

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 665.7.038.2

DOI 10.52928/2070-1616-2023-47-1-82-87

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ВЫСШИХ АМИНОВ
НА СВОЙСТВА ПРИСАДОК СУКЦИНИМИДНОГО ТИПА****А.В. ДОЩЕНОК, Е.И. МАЙОРОВА,
канд. пед. наук, доц. И.В. БУРАЯ***(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*

Представлены результаты комплекса исследований по влиянию строения высших аминов и их композиций, применяемых в промышленном синтезе, на свойства сукцинимидных присадок. Проанализированы свойства и выход продуктов реакций синтеза на каждой стадии процесса в зависимости от молярной массы и положения аминогрупп в структуре исходных аминов. Проведен сравнительный анализ диспергирующих свойств полученных сукцинимидных присадок.

Ключевые слова: *смазочные материалы, моторные масла, сукцинимидные присадки, амины, сажа, диспергирующие свойства.*

Введение. За последние годы двигатели внутреннего сгорания, используемые на автотранспортных средствах, претерпели существенные изменения, обусловленные постоянно ужесточающимися экологическими требованиями. Изменения коснулись и свойств используемых в двигателестроении материалов. Снижение металло- и материалоемкости сопровождается улучшением технико-экономических показателей, в которые входит рост удельной мощности двигателя с одновременным снижением удельного расхода топлив и масел [1].

Переход к экологическим стандартам Евросоюза обусловил жесткие требования к двигателестроителям и производителям не только топлив, но и смазочных материалов и присадок к ним. Для выполнения установленных норм содержания токсичных веществ в отработанных газах применяется выпускная система, включающая в себя сажевый фильтр (Particulate Filter – англ.). Образовавшаяся при разложении и окислении присадок зола при попадании в фильтр оседает и накапливается в нем, что существенно уменьшает срок эксплуатации сажевого фильтра. По этой причине перспективным направлением совершенствования качества смазочных материалов является разработка моторных масел категории low SAPS (Sulphated Ash, Phosphorus и Sulphur – англ.), содержащих в минимальном количестве сульфатную золу, фосфор и серу, одновременно характеризующихся улучшенными химмотологическими свойствами [2].

Цель добавления дисперсантов в моторные масла low SAPS – это значительное повышение дисперсности попадающих в масло или образующихся в нем нерастворимых загрязнений и надежная стабилизация образующейся суспензии. При этом предотвращается выпадение осадков в картере двигателя, под крышкой механизма газораспределения, на сетке маслоприемника, значительно уменьшается количество отложений в масляных фильтрах и продлевается время их эффективной работы, резко сокращается рост вязкости масла, обусловленный его загрязнением нерастворимыми частицами [2].

Диспергирующие присадки представляют собой беззольные органические соединения, предотвращающие флокуляцию и коагуляцию коллоидных частиц путем удерживания во взвешенном состоянии нерастворимых в масле продуктов сгорания, которые могут составлять до 10% масс. в случае масел для дизельных двигателей. Они также предотвращают агломерацию асфальтенов в твердые частицы размерами 0,6–1,5 мкм. Таким образом, они устраняют образование отложений на металлических поверхностях, увеличение вязкости масла и отложение шлама в двигателе, снижают коррозионный износ вследствие нейтрализации кислых продуктов сгорания. Эффективность действия дисперсантов в большей степени проявляется при низкой и умеренной температурах масла, т.е. при езде в городе на небольшие расстояния, с частыми остановками и ограничениями скорости движения автомобиля [3].

Наиболее распространенные дисперсанты – сукцинимиды, полиэферы, высокомолекулярные основания Манниха, алкенилированные полиамины.

Для их строения характерно наличие длинного углеводородного радикала и полярной головки в виде полиаминной или сложноэфирной группировки. Полярными головками молекулы дисперсанта прочно закрепляются на поверхности нерастворимой частицы, а углеводородные хвосты обеспечивают удержание образовавшегося агрегата в объеме масла и препятствуют слипанию частиц, их укрупнению. Для достижения эффекта в широком диапазоне температур и придания дисперсантам других ценных свойств их часто модифицируют или комбинируют друг с другом. Так, например, хорошо известен противоизносный эффект сукцинимидов, содержащих бор или серу и молибден [5].

