

УДК 665.7.038.2

**ОЦЕНКА ДИСПЕРГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СУКЦИНИМИДНЫХ ПРИСАДОК
К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ**

Е.И. МАЙОРОВА¹, К.П. АНТУХ², А.Г. УТКИН²,
канд. пед. наук, доц. И.В. БУРАЯ¹, д-р хим. наук В.Н. БАКУНИН³,
канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК¹

¹(Полоцкий государственный университет)

²(СООО «ЛЛК-НАФТАН», Новополоцк)

³(АО «ВНИИ НП», Москва)

Рассмотрены стадии получения присадок сукцинимидного типа и методы оценки диспергирующих свойств. Показан механизм действия диспергирующих присадок. В результате проведенных исследований выполнена оптимизация материальных балансов, а также осуществлен подбор оптимальных компонентов для получения сукцинимидных присадок.

Ключевые слова: нефтехимическая промышленность, смазочные материалы, сукцинимидные присадки, амины, диспергирующие свойства.

Введение. Современное развитие моторостроения, широкое применение высокопроизводительных машин и механизмов было бы невозможным без использования высококачественных смазочных масел. Совершенствование бензиновых и дизельных двигателей оказывает значительное влияние на расширение ассортимента высокоэффективных присадок, а также на изменение структуры потребления смазочных материалов, связанное с ужесточением требований к качеству и условиям эксплуатации моторных масел с целью увеличения сроков замены и повышения топливной экономичности [1].

Смазочные масла являются рабочим телом, снижающим трение и износ контактирующих металлических поверхностей деталей в узлах и агрегатах машин и механизмов. Основные требования к маслам направлены на поддержание высокого уровня их функциональных свойств, таких как:

- снижение затрат энергии, расходуемой на преодоление сил трения при эксплуатации техники;
- отвод тепла от нагретых деталей в широком диапазоне термомеханических нагрузок и скоростей перемещения трущихся поверхностей;
- сохранение физико-химической стабильности под воздействием внешних условий;
- совместимость с конструкционными материалами и обеспечение экологической безопасности при эксплуатации [2].

Данные требования в т.ч. обусловлены необходимостью повышения надежности работы двигателя и одновременно улучшения его экологичности [3].

Моторное масло в современной химмотологии рассматривается как элемент конструкции двигателя внутреннего сгорания [4], и тенденции в двигателестроении диктуют условия производителям смазочных материалов. Это приводит к внедрению новых решений в технологии производства базовых масел и функциональных присадок.

В настоящее время содержание присадок в моторных маслах составляет от 12 до 20% масс.

Как правило, состав присадок к современным маслам зависит от их функционального предназначения. К основным типам присадок относятся: диспергирующие, моющие (детергенты), загущающие (или вязкостные), депрессорные, противопенные, противоизносные, противозадирные, антиокислительные, антикоррозионные и антифрикционные.

Основная часть. Диспергирующие присадки являются основными элементами в композициях присадок. Их доля составляет половину от всех имеющихся присадок в смазочном масле. Они увеличивают дисперсность (от лат. *dispersio* – рассеяние) попадающих в смазочные масла нерастворимых загрязнений, позволяют стабилизировать образующуюся суспензию. Поверхность деталей двигателя предохраняется от отложений нерастворимых загрязнений (продукты неполного сгорания топлива, частицы нагара и другие вещества) за счет диспергирования последних в масле, что не позволяет образовываться осадку из данных компонентов. Диспергирующие присадки сходны по строению с моющими присадками, обладают моющими свойствами, но чаще всего не содержат металлы и являются беззольными. Во время работы двигателя диспергирующая способность смазочного масла, как правило, снижается [5].

Механизм действия диспергирующих присадок многообразен и зависит от их поведения в объеме масла и на поверхности металла [6].

Продукты окисления и разложения топлива и масла, такие как сажа, смола, лак и нагар, плохо растворяются в масле, поэтому отлагаются на поверхности металла. Способность этих материалов к отделе-

В ходе исследований контроль полноты протекания процесса имидирования был осуществлен посредством ИК-спектрометрии. О полном протекании процесса свидетельствует отсутствие изменений в спектрах в области $1750\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Типичная динамика ИК-спектров при протекании процесса имидирования представлена на рисунке 2. Полоса поглощения при $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям имидного фрагмента, две полосы при ~ 1640 и $\sim 1550\text{ см}^{-1}$ – колебаниям амидного фрагмента.

Методы оценки диспергирующих свойств. В литературе описан ряд методов определения состояния дисперсной системы и оценки диспергирующей способности масел, основанных на различных физико-химических особенностях поведения коллоидных систем.

