

Кінетика окиснення комплексних літійових мастил на синтетичних оливах

Л.В. Железний, В.В. Бутовець

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680, м. Київ - 142, просп. Академіка Палладіна, 46; тел. (044) 422-7238

Кінетичними методами в умовах, максимально наближених до реальних, досліджено вплив природи синтетичних олив – дисперсійного середовища комплексних літійових мастил (кЛі-мастил) на їх антиокиснювальну стабільність. Виявлено, що до активного окиснення схильні мастила на поліальфаолефінах (ПАО). Показано, що для підвищення їхньої стійкості до окиснення доцільно застосовувати суміші ПАО з різними синтетичними оливами. Найстабільнішими виявилися ті кЛі-мастила, у складі яких використано суміші ПАО з поліетилсилоксаном, з естером пентаеритригу та жирних кислот або з залишковими нафтовими оливами.

Комплексні літійові мастила (кЛі-мастила) належать до мастил нового покоління, що відзначаються низкою покращених характеристик і призначені забезпечувати надійність і довговічність експлуатування вузлів тертя за умов підвищених температур, силових і швидкісних навантажень. У випадках, коли кЛі-мастила призначені для застосування у широкому температурному діапазоні за особливо жорстких умов, до їх складу вводять синтетичні оливи або їх суміші. Основним компонентом сумішей синтетичних олив – дисперсійних середовищ кЛі-мастил – є поліальфаолефіни (ПАО). У цій роботі, досліджуючи кЛі-мастила на основі сумішей ПАО з певною кількістю інших синтетичних олив, порівняно вплив складників суміші на стійкість до окиснення системи в цілому, а також визначено найстабільніші дисперсійні середовища мастил.

У табл. 1 наведено характеристики використаних у роботі синтетичних олив.

Таблиця 1. Синтетичні оливи – дисперсійні середовища мастил

Характеристика	Олива			
	М-9С (ПАО) ТУ 38.101272	ДОС ГОСТ 8728	"Эфир № 2" (ПЕ) ТУ 38.101272	132-24 (ПС) ГОСТ 10957
Загальна	Поліальфаолефінова олива	Діізooksилоний естер себацінової кислоти	Пентаеритровий естер лот С ₇ -С ₉	Поліетилсилоксанова рідина
В'язкість при 100 °С, мм ² /с	9,3	3,8	4,8	36,1
Температура застигання, °С	мінус 55	мінус 65	мінус 59	мінус 67

Модельні зразки мастил окиснено на спеціальній установці за динамічних умов [1] у двох режимах: ініційованого окиснення й автоокиснення. Оскільки константа швидкості ініціювання мало залежить від середовища мастила, для температури проведення дослідів її величину прийнято такою ж, як для мастил на нафтових оливах [2]. Стійкість до окиснення модельних зразків порівняно за низкою кінетичних параметрів, що являють собою деякі співвідношення констант швидкості елементарних реакцій, відомих з ланцюгової теорії рідкофазного окиснення [3]:

$$\bullet a = \frac{k_2 [RH]}{\sqrt{k_6}} \text{ – визначає активність вуглеводнів у}$$

реакції з пероксидними радикалами

$RH + ROO\bullet \xrightarrow{k_2} R\bullet + ROOH$, де k_6 – константа швидкості реакції рекомбінації $ROO\bullet + ROO\bullet \rightarrow$ молекулярні продукти. Чим стабільніше мастило, тим менше значення параметра a .

$$\bullet c = \frac{k_2 [RH]}{fk_7 [InH]} \text{ – характеризує ефективність дії при-}$$

родних інгібіторів (InH) у мастилі за реакцією обривання ланцюгів окиснення

$InH + ROO\bullet \xrightarrow{k_7} In\bullet + ROOH$. Чим ефективніша дія природних інгібіторів у мастилі, тим менше значення параметра c .

$$\bullet b = \frac{k_2 \sqrt{k_3} [RH]}{f \sqrt{k_6}} \text{ – характеризує інтенсифікацію}$$

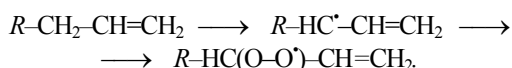
процесу автоокиснення за участю гідрпероксидів $ROOH \xrightarrow{k_3} RO\bullet + HO\bullet$. Чим пасивніші $ROOH$ у реакціях подовження ланцюга окиснення, тим менше значення параметра b .