Основная часть. Основным классом диспергирующих присадок, получивших широкое распространение, являются сукцинимиды. Их отличительные преимущества: эффективное диспергирующее действие, значительно более высокое, нежели у моюще-диспергирующих присадок других типов, и принадлежность к категории материалов Low SAPS, поскольку они не содержат металлы, серу и фосфор [2].

Промышленный синтез сукцинимидных присадок в основном осуществляется взаимодействием α -олефинов или их высокомолекулярных олигомеров (молярная масса 1000–2500 кг/кмоль) с малеиновым ангидридом и дальнейшей обработкой полученных производных янтарного ангидрида различными аминами (алифатическими, ароматическими, полиаминами).

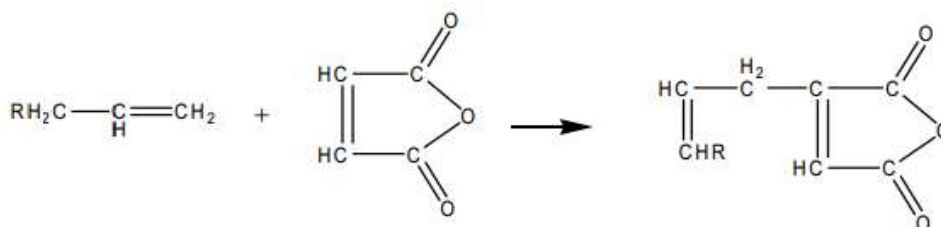
Таким образом, в процессе синтеза можно выделить следующие стадии:

- 1) конденсация α -олефинов или их высокомолекулярных олигомеров с малеиновым ангидридом с образованием продукта реакции – алкенилянтарного ангидрида;
- 2) аминирование – *N*-ацилирование аминов алкенилянтарным ангидридом, в результате которого образуются моноамиды алкенилянтарной кислоты;
- 3) имидирование – циклизация моноамида алкенилянтарной кислоты, приводящая к образованию циклического имида алкенилянтарной кислоты.

Основной задачей исследования являлось определение влияния типа применяемых аминов на физико-химические свойства присадок сукцинимидного типа для совершенствования существующей промышленной технологии их получения и достижения стабильности качественных показателей.

Для приготовления алкенилянтарного ангидрида (далее – АЯА) в работе использовался полиизобутилен молярной массой 1300 кг/кмоль (далее – ПИБ-1300) и малеиновый ангидрид. Стадия малеинирования ПИБ-1300 осуществлялась в лабораторном реакторе при температуре 210–225 °С и повышенном давлении.

Схема реакции малеинирования полиизобутилена имеет следующий вид [4]:



Приоритетной задачей при синтезе полиизобутилена с малеиновым ангидридом является обеспечение полноты протекания основной реакции с получением АЯА. Непрореагировавший ПИБ, переходя в готовый продукт, ухудшает его низкотемпературные свойства и снижает диспергирующую способность.

Необходимо также отметить, что при реакции малеинового ангидрида с олефинами или их олигомерами наряду с простым продуктом присоединения – производным ангидрида янтарной кислоты, образуется некоторое количество продуктов конденсации более сложного состава (смола). Их природа и свойства до сих пор слабо изучены. Предполагается, что смолы являются результатом дальнейшего присоединения малеинового ангидрида к образующимся продуктам, а также полимеризации ненасыщенных соединений (олефинов, полиизобутиленов). Получившиеся смолы далее удаляются на стадии очистки.

По завершению синтеза АЯА был проведен аналитический контроль реакционной смеси, результаты которого приведены в таблице 1.

