ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ S - СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК И МАСЕЛ ДЛЯ ДВУХТАКТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Д.М. Каримова, А.Ф. Хайдаров, Г.Ю. Климентова
ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань

Двухтактные двигатели за счет простоты своей конструкции, небольшого количества деталей и компактности пользуются большим спросом во многих отраслях, преимущественно для садовой техники и мотоциклов. В таких двигателях используется бензо-масляная смесь для создания масляной пленки, обеспечения достаточной смазки трущихся деталей и защиты их от коррозии. К современному моторному маслу для двухтактного двигателя существует ряд требований: полное выгорание без образования кокса, золы, отложений, хорошее растворение и перемешивание с топливом, противоизносные, антикоррозионные, смазывающие свойства при высоких температурах. Одновременного выполнения всех требований достичь представляется проблематично. Производители моторных масел используют различные присадки, улучшающие функциональные свойства масел. Известно, что содержание присадки в масле может достигать 3%. В настоящей статье рассматривается возможность использования S-содержащих пространственно-затрудненных фенолов как многофункциональных присадок. Эти вещества обладают высокой антиокислительной активностью за счет своего строения, благодаря которому замедляются процессы окисления. В качестве объекта сравнения были взяты показатели базовых масел, полученные при исследовании низкотемпературных свойств, кинематической вязкости и определении индекса вязкости. Низкотемпературные свойства присадок в смеси с маслом показали возможность использования этих веществ и в качестве пеногасящей присадки. Результаты исследования кинематической вязкости масел с присадками показали небольшое увеличение адсорбционной способности масла на деталях двигателя. Использование S-содержащих пространственно-затрудненных фенолов в составе смазывающей композиции представляется целесообразным. По исследуемым показателям можно видеть, что данные соединения совместимы с базовыми маслами.

Ключевые слова: S-содержащие производные пространственно-затрудненных фенолов, антиоксиданты, масло, свойства, совместимость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес представляет исследование рецептуры смазывающих композиций для двухтактных двигателей. Лучший эффект дают смазочные композиции, включающие многофункциональные присадки, которые обладают рядом свойств, благотворно влияющих на масло и, как следствие, на работу двигателя. Ранее [1] были исследованы литиевые соли 3-алкил-5-третбутилсалициловой кислоты в качестве потенциальных компонентов для смазывающих композиций. Было выявлено, что они обладают антидетонационными и моющими свойствами, которые сохраняют фазовую стабильность топлива даже при экстремальных температурах. Полученные данные свидетельствуют о том, что в бензо-масляных смесях для двухтактных двигателей можно использовать данную литиевую присадку [2]. Для снижения процессов окисления масла в состав смазывающей композиции добавляются антиокислительные присадки - антиоксиданты. Их присутствие в масле уменьшает расход масла и увеличивает ресурс его работы. Установлено, что серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов обладают достаточно эффективными антиокислительными,

антикоррозионными и антимикробными свойствами [3, 4]. Данный вид антиоксидантов является полифункциональным. Они работают антиокислительными, антикоррозионными и антимикробными по двум механизмам: за счет S^{2+} происходит безрадикальное разрушение гидропероксида, а фенольная часть создает ловушку для пероксидных радикалов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Представлялось интересным исследование S-замещенных пространственно-затрудненных фенолов в качестве компонентов смазывающей композиции. Из литературы [5] известен метод получения таких соединений путем орто-алкилирования фенола стиролом в присутствии фенолята алюминия.

Для исследования были взяты базовые синтетические изопарафиновые (HVI-2, VHVI-4) масла и полиальфаолефиновое (ПАОМ-2) масло. В качестве присадки к ним были добавлены серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов следующих структур

бис(3,5-дитретбутилен-4-ол) дисульфид (S_2),

бис(3,5-дитретбутилен-4-ол) трисульфид (S_3),

бис(3,5-дитретбутилен-4-ол) полисульфид (S_x),
где R – третбутильный радикал, $x = 2, 3$.

Структуры соединений (S_2 , S_3 , S_x) были подтверждены при помощи ЯМР-спектроскопии. ПМР спектры записаны на приборе Bruker MSL-400 с рабочей частотой 400 МГц. Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 1,43 с (36H, CH_3), 5,28 с (2H, ArOH), 7,36 с (4H, ArH) – (S_2); 1,43 с (36H, CH_3), 5,33 с (2H, ArOH), 7,44 с (4H, ArH) – (S_3) (рис.1); 1,43 с (36H, CH_3), 5,28 с (2H, ArOH), 5,33 с (2H, ArOH), 7,36 с (4H, ArH), 7,44 с (4H, ArH) – (S_x).

Рис. 1. ЯМР-спектр бис(3,5-дитретбутилен-4-ол) трисульфида (S_3).

