



УДК 564.48.01

НОВЫЙ ФОРМАТ ПРИСАДОК, С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

NEW FORMAT ADDITIVE, WITH PERFECTED CHARACTERISTIC

Рахимбабаева Мархамат Шакировна

преподаватель,
Ташкентского архитектурно-строительного института
id.yug2016@gmail.com

Махманов Дониёр Махманович

доцент,
Ташкентского института
текстильной и легкой промышленности

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые вопросы создания новых и высокоэффективных присадок антикоррозионного и депрессорного действия на основе доступных и дешевых сырьевых ресурсов. Определены основные практические характеристики присадок, выявлены кинетические закономерности и механизмы антикоррозионной защиты металлических деталей машин и конструкции.

Ключевые слова: присадка, антикоррозионная защита, синтез, механизм, депрессор, сыре, ресурс, реология, кинетика, скорость, вязкость.

Rakhimbabayeva Markhamat Shakirovna

Lecturer,
Tashkent Architectural
and Construction Institute
id.yug2016@gmail.com

Makhmanov Doniyor Makhmanovich

Associate Professor,
Tashkent Institute
of Textile and Light Industry

Annotation. In article are considered some questions of the creation new and hither efficient additive anticorrosion and depressor of the action on base available and cheap raw materials resource. They are determined main practical features additive, are revealed kinetic regularities and mechanisms anticorrosion protection of the metallic details of the machines and designs.

Keywords: additive, anticorrosion protection, syntheses, mechanism, depressor, cheese, resource, rheologiya, kinetics, velocity, viscosity.

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.

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.

Известно, что введение в моторное масло олеиновой кислоты улучшает его антифрикционные и противоизносные свойства. В свободном состоянии олеиновая кислота усиливает коррозионную активность масла [1]. Известна антифрикционная маслорастворимая присадка для двигателей внутреннего сгорания. Недостаток этой промышленной присадки заключается в том, что максимальных значений антифрикционные и противоизносные свойства достигают при различных ее концентрациях в базовом масле. Кроме того, при высоких нагрузках снижаются ее трибологические свойства. Как известно, одним из основных ингибиторов процесса окисления в щелочной среде является йод. Введение йода в кристаллической форме [2] приводит к увеличению коррозионной активности среды, причем его соединение с аммонийной группой ведет к образованию взрывоопасных продуктов. В некоторых зарубежных компаниях, находят применение присадки [3] на основе олеиновой кислоты и аммонийной группы, представленной в виде аммиака безводного. Однако и у этой присадки, имеются недостатки, заключающиеся в недостаточных трибологических характеристиках и низкой антиокислительной стабильности.

Целью проводимых нами исследований является улучшение антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств смазочных материалов. Для достижения поставленной цели, были исследованы реакции взаимодействия олеиновой кислоты, аммиака безводного и спиртового раствора йода, представляющий смесь нейтрализованной олеиновой кислоты, амида и этилового эфира олеиновой кислоты и олеата йода при следующем соотношении исходных компонентов, мас. %: Безводный аммиак (на 100 % олеиновой кислоты) – 2–6, Йод (спиртовой 5 %-ный раствор) – 0,5–3, Олеиновая кислота – 100. В результате взаимодействия этих двух компонентов в карбоксильной группе -COOH гидроксил OH частично замещен в амидогруппу NH₂ с образованием смеси, состоящей из нейтрализованной олеиновой кислоты и амида олеиновой кислоты с общей формулой R-CONH₂ и этилового эфира данной кислоты с общей формулой R-COO-C₂H₅.

В олеиновую кислоту вводили йод в виде спиртового 5 %-ного раствора, затем смесь нагревают до 100–110 °С и проводили ее барботирование (продувку) безводным аммиаком в течение 30–40 мин. В качестве спиртового раствора йода использовали 5 %-ный раствор йода в этиловом спиртепроиз-



водства фармацевтической промышленности. Полученную присадку растворяли в минеральном масле. Испытываемые составы добавляют в количестве 1 мас. % в индустриальное масло общего назначения для всех испытаний. Растворимость хорошая. Выпадения в осадок не наблюдается. Антагонистического проявления в отношении трибологических характеристик нет.

Закономерности реакции взаимодействия вышеуказанных реагентов изучали при эквимольных соотношениях исходных компонентов в широком интервале температур в течение 120 минут. Протекание процесса поликонденсации контролировали потенциометрическим титрованием кислотных групп. Поскольку изменение приведенной вязкости и выделение иодидного-иона являются прямым результатом описываемых процессов, то количественная оценка двух этих факторов и послужила методом определения скорости поликонденсации олеиновой кислоты и аммиака.

Данными исследований показано, что скорость реакции поликонденсации зависит от температуры. В изученном интервале температур (343–363 К) – наибольшая скорость реакции наблюдается при 363 К. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что кинетические кривые наилучшим образом согласуются в координатах: $\frac{1}{1-P} - \tau$ от $P = 0,8$ до окончания

реакции. Это позволило сделать заключение, что во всех изученных случаях кинетические данные лучше описываются уравнением второго порядка. На основании температурной зависимости процесса поликонденсации определена его энергия активации, которая составляет 28,4 кДж/моль. Продукты реакции представляют собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, их физико-химические характеристики и условия поликонденсации приведены в таблице 1.

Состав и строение синтезированных фосполиолов установлены элементарным анализом и методами ИК-, ПМР-, ЯМР 31P-спектроскопией.

В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний следующих групп: интенсивная полоса поглощения в области 2550–2568 см⁻¹ соответствует гидроксильным группам, полоса поглощения средней интенсивности в области 2360–2368 см⁻¹ характерна для C-NH связей, в области 2548–2556 см⁻¹ – для групп -CH₂-, полосы поглощения в области 1370–1350 см⁻¹ отнесли к группе -N-O-, а интенсивную полосу поглощения в области 1255–1260 см к группе CN.

Использование спиртового раствора йода обеспечивает существование йодид-иона по схеме $3I_2 + 6OH^- = 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$, что в органической фазе облегчает переход в форму комплекса соли и метамолекулярного йода ($MeI \cdot I_2$). Активная способность йода образовывать метамолекулярные соединения обеспечивает улучшение антифрикционных и противоизносных свойств смазочных материалов. При соотношении до 6 % аммиака на 100 % олеиновой кислоты продукт взаимодействия, согласно промышленного образца, представляет собой смесь олеиновой кислоты и амида олеиновой кислоты, создающих щелочную среду, обеспечивающую активное ингибирование йодид-ионами процессов окисления и полимеризация в смазочных материалах. Йодид-ион разлагает перекиси до устойчивых продуктов, возвращаясь сам в состояние устойчивой молекулы по схеме:



Кроме этого, происходит устранение свободных радикалов согласно схеме рекомбинации, а также возможно взаимодействие йода с углеводородным радикалом с образованием галоидпроизводных. Таким образом обеспечивается улучшение антиокислительных свойств смазочных материалов. Данная присадка соответствует критерию «экологически чистых», т.к. не имеет никаких вредных и токсичных компонентов. Таким отличием являются использование в качестве галогена йода в виде спиртного раствора, который обеспечивает повышение антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств смазочного материала. Это достигается использованием в качестве присадки взаимодействия олеиновой кислоты и аммиака в присутствии спиртового раствора йода, представляющего смесь нейтрализованной олеиновой кислоты, амида олеиновой кислоты с общей формулой R-CONH₂ и этилового эфира олеиновой кислоты с общей формулой R-COO-C₂H₅, в котором йод существует в форме йодид-иона и комплекса соли олеиновой кислоты, представляющей олеат йода. Применение продукта взаимодействия олеиновой кислоты, аммиака и спиртового раствора йода улучшает антифрикционные, противоизносные и антиокислительные свойства. Концентрация раствора йода спиртового при синтезе присадки в указанных границах обусловлена тем, что при введении менее 0,5 мас. % наблюдается резкое улучшения трибологических и антиокислительных свойств по отношению к промышленным присадкам ЭФО и ЦИАТИМ. При концентрации более 3,0 мас. % возникает вероятность образования кристаллического йода с дальнейшим превращением его во взрывоопасный йодид аммония. Результаты лабораторных испытаний показали, что предлагаемое техническое решение позволяет снизить коррозионную активность присадки по сравнению с присадками ЭФО и ЦИАТИМ (в 1,04–1,13 раза), улучшить антифрикционные (в 1,01–1,09 раза) и противоизносные (в 1,33–1,5 раза) свойства. Также предлагаемый вариант присадки обладает более высокой антиокислительной стойкостью: по щелочному числу в 1,58–1,74 раза и по вязкости в 1,07–1,09 раза. Таким образом, происходит улучшение эксплуатационных свойств товарных смазочных материалов. Полученная присадка при добавлении в минеральное масло хорошо растворяется в нем и не выпа-



дает в осадок с течением времени. При нагревании масла с присадкой ядовитых испарений не наблюдается. В таблице 1, приведены основные прикладные характеристики индустриального масла, модифицированного различными присадками.