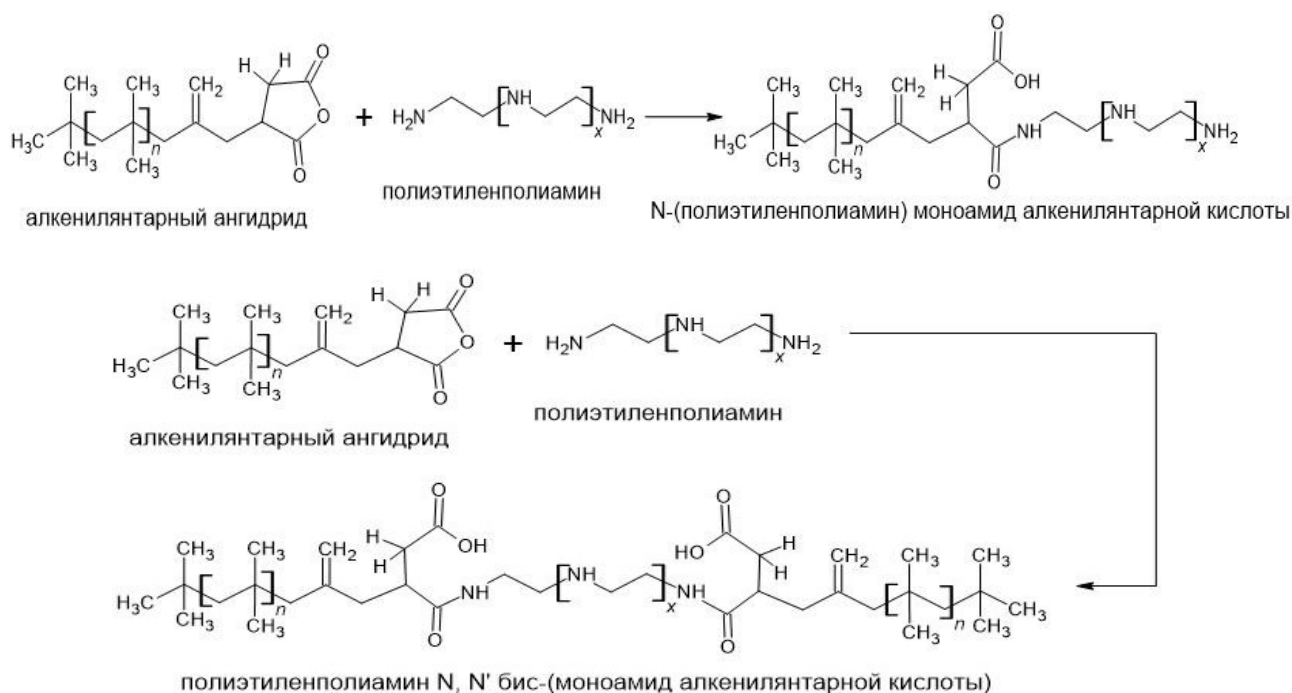
Таблица 1. – Результаты аналитического контроля синтеза алкенилянтарного ангидрида

Показатели	Нормативный документ	Значение показателя
Кислотное число, мг КОН/г	ГОСТ 11362-96	102,8
Массовая доля активного вещества, %	Методика ООО «ЭддиТек»	83,7
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2016	951,3

Согласно расчетам, теоретическое кислотное число АЯА составляет 102,14 мгКОН/г. Следовательно, можно утверждать о полноте протекания реакции между полиизобутиленом и малеиновым ангидридом.

Затем было выполнено разбавление АЯА маслом индустриальным И-20А до содержания активного вещества 50%.

На следующем этапе осуществлялось *N*-ацилирование аминов алкенилянтарным ангидридом. Традиционно реакции ацилирования аминов ангидридами карбоновых кислот проводят в отсутствие катализаторов при относительно невысоких температурах (как правило, не более 100 °С) и при атмосферном давлении. Реакционная способность ангидридов карбоновых кислот зависит от их молярной массы – низшие реагируют с большей скоростью, чем высшие. Этим обосновываются условия ведения процесса в промышленности: температура – 70–95 °С, давление – атмосферное, время реакции – 0,5–1 ч. При использовании полиалкиленполиаминов ацилирование может проходить по любой аминогруппе, доступной для атаки. Например, аминирование полиалкиленполиаминов одной или двумя молекулами алкенилянтарного ангидрида [4]:



