

УДК 665.7.038.2.665.765

ГИДРОКСИАЛКИЛБЕНЗИЛСУЛЬФОНАТЫ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КАК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

С.М. Велиева, И.Д. Кулалиев, Э.М. Джавадова, И.А. Садирзаде

*Институт Химии Присадок им. акад. А.М.Кулиева
AZ 1029, Баку, Бейюкшорское шоссе, квартал 2062;
(055)6651952, e-mail: ikram.kulaliev@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.09.2018

На основе сульфометилированных алкилфенолов, полученных с использованием олигомеров пропилена различной молекулярной массы синтезированы и охарактеризованы новые модификации присадок сульфонатного типа – среднещелочные гидроксикалкилбензилсульфонаты магния. Установлено, что с ростом длины алкильного радикала с R-C₁₂ до R-C₁₈-C₃₀ повышаются моющие, диспергирующие свойства и стабильность против окисления разработанных сульфонатов при некотором ухудшении противокоррозионных свойств. Наиболее эффективный среднещелочной гидроксикал (C₁₈-C₃₀) бензилсульфонат по физико-химическим и функциональным свойствам превосходит зарубежный аналог – присадку Хайтек 6060М. С использованием указанной присадки разработано опытное моторное масло М-10Г₂, которое по показателям качества отвечает предъявляемым требованиям.

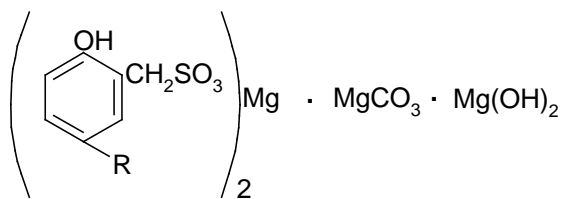
Ключевые слова: алкилфенолы, сульфометилирование, среднещелочные сульфонаты, многофункциональные присадки, функциональные свойства, моторные масла.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мировой практике наблюдается увеличение производства высококачественных моторных масел, отвечающих ужесточенным требованиям современной и перспективной техники, за счет широкого использования эффективных присадок различного функционального назначения. Среди этих присадок значительное место занимают сульфонатные присадки с различным уровнем щелочности, вырабатываемые на основе нефтяных масел и синтетических алкилароматических углеводородов [1,2]. Основными функциональными свойствами присадок такого типа является их моюще-диспергирующая эффективность и способность нейтрализовать продукты окисления масла, образующиеся в процессе работы двигателя, и тем самым уменьшать количество отложений на его деталях. В

течение ряда лет зарубежные фирмы в области разработки моторных масел успешно применяют сульфонатные присадки в составе композиций присадок к маслам различного назначения. [3].

Актуальной проблемой является разработка новых, экологически безопасных эффективных присадок сульфонатного типа, которые в малых концентрациях одновременно улучшают несколько свойств смазочных масел, т.е. многофункциональных. В связи с этим нами осуществлен синтез новых многофункциональных присадок сульфонатного типа с улучшенными экологическими свойствами гидроксикал бензилсульфонатов магния различной молекулярной массы по методу [4] общей формулы и исследовано их влияние на свойства смазочных масел.



где R = C₁₂; C₁₅- C₂₁; C₁₈- C₃₀

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза сульфонатов использовали технический додецилфенол, вырабатываемый с применением тетрамера пропилена, а также алкил- фенолы, полученные алкилированием фенола

олигомерами пропилена фракций C₁₅- C₂₁ и C₁₈-C₃₀ при мольном соотношении 1.5:1 в присутствии катализатора – бензол-сульфокислоты по известной методике [5]. Показатели алкилфенолов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-химические показатели алкилфенолов

Показатели	Алкилфенолы		
	R - C ₁₂	R - C ₁₅ - C ₂₁	R - C ₁₈ - C ₃₀
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	924.6	885.1	883.4
Показатель преломления n _D ²⁰	1.5040	1.4910	1.4880
Молекулярная масса	260	375	594
Температура вспышки, ⁰ С	150	175	188

Для получения сульфокислот алкилфенолов использован перспективный метод сульфометилирования гидроксиметансульфонатом аммония, который исключает образование кислого гудрона [6]. Реакцию сульфометилирования осуществляли при мольном соотношении алкилфенол : гидроксиметансульфонат аммония, равным 1:1, температуре в пределах 70-80⁰С в течение 10 ч в растворе октана. Образующийся гидроксиалкилбензилсульфонат аммония подвергали обменной реакции с гидроксидом магния при температуре 70-80⁰С в течение 5 ч, затем температуру повышали до 125-130 ⁰С для удаления реакционной воды. Полученный продукт растворяли в октане, центрифугированием отделяли механические примеси и отгоняли растворитель. Карбонатацией основного сульфоната диоксидом углерода, в присутствии промотора метанола, метилата стронция, растворителя толуола, масла-

разбавителя получена среднещелочная присадка типа С-150.