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства индустриального масла общего назначения (ГОСТ 20799-79)

№ п.п.	Показатели	Присадка ЦИАТИМ	Присадка ЭФО	Присадка Ферад	ПДМ
1.	Плотность, г/см ³	0,89	0,87	0,84	0,905
2.	Кинематическая вязкость при 50 °С, Ст. (м ² /с)	4–5	7	6–7	12–14
3.	Температура застывания, °С	–20	–18	–24	–30
4.	Температура вспышки (открытый тигель), °С	120	118	122	154
5.	Коксуемость, % (масс)	0,04	0,06	0,003	–
6.	Зольность, % (масс)	0,05	0,008	0,006	0,002
7.	Кислотное число, мг КОН/мг	0,05	0,05	0,05	0,02
8.	Испытание на термостабильность и коррозию	Слабо выдерживает			выдерживает

Примечание: ПДМ-присадка Дониёра-Махманова.

Установлено, что физико-химические характеристики модифицированных присадками масел зависят от структуры углеводородов, входящих в их состав. Они определены методом ИК-спектроскопии, результаты которого свидетельствуют о том, что в составе дизельного топлива имеются ненасыщенные парафиновые соединения, что объясняет низкую плотность и вязкость данного дизельного топлива. Как известно, парафиновые соединения повышают рыхлую структуру, увеличивая объем в надмолекулярной структуре углеводородов, поэтому их часто используют в качестве пластификаторов, смягчителей пластических масс, резин и т.д.

Сравнительные данные об антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойствах предлагаемого технического решения. Образцы присадки оценивали лабораторными методами. Испытания на антифрикционные и противоизносные свойства производили на машине трения СМТ-1 по схеме «ролик-сегмент», обеспечивающей контакт по линии при нагрузке 1471,5 Н и частоте вращения 500 мин⁻¹. В качестве материалов пары трения взяты СЧ-24 (ролик) и фрагмент второго компрессионного кольца двигателя ЗМЗ-53 из серого чугуна с пластинчатым графиком (сегмент). Антифрикционные свойства оценивали по изменению момента трения Мт. Противоизносные свойства оценивали весовым методом с помощью весов ВЛР-200 с точностью измерения до 10⁻⁴ г. Время испытания – 60 мин. Уровень коррозионной активности определяли в соответствии с ГОСТ 20502-75 (метод Б) на приборе АП-1 по изменению массы пластин. В качестве материала, подвергающегося испытанию, использовали образцы сталеалюминиевого вкладыша двигателя ЗМЗ-53. Испытание антиокислительных свойств проводили в соответствии с ГОСТ 18136-72 на приборе ТСМ в течение 6 ч в присутствии медного катализатора. Щелочное число определяли по ГОСТ 17362-71. Вязкость образцов смазочных композиций до и после испытания определяли в соответствии с ГОСТ 33-82. Результаты лабораторных испытаний показали (табл. 1), что предлагаемый состав присадки позволяет снизить коррозионную активность присадки по сравнению с промышленными присадками Ферад, ЦИАТИМ и ЭФО (в 1,04–1,13 раза), улучшить антифрикционные (в 1,01–1,09 раза) и противоизносные (в 1,33–1,5 раза) свойства. Также предлагаемый вариант присадки обладает более высокой антиокислительной стойкостью: по щелочному числу в 1,58–1,74 раза и по вязкости в 1,07–1,09 раза.

Таким образом, нами разработаны новые экологически чистые, дешёвые и доступные антикоррозионные и депрессорные присадки многоцелевого назначения. Практическое применение разработки может решить многие технологические, экономические и социальные проблемы не только нефтегазовой промышленности, но и сектора экономики в целом.

Литература:

1. Некрасов С.С., Сергеев И.М. Присадки к автомобильному транспорту. – М. : Феникс, 2012. – С. 370.
2. Григорьев Б.П. [и др.]. Трибология и надежность машин. – М. : Тяжмаш, 2011. – С. 233.
3. Зильберман Д.И. Зарубежные масла и присадки. – М. : Иностранная литература, 2010. – С. 248.

References:

1. Nekrasov S.S., Sergeev I.M. Additives to automobile transport. – M. : Phoenix, 2012. – P. 370.
2. Grigoriev B.P. [et al.]. Tribology and reliability of machines. – M. : Tyazhmash, 2011. – P. 233.
3. Zilberman D.I. Foreign oils and additives. – M. : Foreign Literature, 2010. – P. 248.