Для оценки диспергирующей способности масел с присадками предложен метод УР-48: окисленное масло разбавляют бензином, смешивают с сажей и после центрифугирования смеси определяют оптическую плотность фугата, которая характеризует количество сажи, диспергированной в масле [10]. Более простой метод основан на прямом определении подвижности диспергированных частиц [6].

Диспергирующие свойства масел по отношению к углеродистым материалам могут быть исследованы хроматографическим методом, который заключается в следующем: масло, содержащее углерод в виде суспензии, протекает под влиянием силы тяжести через трубку, наполненную соответствующим адсорбентом, например, глиной или окисью алюминия. Скоагулированные частицы углерода будут легко адсорбированы в виде сравнительно тонкого слоя в верхней части трубки, более мелкие частицы – на большем расстоянии от входа в трубку, что позволит дать количественную оценку диспергирующей способности масла.

В промышленности для оценки диспергирующих свойств масел проводят тест ASTM D7899-19 «Стандартный метод испытаний для определения дисперсности моторных масел в эксплуатации с помощью метода промокания». Метод основан на том, что при попадании на специальную фильтровальную бумагу масло, должным образом диспергирующее сажу и другие нерастворимые вещества, образует равномерно градуированное пятно. Распределение различных зон будет отражать состояние дисперсности масла. Пока масло растекается по фильтровальной бумаге, оно несет в себе загрязнения, и из-за явления расслоения масляной пленки частицы одинакового размера откладываются на бумаге в одних и тех же концентрических зонах (рисунок 3) [11].

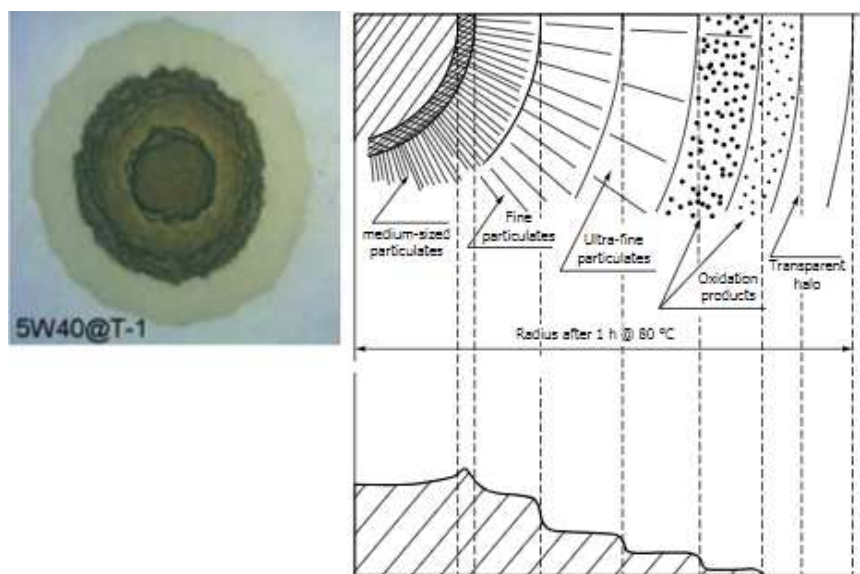


Рисунок 3. – Пример нефтяного пятна и схема распределения различных зон

В СООО «ЛЛК-НАФТАН» разработана методика оценки диспергирующих свойств сукцинимидных присадок, позволяющая проводить оценку диспергирующих свойств дисперсантов всех модификаций. Метод основан на перемешивании испытуемого образца масла с мелкодисперсной сажей. Сажа в данном случае используется для имитации нагара при сгорании дизельного топлива в ДВС. Результатом сажевого теста является разность кинематических вязкостей при 100 °C испытуемого образца масла до и после введения сажи.

В результате исследования процесса получения сукцинимидных присадок на всех стадиях выявлены зависимости.

На первой стадии с увеличением молекулярной массы полиизобутилена снижается доля полиэтиленаминных цепей и, значит, снижаются полярность и количество доступных для взаимодействия аминогрупп. Следствием являются следующие наблюдаемые в эксперименте факты (таблица):

- диспергирующие свойства (оцененные по методике СООО «ЛЛК-НАФТАН») получаемого сукцинимиды ухудшаются;
- улучшаются результаты теста на совместимость с эластомерами (ASTM D7216) [14].

С увеличением доли малеинового ангидрида в реакционной смеси в диапазоне 0,8–1,6% от стехиометрического количества происходит ухудшение диспергирующих свойств.