У режимі ініційованого окиснення реакція іде з автоприскоренням, на кінетичних кривих є періоди індукції, що обумовлені наявністю навіть у синтетичних оливах (відносно однорідних за складом) природних інгібіторів. При 115 °С і різних швидкостях ініціюван-

ня визначено величини початкових і кінцевих швидкостей окиснення й індукційного періоду, а також розраховано концентрацію та ефективність речовин – природних інгібіторів, як і інші кінетичні параметри ініційованого окиснення (табл. 2).

Дані табл. 2 засвідчують, що мастило на ПАО характеризується низькою антиокиснювальною стабільністю. Введення до його складу незначної кількості ініціатора призводить до швидкої втрати здатності протидіяти окиснювальним перетворенням уже при 115 °С. Вміст інгібуючих домішок у цьому мастилі незначний (~ 0,12 моль/л), а ефективність їх дії вкрай низька ($c \sim 52$). Для порівняння: антиокиснювальна стабільність мастила на парафіно-нафтової фракції вуглеводнів – найнижча серед мастил на нафтових оливах [2], але майже у 2,5 рази вища, ніж у мастила на ПАО.

Продукти полімеризації альфаолефінів містять значну кількість залишкових подвійних зв'язків і тому легко окиснюються [4]. При окисненні утворюються радикали гідропероксиду в альфа-положенні до подвійного зв'язку:



Подальші перетворення ROO^{\cdot} відбуваються залежно від будови вуглеводню та умов проведення процесу. Кінцеві молекулярні продукти реакції представлені оксидами, ненасиченими спиртами, карбонільними сполуками, і лише на глибоких стадіях окиснення утворюються кислоти.

Для усунення залишкової ненасиченості ПАО використовують різні методи: гідрування, ароматизацію, реакцію з ізопарафінами. Оскільки у системі залишаються домішки не лише інгібуючого характеру, але й такі, що каталізують розкладання $ROOH$ на радикали, шляхом гідрування вихідного олігомера не вдається знизити окиснювальну здатність продуктів до рівня антиокиснювальної стабільності важких насичених вуглеводнів [5]. Ефективнішим шляхом зменшення концентрації подвійних зв'язків є ароматизація, коли у системі утворюються і залишаються лише домішки-інгібітори. Олива М-9С, судячи з високої здатності її до окиснення, мабуть, у процесі виготовлення спеціально не оброблювалася з метою усунення залишкової ненасиченості.

Мастила на сумішах оливах відзначаються вищою порівняно з мастилом на ПАО антиокиснювальною стабільністю (табл. 2). ПС найінтенсивніше гальмує окиснення ПАО у кЛі-мастилі (параметр a зменшується на порядок). Цим підтверджуються дані, наведені у роботі [4], про те, що стійкість до окиснення силоксанів вища, ніж індивідуальних вуглеводнів, їх сумішей, естерів чи інших сполук.

У 3 рази покращує антиокиснювальну стабільність мастила на ПАО додавання 40 % нафтової оливи МС-20 ($a \sim 3$). Про природу інгібуючих домішок в оливі МС-20 ішлося в роботі [2].