В случае присадок для двухтактных двигателей, важен такой аспект, как совместимость их с маслом. При добавлении S_2 , S_3 , S_x к маслам наблюдалось растворение этих веществ. Показано, что добавление данных S-замещенных фенолов в пределах 0,5% приводит к образованию их истинных растворов с маслом.

При определении низкотемпературных свойств особый интерес представили температуры помутнения и загустевания масла. Температура помутнения (T_n) – температура, при которой масло начинает мутнеть. Температура загустевания (T_3) – температура, при которой масло теряет свою текучесть (подвижность), что может затруднить прохождение топлива в двигателе. Исследование низкотемпературных свойств проводилось на анализаторе низкотемпературных свойств ИРЭН-2.2 (от +10 до 70°C). Подготовка пробы проходила при комнатной температуре с предварительной выдержкой 1 час перед началом анализа.

Результаты экспериментов представлен в табл. 1.

Табл. 1. Низкотемпературные свойства.

Образец	Низкотемпературные свойства, °C	
	T_n	T_3
Без перемешивания		
HVI-2	-33,6	-38,1
HVI-2 + S_x	-37,6	-42,2
HVI-2 + S_3	-34,2	-38,7
HVI-2 + S_2	-34,7	-39,3
VHVI-4	-27,3	-29,8
VHVI-4 + S_x	-25,3	-29,7
VHVI-4 + S_3	-25,3	-29,7
VHVI-4 + S_2	-26,9	-31,4
ПАОМ-2	-30,8	-35,3
ПАОМ-2 + S_x	-30,2	-34,7
ПАОМ-2 + S_3	-29,7	-34,2
ПАОМ-2 + S_2	-34,2	-38,7
С перемешиванием		
HVI-2	+14,5	+10,5
HVI-2 + S_x	-42,2	-46,8
HVI-2 + S_3	-34,7	-39,3
HVI-2 + S_2	+2,3	-1,8
VHVI-4	-21,4	-25,3
VHVI-4 + S_x	-25,8	-30,2
VHVI-4 + S_3	-25,3	-29,7
VHVI-4 + S_2	-26,4	-30,8
ПАОМ-2	-30,8	-35,3
ПАОМ-2 + S_x	+19,5	+15,5
ПАОМ-2 + S_3	+8,0	+3,9
ПАОМ-2 + S_2	+2,3	-1,8

Можно отметить, что присадки S_2 , S_3 , S_x положительно влияют на масло HVI-2, улучшая его низкотемпературные показатели при испытании без перемешивания. В сочетании с маслами VHVI-4 и ПАОМ-2 данные присадки оказали незначительное влияние на низкотемпературные свойства. При анализе образцов с перемешиванием установлено, что присадки обладают пеногасящим эффектом для масел HVI-2 и VHVI-4. Это объясняется тем, нарушение гомогенности базовых масел происходит за счет его вспенивания, отсюда возникает существенное различие показаний с перемешиванием и без него. Образцы на основе ПАОМ-2, в случае анализа с перемешиванием, не проявили пеногасящего эффекта и в дальнейших исследованиях не использовались.

Одним из важнейших показателей моторного масла является кинематическая вязкость, так как она напрямую влияет на качество смазки [6]. Качественные вязкостные характеристики обеспечивают минимальные механические потери и защиту деталей двигателя от износа. Кинематическая вязкость при 40 и 100 °С измерялась с помощью вискозиметра ВПЖ-3 с использованием термостата, заполненного этиленгликолем. Образцы термостатировались 15 минут, после чего производился непосредственный замер. Результаты измерений занесены в табл. 2.

Табл. 2. Кинематическая вязкость.

Образец	Кинематическая вязкость при 100°С	Кинематическая вязкость при 40°С
HVI-2	2,995	11,153
HVI-2 + S _x	3,045	11,442
HVI-2 + S ₃	3,024	11,214
HVI-2 + S ₂	3,028	11,443
VHVI-4	4,356	20,253
VHVI-4 + S _x	4,485	20,336
VHVI-4 + S ₃	4,458	20,466
VHVI-4 + S ₂	4,514	20,346

Можно отметить, что введение S-содержащих фенолов в HVI-2 и VHVI-4 привели к небольшому увеличению кинематической вязкости, что положительно скажется на свойствах масла, увеличивая его смазывающие способности.

По результатам измерения кинематической вязкости был рассчитан индекс вязкости, который характеризует зависимость вязкости масла от рабочей температуры. Индекс вязкости рассчитывался эмпирически, согласно ГОСТу 32500-2013 с использованием данных о кинематической вязкости образцов при 40 и 100°С. Результаты расчетов приведен в табл. 3.

Таблица 3. Индекс вязкости.