Таблица. – Показатели качества сукцинимидных присадок на основе полиизобутилена с различной молекулярной массой

Показатели качества	Нормативный документ	С-1100	С-1500	С-2500
		М(ПИБ)=1000 г/моль	М(ПИБ)=1300 г/моль	М(ПИБ)=2300 г/моль
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	ГОСТ 33-2016	290	250	235
Щелочное число, мг КОН/г	ГОСТ 30050-93	67	42	22
Содержание азота, % масс.	СТБ 2510-2017	2,7	1,7	0,95
Кислотное число, мг КОН/г	ГОСТ 11362-96	3,0	2,8	2,0
Цвет по шкале ASTM	ASTM D1500	2,0	2,5	4,5
Диспергирующие свойства, сСт,	Методика СООО «ЛЛК-НАФТАН»	2–4	5–7	12–15

На второй стадии сукцинимиды, полученные с использованием разветвленных полиэтиленаминов, проявляют лучшие диспергирующие свойства, чем сукцинимиды, полученные с использованием линейных полиэтиленаминов. Возможной причиной подобного поведения является увеличение доли поверхности, приходящейся на фрагменты полиэтиленаминов в общей поверхности сукцинимиды, и, как следствие, увеличение площади контакта с диспергируемыми частицами.

С увеличением массовой доли амина в реакционной смеси:

- диспергирующие свойства получаемого сукцинимиды улучшаются благодаря увеличению доли полиэтиленаминных цепей и, как следствие, увеличению полярности и количества доступных для взаимодействия аминогрупп;
- увеличивается оптическая плотность при 860 нм;
- наблюдается усиление гелеобразования при взаимодействии с моющими присадками сульфатного типа, вероятно, из-за усиления взаимодействия между сульфонатами кальция и сукцинимиды за счет образования водородных связей;
- снижается показатель цвета по шкале ASTM, вероятно, вследствие обесцвечивания олигомеров малеинового ангидрида в результате взаимодействия с аминами.

Выводы. Детальный анализ полученных результатов показывает, что при улучшении некоторых показателей качества при варьировании условий синтеза другие показатели могут ухудшаться. Наиболее сбалансированным вариантом по сумме показателей качества на данном этапе исследований является присадка, полученная на основе полиизобутилена с молекулярной массой 1300 г/моль. Оптимальное содержание аминов (предпочтительно разветвленных) в реакционной смеси в данном случае составляет ~60% от стехиометрического, оптимальное содержание малеинового ангидрида ~1,3% от стехиометрического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Специальные технологии переработки природных энергоносителей. Производство присадок и пакетов присадок к маслам : учеб.-метод. комплекс / С.В. Покровская [и др.]. – Новополоцк : ПГУ, 2014. – 132 с.
2. Золотов, А.В. Композиция гетероорганических соединений как антиокислительная и трибологически активная присадка к моторным маслам с улучшенными экологическими свойствами : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / А.В. Золотов. – М., 2014. – 115 л.
3. Смазочные материалы и проблемы экологии / А.Ю. Евдокимов [и др.]. – М. : Нефть и газ, 2000. – 423 с.
4. Чудиновских, А.Л. Разработка научных основ химмотологической оценки автомобильных моторных масел : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.07 / А.Л. Чудиновских. – М., 2016. – 239 л.
5. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах / А.М. Данилов. – СПб. : Химиздат, 2010. – 307 с.
6. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – М. : Химия, 1972. – 211 с.
7. Рудник, Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение / Л.Р. Рудник ; пер. с англ. под ред. А.М. Данилова. – 2-е изд. – СПб. : Профессия, 2013. – 928 с.
8. Промышленный технологический регламент цеха № 2 (ТР-2020-02).

9. Манг, Т. Смазки. Производство, применение, свойства / Т. Манг, У. Дрезель. – СПб. : Профессия. 2010. – 925 с.
10. Хицман, Д.О. Качество моторных и реактивных топлив, масел и присадок (по материалам VII Мирового нефтяного конгресса) / Д.О. Хицман, Р.Е. Лимард ; под ред. К.С. Папок и А.Б. Виппера. – М. : Химия, 1970, – 300 с.
11. ASTM D7899-19 Standard Test Method for Measuring the Merit of Dispensancy of In-Service Engine Oils with Blotter Spot Method.
12. ASTM D7216-20a Standard Test Method for Determining Automotive Engine Oil Compatibility with Typical Seal Elastomers.

Поступила 15.12.2020

**ASSESSMENT OF SUCCINIMIDE ADDITIVES
FOR LUBRICATING OILS DISPERSING ACTIVITY**

**K. MAYOROVA, K. ANTUKH, A. UTKIN,
I. BURAYA, V. BAKUNIN, A. YERMAK**

The succinimide type additives synthesis stages and methods for evaluating their dispersing properties are considered. The mechanism of dispersant additives action is shown. The optimization of material balances as well as the optimal succinimide additives synthesis components selection was implemented as a result of the research carried out.

Keywords: *petrochemical industry, lubricants, succinimide additives, amines, dispersing properties.*