Структура синтезированных присадок СС-150_{Ф1}, СС-150_{Ф2}, СС-150_{Ф3} подтверждена методами ИК-спектроскопии. ИК– спектры регистрировали на спектрометре Nicolet is 10 в области 400-4000 см⁻¹. Содержание активного вещества в присадках определяли методом жидкостной адсорбционной микрохроматографии.

В ИК спектрах сульфонатов присутствуют полосы поглощения в области 1050-1070 и 1160-1250 см⁻¹, возникающие в результате валентных симметричных и асимметричных колебаний связи S=O группы SO₃, полосы в области 3100-3500 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями группы ОН. ИК полосы в области 840-880 см⁻¹ характеризуют 1,2,4,6 - замещения в ароматическом кольце, полосы поглощения в области 1420-1440 см⁻¹ характерны для деформационных колебаний группы CH₂-Ar.

Исследование физико-химических и функциональных свойств полученных присадок проводили стандартными лабораторными методами [7]. Моющие свойства определяли на установке ПЗВ, диспергирующие свойства при 250⁰С по методу [8]. Противокоррозионные свойства оценивали на приборе ДК-НАМИ при 140⁰С в течение 25 ч, стабильность против окисления – на приборе ДК-НАМИ при 200⁰С в течение 30 ч. Стабильность коллоидной дисперсии среднещелочного сульфоната оценивали по методу [9], заключающемуся в разложении присадки в присутствии 15% воды при 110⁰С в течение 4 ч. Стабильность коллоидной дисперсии

устанавливали по уменьшению щелочности присадки, выраженной в процентах от исходной.

Защитные свойства продуктов изучали в лабораторных условиях с использованием пластин из стали Ст 3 размером 10⁻³м² в агрессивных средах типа электролит-углеводород. Электролитом служили 3%-ный водный раствор NaCl и 0.04% раствор СН₃СООН. Скорость коррозии и защитный эффект испытанных продуктов определяли гравиметрическим методом по потере массы стальных пластинок. Продолжительность испытания составляла 5 ч, температура – 20 ± 2 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные среднещелочные сульфонаты магния СС-150_{Ф1}, СС-150_{Ф2}, СС-150_{Ф3} представляют собой вязкие жидкости коричневого цвета, характеристики которых представлены в табл.2. Там же для сравнения показаны аналогичные показатели зарубежного аналога – сульфонатной присадки Хайтек 6060М, полученной на основе синтетических алкилбензолов. Как следует из приведенных данных, синтезированные гидроксиалкилбензилсульфонаты различной молекулярной массы полностью растворяются в базовом масле и характеризуются хорошими физико-химическими и функциональными свойствами. Будучи присадками многофункционального действия, они значительно улучшают моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления смазочного масла. Так, при введении в масло М-11 разработанных присадок в концентрации 5% коррозионность масла снижается от 180 г/м² до 48-20 г/м² соответственно, в то время как для присадки Хайтек 6060М этот показатель равен 85 г/м².

Синтезированные сульфонаты близки по показателям щелочности и содержания активного вещества. Сопоставление функциональных свойств присадок показало, что с

ростом длины алкильного радикала от R-C₁₂ до R-C₁₈-C₃₀ повышаются их моюще-диспергирующая и антиокислительная эффективность, а также стабильность коллоидной дисперсии к действию воды при некотором ухудшении противокоррозионных свойств. Наиболее эффективная среднещелочная присадка СС-150_{Ф3} по моющим свойствам находится на уровне присадки Хайтек 6060М, а по остальным функциональным свойствам превосходит ее. Так, высокотемпературная диспергирующая эффективность и коллоидная стабильность для присадки СС-150_{Ф3} составляют 70 и 85% соответственно, а для зарубежного аналога эти показатели равны 60 и 76%.