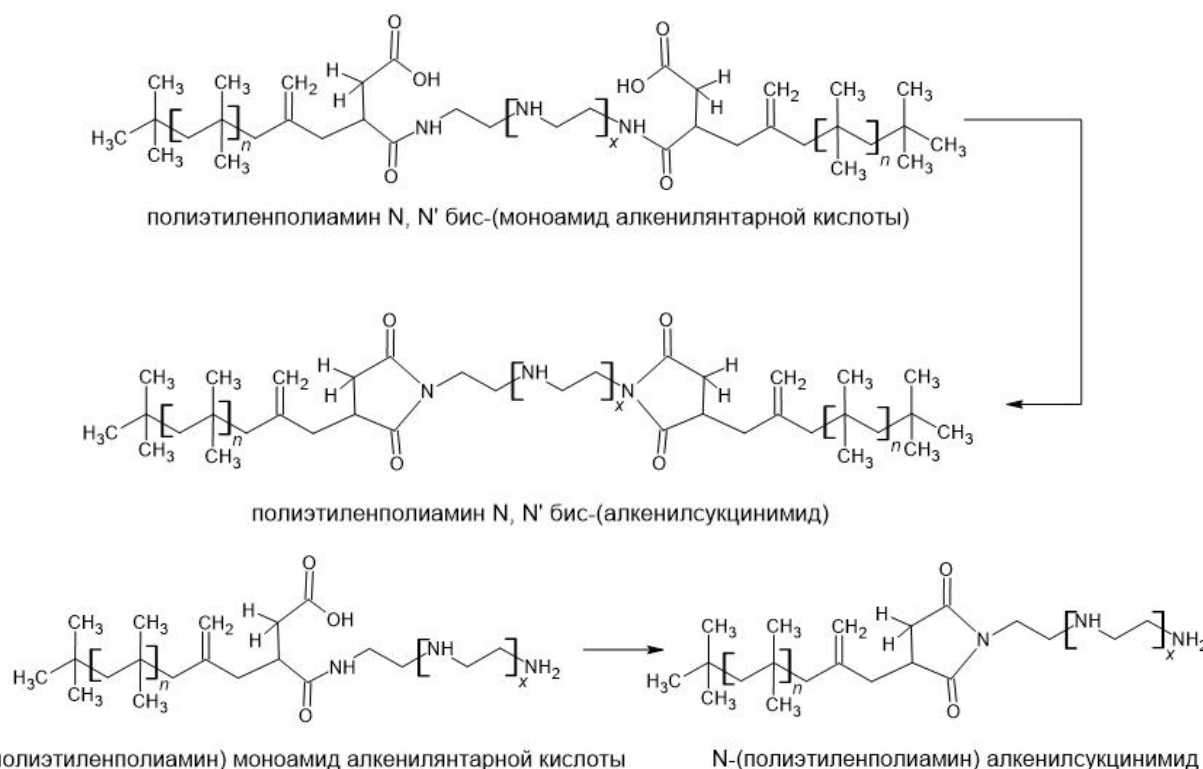
Всего на этапе эксперимента было проведено 13 лабораторных синтезов с различными вариациями аминов и их смесей. Выбор аминов был обусловлен молярными массами и типом аминогрупп, т.к. каждый из них по-разному реагирует с алкенилянтарным ангидридом. Первичная группа $-NH_2$ дает циклические имиды, вторичная $-NH-$ – амиды и карбоновые кислоты, а третичная группа $-N$ вообще не реагирует с ангидридом [4]. Таким образом, были выбраны следующие амины: этилендиамин (далее – ЭДА), диэтилентриамин (далее – ДЭТА), триэтилететрамин (далее – ТЭТА), тетраэтиленпентамин (далее – ТЭПА), пентаэтиленгексамин (далее – ПЕГА), смесь полиэтиленполиаминов (далее – ПЭПА) и смесь высших аминов. Процент вовлечения (массовая доля) аминов рассчитывался теоретически с учетом образования бис-имидной структуры согласно стехиометрии. С диэтилентриамином было проведено 3 лабораторных синтеза, с максимальным образованием моно-, бис- и смешанных структур. В таблице 2 представлены характеристики аминов и их смесей.

Таблица 2. – Информация об исследуемых аминах

Название	Формула	Молярная масса	Вовлечение, % масс.
ЭДА (Этилендиамин)	$C_2H_8N_2$	60,10	1,6
ДЭТА (Диэтилентриамин)	$C_4H_{13}N_3$	103,20	2,7/4,0/5,4
ТЭТА (Триэтилететрамин)	$C_6H_{18}N_4$	146,23	3,8
ТЭПА (Тetraэтиленпентамин)	$C_8H_{23}N_5$	189,30	4,8
ПЕГА (Пентаэтиленгексамин)	$C_{10}H_{25}N_6$	232,40	5,9
ПЭПА (полиэтиленполиамины технические)	–	240,00	6,1
Смесь тяжелых полиаминов	–	250,00	6,3
ДЭТА+ТЭПА	–	146,25	1,3/2,4
ДЭТА+ПЕГА	–	167,80	1,3/3,0
ТЭПА+ПЕГА	–	210,85	2,4/2,9
ДЭТА+ТЭПА+ПЕГА	–	174,79	0,9/1,6/2,0