Таблиця 2. Кінетичні параметри ініційованого окиснення кЛі-мастил на синтетичних оливах

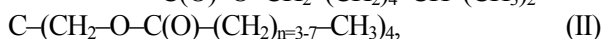
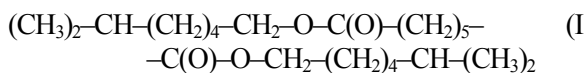
Дисперсійне середовище	Кінетичні параметри			
	$a \cdot 10^2$	$W_{i0} \cdot 10^9$, моль/(л·с)	c	$[InH] \cdot 10^3$, моль/л
ПАО 100 %	9,09	6,14	51,52	0,12
ПАО 60 %	2,97	2,64	1,86	1,93
ПЕ 40 %				
ПАО 60 %	4,57	3,24	3,86	1,05
ДОС 40 %				
ПАО 60 %	1,12	1,69	0,92	3,34
ПС 40 %				
ПАО 60 %	3,25	4,25	3,03	1,30
МС-20 40 %				

Примітка. a , c – кінетичні параметри; W_{i0} – швидкість зародження вільних радикалів; $[InH]$ – концентрація інгібіторів у мастилі.

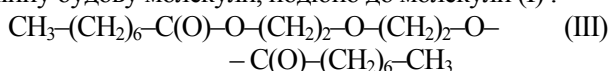
Можна відзначити лише, що для нафтових оливах на залежить від групового вуглеводневого складу і визначається наявністю в оливі важкої ароматики, смол і сірковмісних сполук. Синтетичні ж оливи характеризуються сталістю хімічного складу, повторюваністю фрагментів будови макромолекул, тому важко однозначно стверджувати, які сполуки у різних за природою оливах можуть виконувати роль природних інгібіторів. Ці малоконтрольовані домішки вносяться у синтетичну оливу як з вихідною сировиною, так і під час виробництва та зберігання мастил на її основі. Кожному класу синтетичних оливах, мабуть, властиві свої природні інгібітори.

Стабільність до окиснення естерів ДОС та ПЕ, використаних нами як дисперсійне середовище кЛі-мастил, досліджено досить детально. Увага до них пояснюється тим, що ці продукти давно використовують як авіаційні оливи з високою верхньою температурною межею застосування (>200 °С). Однак у публікаціях різних авторів трапляються суперечливі висновки. Так, у роботі [6] за стабільністю до окиснення різні типи основ авіаційних оливах розміщені у ряд: ПЕУ < ПЕЛ < ПЕВ < ДОС < МК-8. Найстабільнішою визнано нафтову оливу МК-8, естер ДОС займає проміжне становище, а пентаеритритові естери різного складу, позначені авторами як ПЕУ, ПЕЛ і ПЕВ, у режимі ініційованого окиснення – найменш стабільні. Автори роботи [7], використовуючи ту ж саму методику проведення досліджень, дійшли висновку, що пентаеритритові естери різного складу ПЕ-1 і ПЕ-2 стабільніші за естер ДОС (параметр a при 120 °С, відповідно: 1,55; 1,20 і 2,30). Ці ж закономірності зберігаються і при підвищенні температури проведення дослідів до 190 °С.

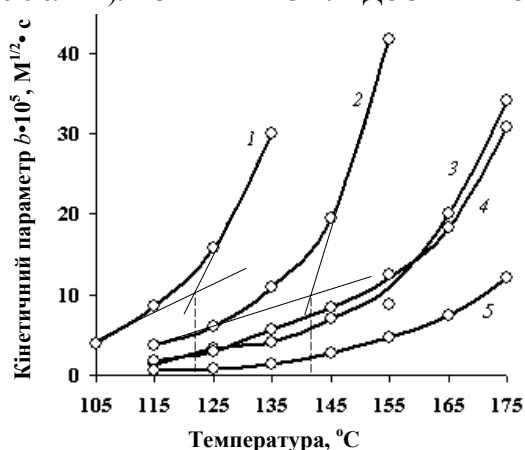
Встановлено [8], що найслабкішим –С–Н– зв'язком, який першим зазнає окиснювальної деструкції, є оксиметиленовий (–СН₂–О–). Якщо розглянути будову молекул досліджених нами як дисперсійних середовищ кЛі-мастил естерів (I – ДОС, II – ПЕ),