Результаты оценки защитных свойств присадок приведены в табл.3. Представленные данные свидетельствуют о том, что синтезированные среднещелочные гидрокси-алкилбензилсульфонаты магния являются эффективными ингибиторами коррозии металлов в различных агрессивных средах. Так, степень защиты стали при концентрации испытуемых продуктов 500 мг/л составляет 81.7– 91.4%. Среди присадок наилучшие защитные свойства проявляет среднещелочной сульфонат СС-150_{Ф1}, полученный на основе додецилфенола.

Табл.2 Характеристики среднещелочных сульфонатных присадок

Показатели	Среднещелочные сульфонатные присадки			
	СС-150 _{Ф1}	СС-150 _{Ф2}	СС-150 _{Ф3}	Хайтек 6060М
	R - C ₁₂	R - C ₁₅ - C ₂₁	R - C ₁₈ - C ₃₀	
Щелочное число, мг КОН/г	149	150	152	142
Массовая доля, % сульфоната магния механических примесей	29.5	30.6	32.4	30
	0.06	0.05	0.02	0.05
Зольность сульфатная, %	19.5	19.9	20.3	23.1
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы *	0.5	0.5	0	0.5
Диспергирующая способность при 250 ⁰ С, %	50	60	70	60
Коррозия на свинце, г/м ² *	20	35	48	85
Стабильность против окисления: *	0.9	0.7	0.3	0.9
Стабильность коллоидной дисперсии, %	68	73	85	76

*Масло с 5% присадки

Табл.3 Защитные свойства среднещелочных сульфонатов

Сульфонат	3% водный раствор NaCl + октан (15:1 по объему)		0.04 % водный раствор CH ₃ COOH+ октан (1:1 по объему)	
	Скорость коррозии стали, к, г/м ² . ч	Степень защиты, z, %	Скорость коррозии стали, к, г/м ² . ч	Степень защиты, z, %
без ингибитора	1.64	-	5.1	-
СС-150 _{Ф1}	0.14	91.4	0.48	90.5
СС-150 _{Ф2}	0.20	87.9	0.72	85.8
СС-150 _{Ф3}	0.30	81.7	0.92	82.0

Среднещелочная присадка СС-150_{Ф3} исследована в качестве моюще-диспергирующего компонента в составе композиции присадок моторного масла М-10Г₂, предназначенного для автотракторных дизелей.

Результаты предварительных лабораторных испытаний (табл.4) показали, что опытное масло М-10Г₂ обладает хорошими физико-химическими и функциональными

свойствами и соответствует требованиям, предъявляемым к указанному маслу.

Табл. 4 Характеристика опытного моторного масла М-10Г₂

Показатели	Моторное масло М-10Г ₂	
	норма на масло М-10Г ₂	опытное
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	11 ± 0.5	11.2
Индекс вязкости, не менее	90	90
Зольность сульфатная, %, не более	1.65	1.43
Щелочное число, мг КОН/г	6.0	8.1
Температура, °С вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	205 - 15	208 - 15
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы, не более	1.0	0
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, ч, не менее	40	40
Коррозия на пластинках свинца, г/м ² , не более	20	отсутствует

Выявленная многофункциональность и высокая эффективность полученных присадок объясняется, по-видимому, наличием в их структуре фенольного гидроксила, сульфонатного фрагмента, длинных алкильных радикалов и их внутримолекулярным синергизмом.

Таким образом, разработаны эффективные многофункциональные присадки к смазочным маслам на основе продуктов сульфометилирования алкилфенолов, полученных с использованием олигомеров пропилена различной молекулярной массы.

Процесс получения присадок является

малоотходным, так как исключает использование агрессивных сульфорирующих реагентов и образование трудноутилизируемого отхода – кислого гудрона. Показанная взаимосвязь между строением и эффективностью функционального действия среднещелочных гидроксисульфонатов позволяет осуществить синтез присадок с заданными свойствами.

Полученные присадки рекомендуются для использования как в индивидуальном виде, так и в составе композиции с другими присадками современных моторных масел.

REFERENCES

1. Suhoverhov V.D., Vasil'kevich I.M. Modern aspects of the production and use of oils and additives to them. *Mir nefteproduktov - World of Oil Products*. 2008, no. 6, pp. 31-34. (In Russian).
2. Sadikhov K.I. Petroleum and synthetic sulfonate additives to motor oils. Baku: Elm Puble, 2006, 180p. (In Azerbaijan).