На следующей стадии имидирования осуществлялась циклизация моноамида алкенилянтарной кислоты с образованием циклического алкилсукцинимиды. Получение имидов из дикарбоновых кислот или их моноамидов предусматривает нагревание амида, сопровождающееся отщеплением молекулы воды, замыканием кольца и образованием соединения, в котором две ацильные группы связаны с азотом.

Эффективная циклизация достигается путем нагревания моноамидов карбоновых кислот при температуре не более $200\text{ }^\circ\text{C}$ под вакуумом для удаления реакционной воды. Также смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции и более эффективному удалению воды способствует продувка реакционной смеси инертным газом, например, азотом. В ряде случаев, когда сырье не выдерживает жестких условий, используют катализаторы – кислоты Льюиса. Стадия имидирования при производстве сукцинимидных присадок проводится при температуре $170\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ под вакуумом не ниже минус 85 кПа. Среди побочных реакций стоит выделить поликонденсацию свободной карбоксильной группы с аминогруппой, приводящей к образованию полимерных соединений – полиамидов [4].



Несмотря на то, что образование циклических имидов является основным направлением взаимодействия полиаминов и алкенилянтарного ангидрида, в ряде случаев могут протекать побочные реакции. Реакция ацилирования по вторичному атому азота является неблагоприятной, т.к. свободная карбоксильная группа не имеет возможности замкнуться в кольцо с образованием циклического имида, что в свою очередь может спровоцировать протекание побочных реакций. Поэтому при производстве сукцинимидных присадок молярное соотношение алкенилянтарный ангидрид:полиамин, а также тип применяемых полиаминов имеют важное значение.

Для оценки диспергирующей способности масел с присадками использовалась методика ООО «Эдди-Тек». Метод основан на перемешивании испытуемого образца масла с мелкодисперсной сажей. Сажа в данном случае используется для имитации агрегатов, образующихся при неполном сгорании дизельного топлива в ДВС и загрязняющих масло. Результатом сажевого теста является разность кинематических вязкостей при 100 °С испытуемого образца масла после и до введения сажи [6].

В таблице 3 приведены результаты исследования сукцинимидных присадок, полученных на основе различных аминов и их смесей.

Таблица 3. – Результаты аналитического контроля сукцинимидных присадок, полученных на основе различных аминов и их смесей

Название используемого амина	Кинематическая вязкость при 100°С, м ² /с	Щелочное число, мг КОН/1г	Кислотное число, мг КОН/1 г	Содержание азота, % м	Массовая доля свободных полиаминов, %	Сажевый тест, мм ² /с
ЭДА	205,5	1,1	2,1	0,8	0,08	39,4
ДЭТА	219,6	13,3	1,1	1,2	0,08	22,4
ТЭТА	236,4	24,1	1,2	1,4	0,08	15,1
ТЭПА	251,7	36,5	1,1	1,8	0,08	8,7
ПЕГА	297,4	46,1	1,5	2,2	0,08	4,2
ПЭПА	276,0	43,0	1,1	2,0	0,08	5,8
Смесь тяжелых полиаминов	292,8	47,8	1,1	2,1	0,08	3,7
ДЭТА+ТЭПА	235,1	25,8	1,1	1,5	0,08	12,0
ДЭТА+ПЕГА	254,9	31,3	1,4	1,6	0,08	8,7
ТЭПА+ПЕГА	262,2	38,7	1,1	1,8	0,08	10,8
ДЭТА+ТЭПА+ПЕГА	246,1	30,4	0,9	1,6	0,08	13,0

Исходя из таблиц 1–3 выявлены следующие закономерности:

- Уменьшение значения кислотного числа в сукцинимидных присадках обусловлено увеличением количества АЯА, вступившего в реакцию с амином, что характеризует полноту протекания основной реакции.
- С увеличением молярной массы аминов происходит увеличение вязкости присадки. В свою очередь, с увеличением вязкости сукцинимидных присадок улучшается индекс вязкости готовых масел – важнейший показатель, определяющий пусковые и эксплуатационные характеристики машин и механизмов.
- Повышение щелочного числа обусловлено увеличением содержания азота в присадке: усиление проявления моющих и адсорбционных свойств происходит за счет притяжения молекул дисперсанта, обладающих большей основностью, к кислым центрам на поверхности частиц сажи. Относительно высокое щелочное число сукцинимидных присадок играет важную роль в приготовлении пакетов присадок: возможно снизить содержание высокощелочных моющих присадок в пакете, что приведет к снижению зольности сульфатной в готовом моторном масле, а соответственно, и к увеличению класса товарных масел.
- Содержание свободных полиаминов может быть минимальным при подборе оптимальных условий технологии синтеза, обеспечивающих полноту протекания основной реакции.
- За счет увеличения массовой доли азота происходит увеличение полярности молекул присадки, вследствие чего увеличивается адсорбция сукцинимида на поверхности сажи. Однако при слишком высоком содержании азота в сукцинимидной присадке возможно проявление агрессивности к фторкаучуковым уплотнениям (влияние на эластомеры). Также недостатком дисперсанта с высокой массовой долей азота является агрессивность к сплавам меди и свинца в подшипниках. Для снижения агрессивности производится обработка сукцинимидных присадок соединениями бора, которые улучшают противозносные свойства.
- С увеличением молярной массы амина улучшается показатель сажевого теста. Благодаря увеличению доли полиэтиленаминных цепей и, как следствие, повышению полярности и количества доступных для взаимодействия аминокрупп, увеличивается адсорбция сукцинимида на поверхности сажи.

Цвет ASTM объясняется условиями лабораторного синтеза, поскольку в промышленных условиях синтеза сукцинимидных присадок (ООО «ЭддиТек») цвет готового сукцинимида на порядок ниже. Это обусловлено особенностями процессов, протекающих в используемых в производстве роторно-пленочных испарителях, и временем контакта при максимальных температурах, которое значительно меньше, чем в лабораторных условиях.

В таблице 4 приведены характеристики сукцинимидной присадки, полученной синтезом на основе ДЭТА, при условии максимального образования моно-, бис- и смешанных (смесь) структур.

Таблица 4 – Аналитический контроль сукцинимидной присадки с вовлечением ДЭТА

Показатели качества	ДЭТА (смесь)	ДЭТА (моно-)	ДЭТА (бис-)
Вовлечения амина, % масс.	4,0	5,4	2,7
Кинем. вязкость при 100°C, мм ² /с	222,03	225	219,6
Щелочное число, мг КОН/1 г	21,59	25,99	13,28
Кислотное число, мг КОН/1 г	0,69	0,67	1,13
Содержание азота, % масс.	1,42	1,58	1,15
Цвет, единицы ASTM (15:85% об.)	4,3	4,4	3,7
Сажевый тест, мм ² /с	10,42	7,26	22,42

Исходя из таблицы 4, можно сделать вывод, что с увеличением в реакционной смеси массовой доли амина увеличивается массовая доля азота в продукте, повышается щелочное число и снижается сажевый тест в сукцинимидной присадке. Это происходит за счет увеличения полярности молекулы сукцинимида. Таким образом, моноструктуры проявляют лучшие диспергирующие свойства, однако повышают влияние на эластомеры. Следовательно, необходим подбор оптимальных структур под конкретные задачи.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что введение различных аминов непосредственно влияет на адсорбцию присадки на саже. Следовательно, сукцинимидные присадки с вовлечением тяжелых полиаминов обладают лучшими диспергирующими свойствами. Помимо вышесказанного, синтезированные беззольные сукцинимидные присадки на смеси высших аминов и ПЭПА могут использоваться не только в качестве компонентов пакетов присадок, но и как самостоятельные продукты за счет своих высоких моющих, вязкостных и адсорбирующих показателей. Также стоит отметить, что смесь тяжелых полиаминов и ПЭПА, в отличие от остальных аминов, является остатком четкой разгонки полиаминов, т.е. побочным продуктом с нерегулярным составом, что значительно снижает его стоимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные тенденции совершенствования двигателей внутреннего сгорания и их влияние на изменение требований к моторным топливам и маслам / П.В. Клишин, А.П. Латышев, Р.И. Алибеков и др. // Технологии нефти и газа. – 2015. – № 6. – С. 3–6.
2. Hackländer A. Typical limit values for motor oils from diesel engines (stationary or non-stationary) / Astrid Hackländer // Öl Checker. – 2010. – Spring. – P. 8.

3. Специальные технологии переработки природных энергоносителей. Производство присадок и пакетов присадок к маслам: учеб.-метод. комплекс / С.В. Покровская, И.В. Бурая, Ю.А. Булавка и др. – Новополюцк: ПГУ, 2014. – 132 с.
4. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение: пер. с англ. / под ред. А.М. Данилова. – 2-е изд. – СПб.: Профессия, 2013. – 928 с.
5. Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г., Буркин К.Е. Синтез молибденодержажих олигоэтиленсукцинимидов // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. – № 5. – С. 63–66.
6. Оценка диспергирующих свойств сукцинимидных присадок к смазочным маслам / Е.И. Майорова, К.П. Антух, А.Г. Уткин и др. // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2021. – № 3. – С. 67–72.

REFERENCES

1. Klishin, P.V., Latyshev, A.P., Alibekov, R.I., Morozov, Yu.L. & Yunisov, I.K. (2015). Sovremennye tendentsii sovershenstvovaniya dvigatelei vnutrennego sgoraniya i ikh vliyanie na izmenenie trebovaniy k motornym toplivam i maslam [Modern trends in improving internal combustion engines and their impact on changing the requirements for motor fuels and oils]. *Tekhnologii nefi i gaza [Technologies of oil and gas]*, (6), 3–6. (In Russ., abstr. in Engl.)
2. Hackländer, A. (2010). Typical limit values for motor oils from diesel engines (stationary or non-stationary). *Öl Checker*, Spring, 8.
3. Pokrovskaya, S.V., Buraya, I.V., Bulavka, Yu.A., Babushkin, M.O. & Zavadskii, A.V. (2014). *Spetsial'nye tekhnologii pererabotki prirodnykh energonositelei. Proizvodstvo prisadok i paketov prisadok k maslam*. Novopolotsk: PGU. (In Russ.)
4. Rudnik, L.R. (2013). *Prisadki k smazochnym materialam. Svoistva i primenenie*: per. s angl. [Lubricant additives. Properties and application: Per. from English]. In A.M. Danilov (Eds.). St. Petersburg: Professiya. (In Russ.)
5. Akhmed'yanova, R.A., Liakumovich, A.G. & Burkin, K.E. (2006). Sintez molibdenoderzhashchikh oligoetilensuksinimidov [Synthesis of molybdenum-containing oligoethylensuccinimides]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Kazan Technological University]*, 5, 63–66. (In Russ., abstr. in Engl.)
6. Maiorova, E.I., Antukh, K.P., Utkin, A.G., Buraya, I.V., Bakunin, V.N. & Ermak, A.A. (2021). Otsenka dispergiruyushchikh svoystv suksinimidnykh prisadok k smazochnym maslam [Evaluation of the dispersing properties of succinimide additives to lubricating oils]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B, Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Bulletin of the Polotsk State University. Series B, Industry. Applied Science]*, (3), 67–72. (In Russ., abstr. in Engl.)

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЯА – алкенилэнтэрниый ангидрид;
ГОСТ – межгосударственный стандарт;
ПИБ – полиизобутилен;
ЭДА – этилендиэмин;
ДЭТА – диэтиленэтриэмин;
ТЭТА – триэтиленэтетраэмин;
ТЭПА – тетраэтиленэпентаэмин;
ПЭГА – пентаэтиленэгексаэмин;
ПЭПА – смесь полиэтиленполиэминов;
ДВС – двигатель внутреннего сгорания.

Поступила 23.12.2022

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF HIGHER AMINES
ON THE PROPERTIES OF SUCCINIMIDE TYPE ADDITIVES**

A. DOSHCHONOK, K. MAYOROVA, I. BURAYA
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

The article presents the results of a complex of studies on the effect of the structure of higher amines and their compositions used in industrial synthesis on the properties of succinimide additives. The properties and yield of synthesis reaction products at each stage of the process are analyzed depending on the molar mass and the position of amino groups in the structure of the starting amines. A comparative analysis of the dispersing properties of the resulting succinimide additives is carried out.

Keywords: lubricants, motor oils, succinimide additives, amines, soot, dispersant properties.