то, з погляду на кількість оксиметиленових зв'язків (2 проти 4), можна дійти висновку, що теоретично естер (I) стабільніший. Крім того, число метиленових груп ($-\text{CH}_2-$), що теж не відрізняються стійкістю до дії кисню [9], у кислотній частині естеру (II), якщо $n = 5$, більше ніж у всій молекулі (I). Однак за кінетичними параметрами ініційованого окиснення стабільнішим до окиснення, як складова частина дисперсійного середовища кЛі-мастил, виявився саме естер ПЕ. Мастило на його суміші з ПАО у 1,5 рази за параметром a переважає мастило з ДОС. У цьому випадку відмінності у реакційній здатності естерів можна пояснити стеричними факторами. Оксиметиленові й метиленові групи естеру (I), незважаючи на їх меншу кількість, просторово доступніші для агресії окиснювальних агентів (кисню, радикалів, продуктів перетворення гідропероксидів), і деструкція молекул (I) відбувається швидше. Цей висновок підтверджується й вищою стабільністю до окиснення тетравалерату пентаеритриту порівняно з дикаприлатом діетиленгліколю (III) [10]. Останній має лінійну будову молекули, подібно до молекули (I) :



У режимі автоокиснення мастила на синтетичних оливах досліджували в інтервалі температур 105–175 °С. Отримані результати (рисунок) засвідчують, що мастило на суміші ПАО з ПС має найменше значення параметра b , тобто найвищу стійкість до окиснення. Для інших сумішей спостерігали ту ж саму закономірність, що й для ініційованого окиснення (мастила з різним дисперсійним середовищем умовно позначено назвою оливи): ПС > ПЕ ~ МС-20 > ДОС >> ПАО.



Температурна залежність кінетичного параметра автоокиснення кЛі-мастил на синтетичних оливах (параметра b) та спосіб визначення верхньої граничної температури застосування мастил. Дисперсійне середовище кЛі-мастил: 1 – ПАО 100 %; 2 – ПАО 60 % + ДОС 40 %; 3 – ПАО 60 % + ПЕ 40 %; 4 – ПАО 60 % + МС-20 40 %; 5 – ПАО 60 % + ПС 40 %

Кремнійорганічна рідина 132-24 (ПС) – це переважно лінійний полімер загальної формули $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-[\text{-O-Si(C}_2\text{H}_5)_2\text{-}]_n\text{-O-Si(C}_2\text{H}_5)_3$. Відомо [4], що бокові вуглеводневі ланцюги поліетилсилоксанів першими зазнають деструктивних перетворень під дією високих температур і окиснювальних агентів. При цьому деструкція відбувається за найслабкішою метиленовою групою. У мастилі на суміші ПАО та ПС поряд з утворенням ROOH з поліальфаолефінів за високих температур під дією кисню генеруються силоксил- та силіл-радикали, які утворюють у молекулах полісилоксану поперечні зв'язки та формують нові полімерні агрегати й гелі. При $t > 165$ °С (рисунок) окиснювальні процеси стрімко прогресують. Під впливом води й кисневмісних йоногенних продуктів, що утворилися з ROOH у результаті окиснювальних перетворень, зменшується стабільність Si-O -зв'язку. Це створює умови для перегрупування лінійних молекул у циклічні три- і тетрасилоксани, що призводить до зменшення в'язкості мастила та збільшення його випарності. Отже, кЛі-мастило на ПАО та полісилоксані, що містить етильний радикал, термічно стійке до ~170–180 °С, хоча самі поліетилсилоксанові рідини термостабільні до 150–160 °С [11].

Додавання до ПАО залишкової оливи МС-20, складниками якої є широкий спектр парафінових, нафтових і ароматичних вуглеводнів, а також сірковмісних сполук і смол, значно підвищує антиокиснювальну стабільність всієї системи. Відомо [12], що у сумішах синтетичних олив різних класів або з нафтовими оливами форма існування їх молекул неоднакова і визначається концентрацією і природою інгредієнтів, температурою тощо. Результати спектроскопічних досліджень засвідчують [13], що в сумішах олив поряд з індивідуальними молекулами можуть існувати їх асоціати. Цей стан характерний для сумішей тих олив, які характеризуються сталістю й однотипністю будови молекул (ПАО, силоксани, естери). Для сумішей нафтових олив із синтетичними за концентрації останніх понад 15 % найхарактернішою формою існування молекул синтетичних олив є їх змішані комплекси з молекулами різноманітних вуглеводнів нафтової оливи. У нашому випадку нестабільні до окиснення через залишкову ненасиченість поліальфаолефіни, перебуваючи у складі комплексів, особливо з молекулами важкої ароматики, сірковмісних сполук та смол оливи МС-20, зазнають значно менших окиснювальних перетворень. Однак з підвищенням температури, певно, внаслідок руйнування цих формувань, окиснення посилюється. До ~155 °С нафтова олива МС-20 у суміші з ПАО менш ефективно ніж з естером ПЕ гальмує окиснення мастила, але вже при ~165 °С швидкість автоокиснення та кінетичний параметри b в естері збільшуються порівняно з МС-20 (рисунок). Мабуть, при $t > 155$ °С у ПЕ виникають нові потужні джерела утворення вільних радикалів, які значно прискорюють окиснювальні процеси. Скоріш за все, стеричні фактори, що заважали

реакції O_2 чи ROO^\bullet з найслабкішими метоксиметиленовими та метиленовими групами молекули ПЕ, перестають бути стримуючою силою. До того ж, оксипероксидні радикали спирту, що переважно утворюються при окисненні естерів, прискорюють процес окиснення системи [3]. Свій внесок у наростання процесу окиснення вносять також реакції новоутворених ROO^\bullet чи $ROOH$ з молекулярними продуктами розпадання гідропероксидів. Для мастила на ПАО і ПЕ температура $155^\circ C$ є верхньою температурною межею його застосування. При досягненні цієї температури окиснення стає лавиноподібним, утворюються нові джерела радикалів, вихідні молекули естеру зазнають значних окиснювальних перетворень. У результаті мастило перестає виконувати свої функції, що у перспективі призводить до виходу з ладу вузлів тертя.

Верхні граничні температури застосування інших кЛі-мастил можна визначити, користуючись прийомом, що представлений на рисунку. У мастила, виготовленого з використанням ПАО, – це $\sim 120\text{--}125$, ДОС ~ 140 , МС-20 ~ 160 , 132-24 $\sim 170\text{--}180^\circ C$. Можливо, із збільшенням відсотка естерів, залишкової оливи та поліетилсилоксану у суміші з ПАО ці показники змістяться до вищих температур.

Підсумовуючи результати досліджень антиокиснювальної стабільності кЛі-мастил з використанням дисперсійних середовищ на синтетичних оливах, можна дійти таких висновків і надати деякі рекомендації:

- найменшою антиокиснювальною стабільністю відзначається мастило на ПАО, можливо, через значну концентрацію у ній подвійних зв'язків; використання у рецептурі кЛі-мастил такої оливи без попереднього усунення залишкової ненасиченості можливе до $120^\circ C$;

- додавання до ПАО 40 % синтетичних олив різних класів або залишкової нафтової оливи підвищує стабільність кЛі-мастил на таких сумішах, як у режимі ініційованого окиснення, так і за умов виродженого розгалуження ланцюгів окиснення на гідропероксидах;

- найбільшою стійкістю до окиснення за умов проведення досліду характеризується мастило з дисперсійним середовищем на суміші ПАО з поліетилсилоксаном; верхня температурна межа застосування такого мастила найвища серед досліджених і, навіть, без використання інгібіторів окиснення, сягає $170^\circ C$, тому доцільно використовувати поліетилсилоксанові рідини у рецептурах тих високотемпературних кЛі-мастил, які призначені до експлуатації в умовах відносно невисоких навантажень і швидкостей у певних сполученнях пар тертя;

- естери різної природи у суміші з ПАО виявляють неоднакову антиокиснювальну стабільність; за цим показником ПЕ завдяки особливостям своєї будови переважає ДОС; визначена для кЛі-мастил на сумішах ПАО з цими естерами верхня температурна межа за-