3. Fialko V.M. Import Substitution in Oil Additives. *Mir nefteproduktov - World of Oil Products*. 2013, no. 2, pp. 40-43. (In Russian).
4. Sulfonate additives for lubricants. Patent № İ 20090205 Azerbaijan.
5. Kuliyevev A.M. Chemistry and technology of additives to oils and fuels. Leninqrade: Himiya Publ., 1985, 312 p. (In Russian).
6. Abdullayev N.G. *Multifunctional additives based on sulfomethylated alkylphenols. Himija i tehnologija topliv i masei - Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1999, no. 3, pp. 42-43. (In Russian).
7. Oil products: Oils. Lubricants. Additives. Moscow: Standart Publ. 1987, part. 3, pp. 144-147.
8. Glavati O.L., Glavati E.V., Rabinovich I.L. Evaluation of the dispersing properties of motor oils. *Himija i tehnologija topliv i masei - Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1976, no. 3, pp. 60-63. (In Russian).
9. Gabsatarova S.A., Glavati O.L., Rabinovich I.L. Evaluation of the colloidal stability of high-alkaline sulphonate additives. *Oil refining and petrochemistry*. Kiev:Naukova dumka Publ., 1974, no. 11, pp. 7-10. (Ukraine)

**HYDROXYALKYLBENZYL SULFONATES OF VARIOUS MOLECULAR MASS AS
MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES TO LUBRICATING OILS**

S.M. Velieva, I.D. Gulaliev, E.M. Javadova, I.A. Sadirzadeh

*A. Quliyev Institute of Chemistry of Additives
National Academy of Sciences of Azerbaijan*

Boyukshor highway, block 2062 AZ 1029 Baku, e-mail: ikram.kulaliev@mail.ru

On the basis of sulfomethylated alkylphenols, obtained using propylene oligomers of various molecular mass has been synthesized and new sulfonate type additive modifications-medium alkaline magnesium hydroxyalkylbenzylsulfonates has been described. It was established that with an increase in the length of the alkyl radical from R-C₁₂ to R-C₁₈-C₃₀ the detergent, dispersant properties and stability against oxidation of developed sulfonates at some deterioration of anticorrosive properties increase. The most effective medium alkaline hydroxyalkyl(C₁₈-C₃₀)benzylsulfonate by physical-chemical and functional properties are superior to their foreign analogue – Hightech 6060M additive. Using said additive a test motor oil M-10G₂ has been developed which in terms of quality meets the requirements.

Keyword: *alkylphenols, sulfomethylation, medium alkaline additives, multifunctional properties, functional properties, motor oil.*

**MÜXTƏLİF MOLEKUL KÜTLƏSİNƏ MALİK HİDROKSİALKİL BENZİL SÜLFONATLAR
SÜRÜKÜ YAĞLARINA ÇOXFUNKSİYALI AŞQARLAR KİMİ**

S.M.Vəliyeva, İ.C.Güləliyev, E.M.Cavadova, İ.Ə.Sədirzadə

AMEA akad. Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu

AZ 1029, Bakı, Böyükşor şossesi, məhələ 2062, e-mail: ikram.kulaliev@mail.ru

Müxtəlif molekullar kütləsinə malik propilen oligomerlərinin iştirakı ilə alınan alkilfenolların sulfometilləşməsi məhsulları əsasında sulfonat tipli aşqarların yeni modifikasiyaları - orta qələvili hidrosialkilbenzilsulfonatların maqnezium duzları sintez edilərək tədqiq olunmuşdur. Alınmış sulfonatlarda alkil radikalın uzunluğu R-C₁₂-dən R-C₁₈-C₃₀-dək artdıqca onların yuyucu, dispersiyaedici, oksidləşməyə qarşı sabitlik xassələri yüksəlir, korroziyaya qarşı xassələri zəifləyir. Aşqarlar arasında ən yüksək təsir effektivinə malik orta qələvili hidrosialkil(C₁₈-C₃₀)benzilsulfonat fiziki-kimyəvi və funksional xassələrinə görə xarici analoq Xaytek 6060M aşqarından üstündür. Həmin aşqarın iştirakı ilə keyfiyyət göstəricilərinə görə tələblərə cavab verən təcrübə M-10G₂ motor yağı işlənilib hazırlanmışdır.

Açar sözlər: *alkilfenollar, sulfometilləşmə, orta qələvili sulfonatlar, çoxfunksiyalı aşqarlar, funksional xassələr, motor yağları.*