения присадки синтезированной на основе реакции сополиконденсации фосфорсодержащего продукта, полученного на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов с эпихлоргидрином, на их свойства как депрессора к маслам привело к следующим результатам. На гель-хроматограммах разработанной присадки (рис. 1) в некоторых случаях кроме пика основного вещества были обнаружены пик низкомолекулярной фракции – примеси ($M = 500$) и пик высокомолекулярной фракции ($M = 1500-20000$). Наличие последней, сильно сказывается на значении M_w , практически не влияя на M_n , что в итоге приводит к существенному изменению отношения M_w/M_n .

Установлено, что модифицированные разработанными присадками смазки не подвержены синерезису, при этом выявлено, что наполнители (например, графит) также повышают коллоидную стабильность смазок.

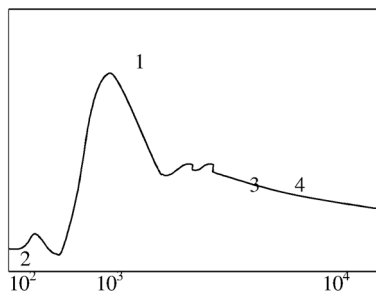


Рисунок 1 – Гель-хроматограммы синтезированной присадки на основе реакции сополиконденсации эпихлоргидрина с фосфористой кислотой:

1 – основное вещество; 2 – низкомолекулярная примесь;
3 – высокомолекулярная фракция; 4 – пик в области эксклюзии

Химическую стабильность смазок определяли окислением навески их в бомбе под давлением кислорода (8 атм) при 100 °С или выдерживали навески в специальных кюветах в термостате при повышенной температуре. О стабильности судили по количеству поглощаемого кислорода, во времени и по нарастанию кислотных чисел смазок.

Установлено, что введение разработанных присадок в состав смазок приводит к уменьшению воды, вследствие гидрофильности композиции, что также снижает коррозию металлических частей механизмов.

Кислотность и кислотное число модифицированных разработанными нами присадками смазок определяли по ГОСТ 5985-59. Индикатором служил нитрозиновый желтый (дельта) или фенолфталеин. При испытании многих смазок и специальных масел, содержащих окисленные нефтепродукты, кислотные числа, определенные с применением нитрозинового желтого и фенолфталеина, не совпадали.

Вязкость пластичных смазок измеряли на автоматическом капиллярном вискозиметре, так как она определяет возможность их заправки в механизмы запуска машин, а также потери мощности на трение. Особенно важно знать вязкость смазок при низких температурах. При постоянной температуре вязкость изменяется в зависимости от скорости деформации смазок. Обычно в стандартах на смазку регламентируется максимально допустимое значение вязкости при той или иной низкой температуре и скорости деформации.

Предел прочности на сдвиг это минимальное напряжение сдвига, вызывающее разрушение структурного каркаса пластичной смазки и переход ее к вязкому течению. Этот показатель измеряли на капиллярном пластометре К-2.

Таким образом, проведенные нами исследования молекулярно-массового распределения, растворимости разработанных фосфорсодержащих присадок и полиолов показали, что они являются эффективными депрессантами n-алканов, которые сдвигают температуру процесса кристаллообразования n-алканов в область низких температур вплоть до –35 °С.

Литература:

1. Программа стратегии действия Республики Узбекистан. – Т., 2016.
2. Цветков В.В. Присадки и присадочные материалы к маслам. – М. : Химия, 2015.
3. Махманов Д.М. Разработка присадок к нефтепродуктам на основе отходов : Дис. ... канд. техн. наук. – Т. : ТХТИ, 2012.
4. Хакимов А.М. Разработка депрессорных присадок к нефтепродуктам : Дис. ... канд. техн. наук. – Т. : ИОНХ АН РУз, 2008.

References:

1. Program of strategy action of the Republic of Uzbekistan. – T., 2016.
2. Svetkov V.V. Additives and additive materials to oils. – M. : Chemistry, 2015.
3. Makhmanov D.M. Development of additives to oil products on the basis of waste : Yew. ... Cand. Tech. Sci. – T. : THTI, 2012.
4. Hakimov A.M. Development of depressor additives to oil products : Yew. ... Cand. Tech. Sci. – T. : IONH AN RUZ, 2008.