

Антиокиснювальна ефективність #/с(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів у базовому мастилі

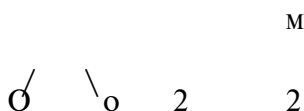
В В Суховеев, О. В Москаленко, Г. О. Ковтун, Г. Г. Сенченко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Оцінено антиокиснювальні властивості бс(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів (М²) за величиною періоду індукції на кінетичній кривій поглинання субстратом (базове мастило - естери пентаеритриту та фракції СЖК С5-С9). Виявлено, що інгібуюча ефективність комплексів М² вища, ніж промислових антиоксидантів, і змінюється в залежності від природи центрального атому у такій послідовності металів: Си > Со > N1 > Са. Механізм антиокиснювальної дії комплексів М² обумовлений обривом ланцюгів окиснення та каталізом розкладу гідропероксидів при низькій імовірності утворення вільних радикалів у об'ємі мастила.

Металокомплексні сполуки, включаючи і органо-дитіофосфати металів, використовуються як антиокиснювальні присадки до нафтопродуктів [1-8].

З метою пошуку нових поліфункціональних присадок до палив і мастил (олив) нами оцінені антиокиснювальні властивості дитіофосфатів металів (М) загальної формули М²:



де М - Си, Со, N1, Са у складі базового мастила.

Перелічені вище дитіофосфати металів одержано за загальною методикою [4, 9]. Елементний аналіз (С, Н, Р, Ї, М), рентгенелектронні та ІЧ-спектри відповідають наведеній формулі М².

Антиокиснювальні властивості цих комплексів металів досліджували у складі базового мастила на основі естерів пентаеритриту та фракції СЖК С5-С9. Ефективність антиокиснювальної дії комплексів М² оцінювали за періодом індукції на кінетичній кривій поглинання 8·10⁻² моль /л кисню мастилом при 160-180 °С та при їх початкових концентраціях 0,5-2,0 м.ч. за методикою [1].

Антиокиснювальні властивості металокомплексних сполук порівнювали з промисловим інгібітором окиснення: 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (іонолом) та 4,4'-діоктилдифеніламіном (ДАТ). Результати досліджень наведено у таблиці.

Згідно з даними таблиці, досліджувані комплекси металів за антиокиснювальною ефективністю перевищують відомі промислові антиокиснювальні присадки іонол і ДАТ. Так, при початкових концентраціях іонолу та бс(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфату) купруму пе-

ріоди індукції для них становлять 15 та 175 хв (180 °С) відповідно.

Антиокиснювальні властивості <йс(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів у синтетичному базовому мастилі на основі естерів пентаеритриту

Інгібітор окиснення (I)	i, °С	Концентрація (I), м.ч.	Антиокиснювальні властивості, т, хв
Мастило без інгібітора	180	0,0	6 ± 1
	200	0,0	2 ± 1
2,6-(ди-трет-С ⁴ Н ⁹) ² -4-(СН ₃)С ₆ Н ₂ ОН (іонол) (4-С ₈ Н ⁿ С ₆ Н ₄) ₂ №1 (ДАТ) Си ²	180	2,0	15 ± 2
	180	2,0	16 ± 1
	180	0,5	65 ± 2
	180	2,0	175 ± 2
	200	0,5	49 ± 2
	180	0,5	40 ± 2
	180	2,0	170 ± 4
	200	0,5	31 ± 1
Са ²	180	0,5	19 ± 2

Ефективність комплексів металів змінюється у такій послідовності центрального атому металів: Си > Со > N1 > Са.

Механізм антиокиснювальної дії комплексів М² пов'язаний з обривом ланцюгів окиснення (реакції з пероксильними радикалами) та з каталітичним розкладом гідропероксидів при низькій імовірності утворення вільних радикалів в об'ємі мастила.

Так, за методикою [1, 3] вимірювали константи швидкості взаємодії комплексу Си² з пероксильними радикалами окиснювального базового мастила к = (2,7 ± 0,2)·10⁵ л/(моль·с) (120 °С). Для присадки іонол за тих же умов досліду величина к майже на порядок нижча - 2,110⁴ л/(моль·с) [3].

При початкових концентраціях гідропероксидів базового мастила та комплексу CuL_2 , рівних $1,4 \cdot 10^4$ і $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л відповідно, стехіометричний коефіцієнт розкладу гідропероксидів становив $f' = 76 \pm 4$, а імовірність утворення вільних радикалів в об'ємі мастила $u = 0,14 \pm 0,04$ (120 °С, методика [1], акцептор вільних радикалів - 4,4',5,5'-тетраметил-2-феніл-3-оксид-2-імідазолін-1-оксид).

Таким чином, на основі сульфолановмісних дитіофосфатів перехідних металів (Cu, Co, Ni) можливий синтез і спрямований підбір нових антиокиснювальних присадок до мастил на основі синтетичних естерів.

Література

1. Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
2. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.
3. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибито-*

ров окисления органических соединений, Киев, Наук. думка, 1995.

4. Кулиев А. М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.
5. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А., Суховеев В. В., *Доп. АН УРСР*, 1991, (4), 105-107.
6. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Суховеев В. В., Кратко Г. А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (43), 39-41.
7. Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., Ковтун Г. А., *Доп. АН Украины*, 1992, (11), 140-143.
8. Ковтун Г. А., Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1992, **28**, (3), 236-238.
9. Суховеев В. В., Ковтун Г. О., Москаленко О. В., Сенченко Г. Г., *Наук. зап. НДПІ*, 1996, XVI, (1), 31-34.

Надійшла до редакції 17 січня 2000р.

Антиокислительная эффективность #ис(сульфолен-2-ил-4-дитиофосфатов) металлов в базовой смазке

В. В Суховеев, О. В Москаленко, Г. А. Ковтун, Г. Г. Сенченко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Оценены антиокислительные свойства бис(сульфолен-2-ил-4-дитиофосфатов) металлов (ML_2) по величине периода индукции на кинетической кривой поглощения субстратом (базовая смазка - эфиры пентаэритрита и фракции СЖК С⁵-С⁹). Обнаружено, что ингибирующая эффективность комплексов ML_2 выше, нежели промышленных антиоксидантов, и изменяется в зависимости от природы центрального атома в следующей последовательности металлов: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ca}$. Механизм антиокислительного действия комплексов ML_2 обусловлен обрывом цепей окисления и катализом разложения гидрпероксидов при низкой вероятности образования свободных радикалов в объеме смазки.

Antioxidative efficiency of Ms(sulpholen-2-//4-dithiophosphates) metals in basic grease

V. V. Sukhoveev, O. V. Moskalenko, G. A. Kovtun, G. G. Senchenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Sr., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Antioxidative properties of bis(sulpholen-2-yl-4-dithiophosphates) metals (ML_2) have been evaluated according to the period of induction on the kinetic curve of sorby substratum (the basic grease: the esters of pentaeritrit and fractions SFA C⁵-C⁹). It has been revealed that the inhibiting efficiency of some complexes ML_2 was higher than that of the industrial antioxidants and changed depending on the nature of the central atom in the following succession: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ca}$. The mechanism of antioxidative action of ML_2 complexes is stipulated for oxidation chains breaking and hydroperoxides decomposition catalysis at low probability of free radicals formation in grease volume.