Образец	Индекс вязкости
HVI-2	123,994
HVI-2 + S _x	132,081
HVI-2 + S ₃	138,671
HVI-2 + S ₂	132,052
VHVI-4	131,195
VHVI-4 + S _x	139,065
VHVI-4 + S ₃	137,418
VHVI-4 + S ₂	143,555

По данным таблицы видно, что присадки S₂, S₃, S_x незначительно увеличили индексы вязкости масел HVI-2 и VHVI-4, что позволит использовать такие масла в более широком температурном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что S-содержащие производные пространственно-затрудненных фенолов, обладающие

антиокислительными, пеногасящими свойствами и улучшающие показатели кинематической вязкости и низкотемпературные характеристики базовых масел, могут использоваться в качестве компонентов смазывающих композиций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Получение, физико-химические и эксплуатационные свойства алкилсалицилатов лития / Г.Ю. Климентова [и др.] // Вестник КТУ – 2018. №8. С. 40-43.
2. Исследование свойств Li-содержащих присадок / Д.М. Каримова [и др.] // Жить в XXI веке - 2020. С. 228.
3. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам / Г.Ю. Колчина [и др.] // II Восточный нефтегазовый форум – Владивосток - 2017. С. 10-12.
4. Синтез гетероатомсодержащих алкилфенолов и исследование их функциональных свойств / А.М. Магеррамов [и др.] // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии - 2007. С. 1534.
5. Оптимизация процесса орто-алкилирования фенола стиролом / П.Ш. Мамедова [и др.] // Нефтехимия – 2007. №5. С. 1-6.
6. Замена – сеть автомагазинов [Электронный ресурс] // «Вязкость масла». – 2014. Режим доступа: <http://zamena.org/article/>.

Каримова Диана Маратовна – бакалавр ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79172899708. e-mail: diana_k@inbox.ru

Хайдаров Азат Фаридович – ведущий инженер ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79673608482. e-mail: azathaidarov@mail.ru

Климентова Галина Юрьевна – доцент ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru

STUDY OF THE COMPATIBILITY OF S-CONTAINING PHENOLIC ANTIOXIDANT ADDITIVES AND OILS FOR TWO-STROKE ENGINES

D.M. Karimova, A.F. Khaidarov, G.Y. Klimentova

Kazan National Research Technological University

Two-stroke engines, due to their simplicity of design, a small number of parts and compactness, are in great demand in many industries, mainly for garden equipment and motorcycles. These engines use a petrol-oil mixture to create an oil film, ensure sufficient lubrication of rubbing parts and protect them from corrosion. There are a number of requirements for a modern engine oil for a two-stroke engine: complete burnout without the formation of coke, ash, deposits, good dissolution and mixing with fuel, antiwear, anti-corrosion, lubricating properties at high temperatures. It seems problematic to achieve the simultaneous fulfillment of all requirements. Motor oil manufacturers use a variety of additives to improve the performance of oils. It is known that the additive content in oil can be up to 3%. This article discusses the possibility of using S-containing sterically hindered phenols as multifunctional additives. These substances have high antioxidant activity due to their structure, due to which oxidation processes are slowed down. As an object of comparison, the indicators of base oils were taken, obtained in the study of low-temperature properties, kinematic viscosity and determination of the viscosity index. The low-temperature properties of the additives mixed with oil have shown the possibility of using these substances as a defoaming additive. The results of studying the kinematic viscosity of oils with additives showed a slight increase in the adsorption capacity of the oil on engine parts. The use of S-containing sterically hindered phenols in the composition of the lubricating composition seems to be expedient. According to the studied indicators, it can be seen that these compounds are compatible with base oils.

Key words: S-containing derivatives of hindered phenols, antioxidants, oil, properties, compatibility.

REFERENCES

1. Obtaining, physicochemical and operational properties of lithium alkyl salicylates / G.Yu. Klimentova [and others] // Bulletin of KTU - 2018. №8. S. 40-43.
2. Investigation of the properties of Li-containing additives / D.M. Karimova [et al.] // Living in the XXI century - 2020. P. 228.
3. Hindered phenols as antioxidant, anticorrosive and antimicrobial additives to mineral lubricating oils / G.Yu. Kolchina [and others] // II Eastern Oil and Gas Forum - Vladivostok - 2017. P. 10-12.
4. Synthesis of heteroatom-containing alkylphenols and the study of their functional properties. Maharramov [et al.] // XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry - 2007. P. 1534.
5. Optimization of the process of ortho-alkylation of phenol with styrene / P.Sh. Mamedova [et al.] // Petroleum Chemistry - 2007. No. 5. S. 1-6.
6. Replacement - a network of car dealerships [Electronic resource] // "Oil viscosity". - 2014. Access mode: <http://zamenia.org/article/>.

Karimova Diana Maratovna - Bachelor of FGBOU VO "KNRTU", Department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", tel. +79172899708. e-mail: diana_k@inbox.ru

Khaidarov Azat Faridovich - Leading Engineer FSBEI VO "KNITU", Department "Technology of Basic Organic Petrochemical Synthesis", tel. +79673608482. e-mail: azathaidarov@mail.ru

Klimentova Galina Yurievna - Associate Professor. FSBEI VO "KNRTU", department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", tel. +79178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru