

Основи Манніха – інгібітори окиснення комплексних літійових мастил

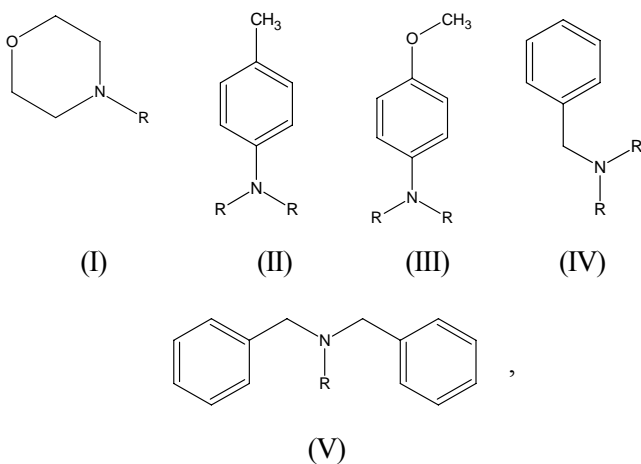
Л.В. Железний, В.В. Бутовець, Л.М. Костюк, І.М. Василькевич, С.С. Шамкіна

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03142 Київ, просп. Палладіна, 46; факс: 424-02-64

Конденсацією 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу з формальдегідом і амінами різної будови синтезовано основи Манніха, що є потенційними інгібіторами окиснення високотемпературних мастильних матеріалів, зокрема комплексних літійових мастил (кLi-мастил). Кінетичні параметри інгібованого окиснення кLi-мастил засвідчують, що отримані сполуки ефективно гальмують окиснювальні перетворення. Серед досліджених інгібіторів визначено найперспективніші, їх рекомендовано до застосування в рецептурах нових кLi-мастил.

Швидко прогресуючі сучасні галузі машинобудування потребують мастил, працездатних у широкому температурному інтервалі в умовах високих швидкісних та силових навантажень. При цьому необхідний захист вузлів тертя від корозії, а мастил – від небажаних окиснювальних перетворень. Серед високотемпературних мастил найбільш широко у зазначених умовах використовують комплексні літійові мастила (кLi-мастила), тому розробка, тестування і видача рекомендацій щодо застосування високоефективних інгібіторів окиснення таких мастил є актуальним завданням. Давно відомі як ефективні антиоксиданти основи Манніха на базі просторово-екранованих алкілфенолів [1], але, через відсутність відповідних досліджень, в мастилах широкого застосування вони не знайшли.

Як інгібітори окиснення кLi-мастил ми досліджували сполуки формул (I–V), отримані конденсацією 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу з формальдегідом і амінами: морфоліном, *n*-толуїдином, *n*-анізидином, бензиламіном і дибензиламіном відповідно [2]:



де R – радикал такої будови: $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{OH}$.

Будова сполук підтверджена елементним аналізом, ПМР- і ІЧ-спектрами.

Як дисперсійне середовище модельного мастила використано нафтову оливу, що містить 60 % парафінонафтонових вуглеводнів, 39,4 % ароматичних вуглеводнів і 0,6 % смол. Як загусник – трикомпонентний літійовий комплекс з 12-гідроксистеаринової (12-HoSt), терефталевої (H_2Ft) та борної (H_3BO_3) кислот у кількості 10 % мас. долей. Щоб уникнути небажаного впливу вільних кислот і лугів на процес окиснення, мастило мало нейтральну реакцію середовища. За ініціатор використали дикумілпероксид з константою швидкості ініціювання при 115°C $k_i = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

кLi-мастила тестували на установці АС-2 для оцінки антиокиснювальної стабільності мастил за динамічних умов [3]. Процес характеризувався такими параметрами: вміст гідропероксидів у мастилі на початку досліджу ($[\text{ROOH}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); параметр a , що характеризує здатність субстрату до окиснення,

$$(a = \frac{k_2}{\sqrt{2 \cdot k_6}} \cdot [\text{RH}] = (3 \div 4) \cdot 10^{-2} [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{c})]^{1/2}); \text{ вміст}$$

природного інгібітору в мастилі ($[\text{InH}] = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Для кількісної оцінки ефективності інгібіторів у процесі окиснення використовували оперативну комплексну методику тестування їх у кінетично стандартних умовах [4]. Згідно із цією методикою, за експериментальними даними обчислювали набір кінетичних параметрів, що дав змогу кількісно характеризувати, а також прогнозувати ефективність дії інгібітора за різних умов його застосування.

Для оцінки антиокиснювальної дії інгібіторів використовували такі параметри:

1. ПІ – характеризує інтенсивність обриву пероксидних радикалів на молекулі інгібітора.

$$\text{ПІ} = k_1 / \sqrt{2k_6},$$

де k_1 і k_6 – константи швидкості відповідних реакцій:



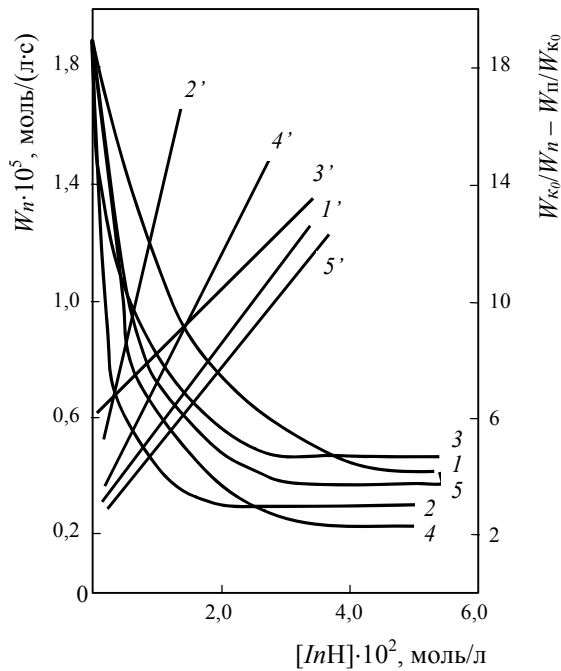


Рис. 1. Залежність початкової швидкості інгібованого основами Манніха окиснення кLi-мастила (W_n) від концентрації інгібітора ($[InH]$): 1 – інгібітор I, 2 – інгібітор II, 3 – інгібітор III, 4 – інгібітор IV, 5 – інгібітор V, 1'–5' – результати трансформації кривих 1–5 відповідно в координати $(\frac{W_n}{W_k} - \frac{W_n}{W_k}) - [InH]$

Значення П1 обчислювали із залежності

$$\frac{W_{k_0}}{W_n} - \frac{W_n}{W_{k_0}} = 2\Pi1 \cdot [InH] / \sqrt{W_i^\Sigma}, \quad (\text{рис. 1}),$$

де W_n – початкова швидкість окиснення мастила за наявності інгібітора; W_{k_0} – кінцева швидкість окиснення мастила за відсутності інгібітора, ($W_{k_0} = 6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)); W_i^Σ – сумарна швидкість утворення вільних радикалів, $W_i^\Sigma = W_i^{PK} + W_{i0}$, W_i^{PK} – швидкість утворення радикалів з ініціатора; W_{i0} – швидкість зародження вільних радикалів із вуглеводню, що окиснюється; ($W_i^\Sigma = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с)).

Діапазон концентрацій інгібіторів у модельному мастилі дорівнював $1 \div 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. П2 – характеризує значення граничної довжини ланцюга окиснення, яку можна досягти використанням цього інгібітора:

$$\Pi2 = \nu_{lim} = \frac{W_{lim}}{W_i^\Sigma},$$

де W_{lim} – гранична початкова швидкість окиснення мастила з інгібітором.

П2 обчислювали із залежності початкової швидкості окиснення від концентрації інгібітора (рис. 1).

3. П3 – характеризує вплив гідропероксидів на значення довжини ланцюга окиснення:

$$\Pi3 = W_{ROOH} / W_{lim},$$

де W_{ROOH} – початкова швидкість інгібованого окис-

нення мастила при

$$[ROOH] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

4. П4 – характеризує зміну ефективності інгібітора за умови, коли $[R^\cdot] \gg [ROO^\cdot]$, тобто при окисненні киснем повітря

$$\Pi4 = W_{пов} / W_{lim},$$

де $W_{пов}$ – початкова швидкість окиснення мастила киснем повітря за наявності інгібітора.

Чим більше значення параметра П1 і менші П2, П3 і П4, тим ефективніша дія інгібітора.

5. П5 – характеризує вплив продуктів перетворення інгібітора на процес окиснення мастила:

$$\Pi5 = W_{k_0} / W_k,$$

де W_k – кінцева швидкість окиснення мастила за наявності інгібітора.

Якщо $\Pi5 = 1$, то продукти перетворення інгібітора не впливають на процес окиснення мастила. Якщо $\Pi5 < 1$, то продукти перетворення ініціюють окислення, якщо $\Pi5 > 1$, то інгібують.

6. П6 характеризує зниження ефективності інгібітора за реакцією продовження ланцюга окиснення радикалом інгібітора через вуглеводень дисперсійного середовища мастила



та за реакцією рекомбінації двох радикалів



$$\Pi6 = \frac{k_{10} [RH]}{2\sqrt{k_{12}}},$$

де k_{10} і k_{12} – константи швидкості реакцій (10) і (12) відповідно.

П6 обчислювали із залежності $\frac{W_n}{W_i^\Sigma}$ від $\sqrt{W_i^\Sigma}$ (рис. 2)

за сталої концентрації інгібіторів ($[InH] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л і різних швидкостей ініціювання $W_i^\Sigma = 4,2 \div 7,0 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с)). П6 дорівнює відрізку, що відсікає пряма на осі ординат.

7. Коефіцієнт f показує кількість реакційних ланцюгів, що обриваються у середньому на кожній молекулі вихідного інгібітора за час гальмування.

f розраховували за періодом індукції τ .

$$f = \frac{\tau W_i^\Sigma}{[InH]_{lim}}.$$

У таблиці наведено кінетичні параметри інгібованого окиснення кLi-мастила при 115 °С.

Дані таблиці засвідчують, що за ефективністю гальмівної дії (за параметром П1) виділяються інгібітори II і IV, інші – знаходяться на рівні відомих антиокиснювальних присадок Іюнол та НГ-2246 [5]. Інгібітор IV відрізняється ще й мінімальним значенням параметра П2, що засвідчує низьку активність радикалів In^\cdot у реакціях продовження ланцюга окиснення.

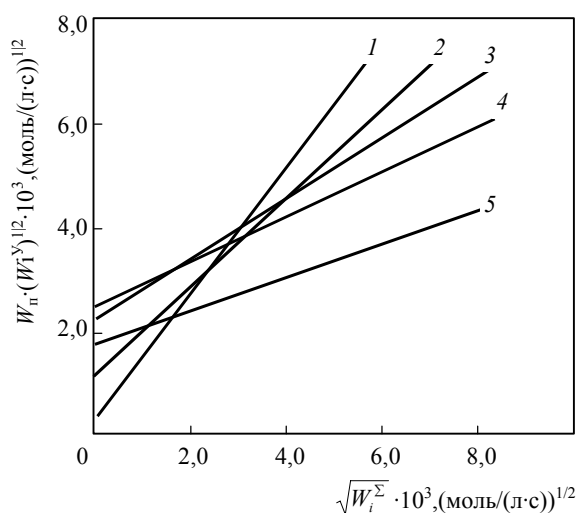


Рис. 2. Залежність швидкості інгібованого окиснення кLi-мастила ($W_n / \sqrt{W_i^\Sigma}$) від швидкості ініціювання W_i^Σ при $[InH] = \text{const}$: 1 – інгібітор IV, 2 – I, 3 – II, 4 – III, 5 – V

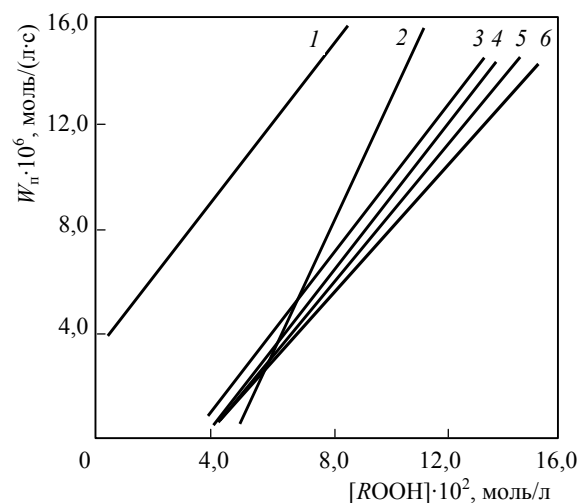
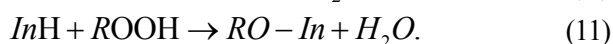


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення кLi-мастила (W_n) від концентрації гідропероксидів $[ROOH]$ при $[InH] = \text{const}$: 1 – без інгібітору, 2 – інгібітор II, 3 – I, 4 – III, 5 – V, 6 – IV

Кінетичні параметри окиснення кLi-мастила з інгібіторами – основами Манніха

Інгібітор	Кінетичні параметри						f
	П1	П2	П3	П4	П5	П6	
I	5,44	1,24	4,06	0,85	1,38	1,5	6
II	15,65	1,20	5,78	0,61	1,10	2,0	31
III	4,23	1,31	3,98	0,80	1,16	2,5	4
IV	8,20	1,07	3,01	0,60	1,36	0,4	11
V	4,85	1,38	3,61	0,82	1,18	2,7	3

Високі значення параметра П3 у інгібітора II можна пояснити його взаємодією з ROOH за реакціями



Для оцінки внеску цих реакцій вимірювали початкову швидкість окиснення мастила за наявності інгібіторів і без них залежно від концентрації ROOH (рис. 3). Кути нахилу прямих 1, 3–6 рівні. Це вказує на той факт, що закономірності процесів окиснення мастила з інгібітором і без нього однакові, тобто вищенаведені реакції для сполук I, III–V не характерні. Кут нахилу прямої 2 більший за інші, тобто інгібітор II реагує з ROOH. Відомо, однак [5], що через просторові утруднення інгібітори-феноли не вступають в реакції з ROOH. Тому логічно припустити, що інгібітор II на відміну від інших зазнає окиснювальних перетворень у своїй структурі. Це призводить до утворення іншої реакційноздатної групи, скоріш за все амінної (= NH), яка і реагує з ROOH.

Залежність $\frac{W_n}{\sqrt{W_i^\Sigma}}$ від $\sqrt{W_i^\Sigma}$ дає змогу, крім об-

числення параметра П6, визначити ще й тип гальмівної дії інгібітора, що характеризується набором найважливіших реакцій за його участю.

Дані, наведені на рис. 2, засвідчують різний характер залежностей для досліджених інгібіторів. Так, для інгібітора IV – це пряма, яка виходить майже з початку координат, що вказує на наявність в механізмі гальмування крім реакцій (7) і реакції рекомбінації (12), ще й реакції (8):



Інгібітор IV майже не вступає в реакції продовження окиснювального ланцюга, що узгоджується з висновками відносно параметра П2. Інші сполуки в процесі окиснення обривають ланцюги за реакціями (7), (8), (12) і продовжують їх за реакцією з вуглеводнем середовища (10), а інгібітор II – ще й за реакціями (-7) та (11).

Слід зазначити, що продукти перетворення усіх досліджених інгібіторів гальмують окиснення, про що засвідчує значення параметра П5, яке для усіх сполук більше одиниці.

Отже, на основі проведених досліджень можна зробити такі висновки:

– за інтенсивністю гальмування процесу окиснення синтезовані основи Манніха знаходяться на рівні кращих товарних антиокиснювальних присадок, а сполуки II і IV – переважають їх;

– за параметром П1 ефективніший інших інгібітор II, але, імовірно, в середовищах зі слабкими C–H – зв'язками за підвищених температур значна його кількість буде витрачатися в реакціях із гідропероксидами з продовженням ланцюга окиснення. За цих умов продуктивнішим буде інгібітор IV, який відрізняється низьким значенням параметрів П2, П3 і П6. Саме його доцільно застосовувати в рецептурах високотемпературних кLi-мастил.

1. Kim D.H., Kummerow F.A., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1962, **39**, 150.
2. Володькин А.А., Ершов В.В., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1962, (2), 342.
3. Ischuk Y.L., Butovets V.V., *NLGI Spokesman*, 1991, **55** (4), 17.

4. Харитонов В.В., Федорова В.В., *Высокомолекуляр. соединения*, 1976, **18** (4), 786.
5. Костюк Л.М., Бутовец В.В., Ищук Ю.Л., *Химия и технология топлив и масел*, 1999, (9), 34.

Надійшла до редакції 25.10.2004 р.

Основы Манниха – ингибиторы окисления комплексных литиевых смазок

Л.В. Железный, В.В. Бутовец, Л.М. Костюк, И.М. Василькевич, С.С. Шамкина

*Український ННІИ нафтопереробляючої промисловості "МАСМА",
Україна, 03142 Київ, просп. Палладина, 46; факс: (044) 424-02-64*

Конденсацией 2,6-ди-трет-бутилфенола с формальдегидом и аминами различного строения синтезированы основания Манниха, которые являются потенциальными ингибиторами окисления высокотемпературных смазочных материалов, в том числе комплексных литиевых смазок (cLi-смазок). Кинетические параметры ингибированного окисления cLi-смазок свидетельствуют о том, что полученные соединения эффективно тормозят окислительные преобразования. Среди исследованных ингибиторов определены наиболее перспективные и рекомендованы к применению в рецептурах новых cLi-смазок.

Mannich's bases as oxidation inhibitors for lithium complex greases

L.V. Zheleznyy, V.V. Butovets, L.M. Kostyuk, I.M. Vasylkevych, S.S. Shamkina

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Crude Oil Refining Industry "MASMA",
46, Acad.Palladin av., Kyiv, 03142, Ukraine, Fax: (044) 424-02-64*

Mannich's bases as potential oxidation inhibitors for high temperature lubricating materials including Lithium complex greases (cLi-greases) have been synthesized by 2,6-di-tert-butylphenol condensation with formaldehyde and amines of a different structures. Kinetic parameters of the inhibited cLi-greases oxidation evidenced that the compounds obtained effectively hindered oxidative transformations. Among the investigated inhibitors the most perspective ones have been determined and recommended for application in formulations of new cLi-greases.