стосування для ПЕ становить $\sim 155^\circ C$, а для ДОС – $\sim 140^\circ C$; у широкому температурному інтервалі за жорстких умов застосування перспективним є використання у рецептурах кЛі-мастил суміші ПАО та ПЕ у певному співвідношенні;

- високою стійкістю до окиснення вирізняється суміш ПАО з вуглеводнями залишкової оливи МС-20, що пояснюється утворенням у цій системі стійких до дії кисню й високих температур змішаних комплексів із молекул синтетичної та нафтової оливи; верхня температурна межа застосування кЛі-мастила на цій суміші сягає понад $160^\circ C$.

1. Железный Л.В., Бутовец В.В., Никуличев Ю.Г., Лендшел И.В., Ищук Ю.Л., *Мир нефтепродуктов*, 2006, (6), 28.

2. Железный Л.В., Бутовец В.В., Костюк Л.М., Лендшел И.В., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, (5), 51.

3. Эмануэль Н.М., *Теория и практика жидкофазного окисления*, Москва, Наука, 1974.

4. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты*, Москва, Химия, 1988.

5. Харитонов В.В., Психа Б.Л., Заседателев С.Ю., Старцева Г.П., Давыдова Г.И., *Нефтехимия*, 1989, **29** (2), 262.

6. Харитонов В.В., Борисов В.А., Запорожская О.А., *Там же*, 1978, **18** (1), 112.

7. Борисов В.А., Запорожская О.А., Денисов Е.Т., *Химия и технология топлив и масел*, 1983, (11), 33.

8. Агабеков В.Е., Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Космачева Т.Г., Бутовская Г.В., *Кинетика и катализ*, 1974, **15** (4), 883.

9. Аглиуллина Г.Г., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т., Кулагина О.А., Куковицкий М.М., *Нефтехимия*, 1976, **16** (2), 262.

10. Аглиуллина Г.Г., Мартемьянов Е.Т., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1977, (1), 50.

11. Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.

12. Фукс И.Г., Лашхи В.Л., *Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1990.

13. Афонин В.В., Бэган В.А., Кузнецов В.А., Шибряев С.Б., *Нефтехимия*, 1990, **30** (2), 252.

Надійшла до редакції 14.05.2007р.

Кинетика окисления комплексных литиевых смазок на синтетических маслах

Л.В. Железный, В.В. Бутовец

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,
Украина, 03680, г. Киев-142, просп. Академика Палладина, 46; тел. (044) 422-7238*

Кинетическими методами в условиях, максимально приближенных к реальным, исследовано влияние природы синтетических масел - дисперсионной среды комплексных литиевых смазок (κLi-смазок) на их антиокислительную стабильность. Установлено, что к активному окислению склонны смазки на полиальфаолефинах (ПАО). Показано, что для повышения их стойкости к окислению целесообразно применять смеси ПАО с различными синтетическими маслами. Наиболее стабильными оказались те κLi-смазки, в составе которых использованы смеси ПАО с полиэтилсилоксаном, со сложным эфиром пентаэритрита и жирных кислот или с остаточными нефтяными маслами.

Oxidation kinetics of lithium complex greases based on synthetic oils

L.V. Zhelezny, V.V. Butovets

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Petroleum Refining Industry “MASMA”,
46, Acad.Palladin av., 03680 Kyiv-142, MSP, Ukraine*

Influence of synthetic oils' nature – dispersion medium of lithium complex greases (κLi-grease) upon their anti-oxidation stability has been researched with kinetic methods under conditions near to real ones at most. It has been found out that greases based on polyalphaolefins (PAO) are inclined to active oxidation. It has been shown that it is expedient to use mixtures of PAO with different synthetic oils to increase their resistance to oxidation process. It turned out that the most stable were those lithium complex greases containing in their compositions the mixtures of PAO with polyethylsiloxane, ester of pentaerythrite and fatty acids or with residual petroleum oils.