

## Склад, структура і роль кисневмісних сполук в мастильних матеріалах різного призначення

М.І. Вихрестюк, Ю.Л. Іщук

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",  
Україна, 03680 Київ 142, просп. Палладіна, 46; факс. (044) 444-02-64

Метами мас-спектрометрії, хромато-мас-спектрометрії, інфрачервоної і ультрафіолетової спектроскопії вивчено індивідуальний і структурно-груповий склад продуктів некаталітичного окиснення при 220 °С модельних систем мастильних матеріалів – *n*-тетрадекану і тетрадецилбензолу, а також склад моно-, бі- і поліфункціональних кисневмісних сполук, що відрізняються положеннями гідрокси- і кетогруп у вуглеводневому ланцюгу. Одержані закономірності окиснення індивідуальних вуглеводнів узагальнено на багатокомпонентні нафтові системи: трансформаторні оливи і базові основи моторних олів, дисперсійні середовища і загусники пластичних мастил.

На фізико-хімічні і технологічні характеристики нафтопродуктів, в тому числі олів і мастил, значно впливають процеси окиснення вуглеводневих систем [1–3]. Склад кисневмісних сполук, що утворюються в різних технологічних процесах, вивчений недостатньо у зв'язку з їх низькою концентрацією та різноманітністю типів структур і їх ізомерів. Найповніше досліджено продукти некаталітичного та каталітичного перетворення індивідуальних парафінів [4, 5], де показано, що первинними продуктами окиснення є кетони і вторинні спирти з різними положеннями функціональних груп у вуглеводневому ланцюгу.

У роботі розглянуто результати дослідження некаталітичного окиснення *n*-тетрадекану і тетрадецилбензолу як модельних систем нафтових олів і технологічних продуктів на їх основі, вивчено склад моно-, бі- та поліфункціональних продуктів їх окиснення. Зроблена спроба узагальнити отримані закономірності окиснення індивідуальних вуглеводнів на багатокомпонентні системи.

### ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Окиснювали зразки *n*-тетрадекану і тетрадецилбензолу об'ємом до 20 мл на повітрі в умовах перемішування і зростання температури до 220 °С. Для збільшення глибини окиснення та концентрації кисневмісних сполук, що утворюються, зразки також окиснювали при 220 °С протягом 2 год.

За даними ІЧ- і мас-спектрометрії, вихідні вуглеводні у своєму складі не мали інших типів вуглеводнів і кисневмісних сполук. Відповідно до даних мас-спектрального аналізу [6], тетрадецилбензол, на відміну від індивідуального тетрадекану, являв собою суміш ізомерів вторинних тетрадецилбензолів, які відрізняються положенням бензольного кільця в радикалі.

Виділення продуктів окиснення здійснювали ме-

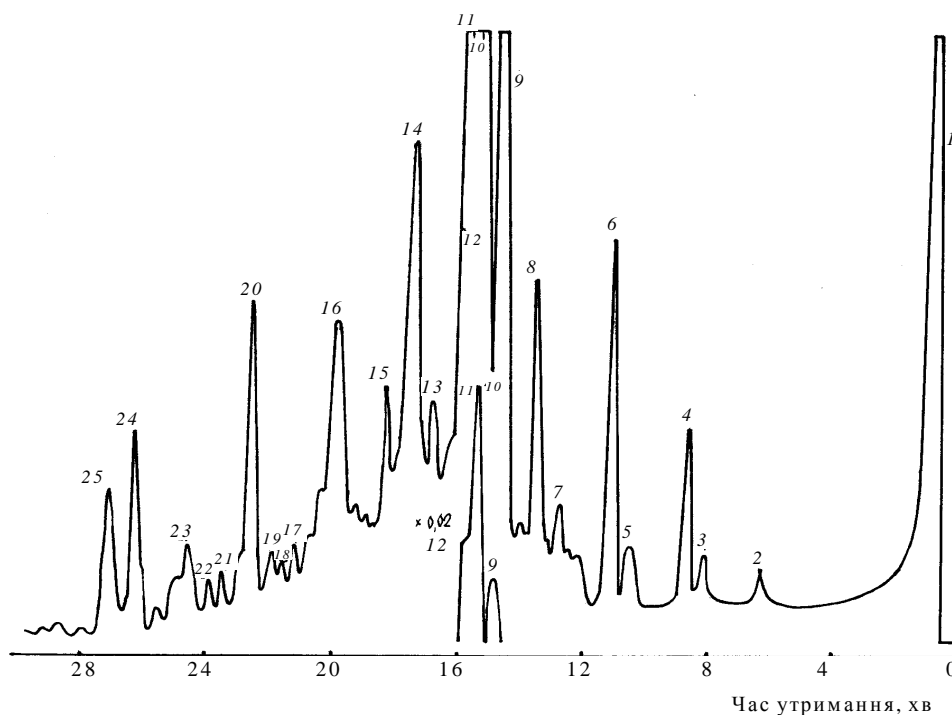
тодом рідинної хроматографії на колонці розміром 200 x 8 мм, заповненій силікагелем АСКГ (фракція 63–180 мкм), попередньо хімічно обробленим HCl і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та активованим. Потім силікагель у колонці змочували в 5 мл гексадекану, після чого вносили зразок проби наважкою 0,2 ± 0,01 г, розчиненої у 0,4 мл гексану.

Коли шар рідини над поверхнею силікагелю зменшувався до 1–2 мм, в колонку порціями по 5 мл вводили 50 мл гексану, збираючи фракцію на годинникове скло. Потім подавали етиловий спирт порціями 3 і 17 мл (усього 20 мл), збираючи окремо фракцію на інше годинникове скло. Друга фракція містила продукти окиснення. Після випаровування розчинників фракції зважували і визначали вміст кисневмісних сполук. У такий спосіб встановили, що в окисненому тетрадецилбензолі їх вміст дорівнював 2,2–2,6 %, в окисненому *n*-тетрадекані – 5,5–6,4 %.

На першій стадії вивчали індивідуальний склад монофункціональних кисневмісних сполук методом хромато-мас-спектрометрії на хромато-мас-спектрометрі LKB-2091 з використанням полярної фази LAC-3P-728 на хроматоні W з довжиною колонки 2 м і внутрішнім діаметром 3 мм. Хроматографування проводили в умовах програмування температури зі швидкістю 5 °С/хв від вихідної температури 80 °С до кінцевої 190 °С. Зразок виділених продуктів окиснення попередньо метилювали для підвищення леткості жирних кислот.

На рис.1 наведено хроматограму повного іонного струму метильованого концентрату продукту окиснення *n*-тетрадекану. Основні компоненти – кетони і спирти. В значно меншій кількості наявні кислоти C<sub>9</sub>–C<sub>18</sub>.

Піки на хроматограмі ідентифікували на основі повних мас-спектрів, знятих в максимумах хроматографічних піків або по всьому периметру (у разі нерозділених компонентів). В основу ідентифікації вторинних спиртів і кетонів із різним розташуванням фун-



**Рис. 1.** Хроматограма метильованого концентрату продукту окиснення тетрадекану: I – метилові ефіри кислот: нонанової (2), деканової (4), ундеканової (6), додеканової (8), тетрадеканової (15), гаксадеканової (20), гептадеканової (23), октадеканової (25); II – тетрадеканони (9,11); III – вторинні тетрадеканоли (10,12)

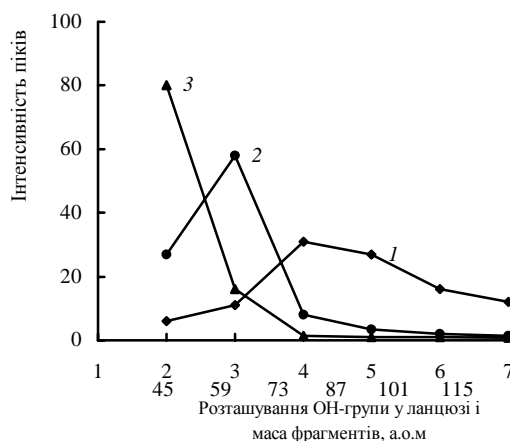
кціональної групи в ланцюгу, метилових ефірів жирних кислот, а також інших сполук покладено закономірності дисоціативного розщеплення молекулярних іонів цих сполук [7, 8]. Так, для ідентифікації вторинних спиртів використано піки іонів, обумовлених розривом С–С-зв'язку, послабленого наявністю гідроксильної групи. При цьому залежно від розташування гідроксильної групи в ланцюзі в мас-спектрах характерними будуть піки з переважною інтенсивністю за мас 45 (2-тетрадеканол), 59 (3-тетрадеканол), 73 (4-тетрадеканол) та ін. За допомогою достатньо інтенсивних у спектрах піків іонів (M-18)<sup>+</sup> і (M-46)<sup>+</sup> визначали молекулярну масу ізомерів.

Розподіл у хроматографічних фракціях ізомерів (рис. 2), що відрізняються розташуванням ОН-групи в ланцюзі, обумовлений ступенем розгалуженості молекул (глибиною знаходження ОН в ланцюзі). Першими реєструються ізомери 4-7-тетрадеканолів (пік 10), далі – 3-тетрадеканол і останнім виходить із хроматографічної колонки 2-тетрадеканол.

Ізомери кетонів, що відрізняються розташуванням функціональної групи в ланцюзі молекули, ідентифіковано з урахуванням простого та подвійного перегрупування Мак-Лаферті залежно від структури сполук [8]. Як і в тетрадеканолах, серед ізомерів тетрадеканонів у найбільшій кількості утворюється 2-деканон. Вміст інших ізомерів зменшується з наближенням кетогрупи до центру вуглеводневого ланцюга.

Аліфатичні жирні кислоти (у вигляді метилових ефірів) представлені гомологами С<sub>9</sub>–С<sub>18</sub>, причому в найменшій кількості у зразку знаходиться тетрадеканова

кислота. У зв'язку з відсутністю низькомолекулярних спиртів, кетонів і кислот можна допустити, що найбільше деструктивно окиснюються до кислот спирти і кетони з переважним розміщенням функціональної групи в середині молекули. Знаходження в зразку кислот С<sub>9</sub>–С<sub>18</sub>, а також моно- і діолефінів підтверджує як наявність деструктивних процесів під час окиснення *n*-тетрадекану, так і процесів ущільнення.



**Рис. 2.** Розподіл ізомерів вторинних тетрадеканолів в хроматографічних фракціях: 1 – пік 10: 4-, 5-, 6- тетрадеканоли; 2 – пік 11: 3-тетрадеканол; 3 – пік 12: 2-тетрадеканол

#### МАС-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ БІ-І ПОЛІ-ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПОЛУК

Для дослідження структури бі- і поліфункціональних кисневмісних сполук застосовано мас-спектральний метод із прямим введенням зразка в іонне джерело

і програмованим температурним режимом його випаровування. Цим досягнута фракційна подача на аналіз зразка, що спростило його ідентифікацію.

У табл. 1 і 2 наведено склад та деякі аналітичні характеристики кисневмісних сполук, що утворилися під час окиснення *n*-тетрадекану.

При 20 і 50 °С (табл. 1) із зразка випаровуються компоненти, охарактеризовані методом хромато-мас-спектрометрії. При 100 °С в область іонізації поряд з тетрадеканолами випаровуються кетоспирти, кетони і дікетони. Мас-спектр, отриманий при 150 °С, характеризує наявність у зразку кетоспиртів C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>. При 200 °С в область іонізації випаровуються бі- і полі-

функціональні кетони та кетоспирти.

У продукті окиснення тетрадецилбензолу ідентифіковані (табл. 3):

- дегідрований тетрадецилбензол з одним і двома подвійними зв'язками в радикалі, що підтверджує наявність під час окиснення процесів дегідрування;
- тетрадецилфеноли, що відрізняються розміщенням оксифенільної групи в радикалі;
- ароматичні спирти з ОН-групою в радикалі;
- ароматичні кетони з функціональною групою в радикалі;
- ті ж ароматичні спирти і кетони з подвійними зв'язками в радикалі;
- ароматичні дікетони, діоли і кетоспирти.

Таблиця 1. Склад метильованого продукту окиснення *n*-тетрадекану

Температура зразка, °С	Сполука	Молекулярна маса (а.о.м.) і гомологічний ряд піків осколочних іонів
20, 50	Тетрадеканол	$m = 214$
	Тетрадеканон	$m = 212$
	Тетрадеценон	$m = 210$
	Ефіри кислот C <sub>13</sub> –C <sub>15</sub>	$m = 228, 242, 256$
100	Тетрадеканол	
	Тетрадеканон	
	Кетоспирти C <sub>14</sub> –C <sub>17</sub>	$m = 213, 227, 241, 255$
	Ефіри кислот C <sub>14</sub> –C <sub>19</sub>	$m = 242, 256, 270, 284, 298, 312$
150	Кетони і дікетони C <sub>16</sub> , C <sub>17</sub>	$m = 239, 253$
	Кетоспирти C <sub>15</sub> –C <sub>23</sub>	$m = 255, 269, 283, 297, 311, 325, 339, 353$
200	Дикетони C <sub>16</sub> –C <sub>18</sub>	$m = 239, 253, 267$
	Бі- і поліфункціональні високомолекулярні кетони і кетоспирти	$m = 227, 241, 255, 269, 283, 297$ та ін. $m = 239, 253, 267, 281, 295$ та ін. $m = 237, 251, 265, 279, 293$ та ін. $m = 235, 249, 263, 275, 289$ та ін.

Таблиця 2. Будова і аналітичні характеристики класів кисневмісних сполук у продукті окиснення *n*-тетрадекану

Умовна структура сполук	Характеристика молекулярної маси, а.о.м.	Маси характерних осколочних іонів і високомолекулярних гомологів, а.о.м.
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 214$ (відс.) $(m - 18) = 196$ $(m - 16) = 168$	45, 59, 73, 87, 101, 115
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 212$	1) 58, 72, 86, 100, 114 2) 127, 141, 155, 169, 183, 197 3) 211, 225, 239, 253, 267
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 228$	1) 73, 87, 101, 115, 129 2) 171, 185, 199, 213 3) 227, 241, 255, 269
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 226$ (відс.)	1) 169, 183, 197, 211 2) 225, 239, 253, 267
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	$m = 230$ (відс.) $(m - 18) = 212$	75, 89, 103, 117, 131
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$		<u>74</u> , 87, 101, 115 і т. д.

Таблиця 3. Основні типи структур у продукті окиснення тетрадецилбензолу

Структура сполук	Молекулярна маса, а.о.м.
$\begin{array}{c} R_1-CH-R_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	274
$\begin{array}{c} R_1-C-CH-R_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	272
$R_1-CH=CH-C=CH-R_2$ $\begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	270
$\begin{array}{c} R_1-CH-R_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-OH \end{array}$	290
$\begin{array}{c} R_1-CH-CH-R_2 \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	290
$\begin{array}{c} R_1-CH-C-R_2 \\   \quad    \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	288
$R_1-C=CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	288
$R_1-CH=CH-CH-CH_2-C-R_2$ $\begin{array}{c}   \quad    \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	286
$R_1-CH=CH-C=CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	286
$\begin{array}{c} R_1-CH-CH-R_2 \\   \quad   \\ HO-C_6\text{H}_4 \quad OH \end{array}$	306
$\begin{array}{c} R_1-CH-CH-CH-R_2 \\   \quad   \quad   \\ OH \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	306
$\begin{array}{c} R_1-CH-C-R_2 \\   \quad    \\ HO-C_6\text{H}_4 \quad O \end{array}$	304
$R_1-CH-CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c}    \quad   \quad   \\ O \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad OH \end{array}$	304
$R_1-CH-CH-CH-R_2$ $\begin{array}{c}    \quad   \quad    \\ O \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	304
$R_1-CH=CH-C-CH-C-R_2$ $\begin{array}{c}    \quad   \quad    \\ O \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad O \end{array}$	302
	300

Проведені дослідження засвідчують, що в процесах окиснення вуглеводнів утворюються: продукти дегідрування вихідних вуглеводнів; монофункціональні спирти і кетони, що відрізняються розміщенням функціональної групи в радикалі; бі- і поліфункціональні аліфатичні, нафтенові і ароматичні спирти, кетони і кетоспирти.

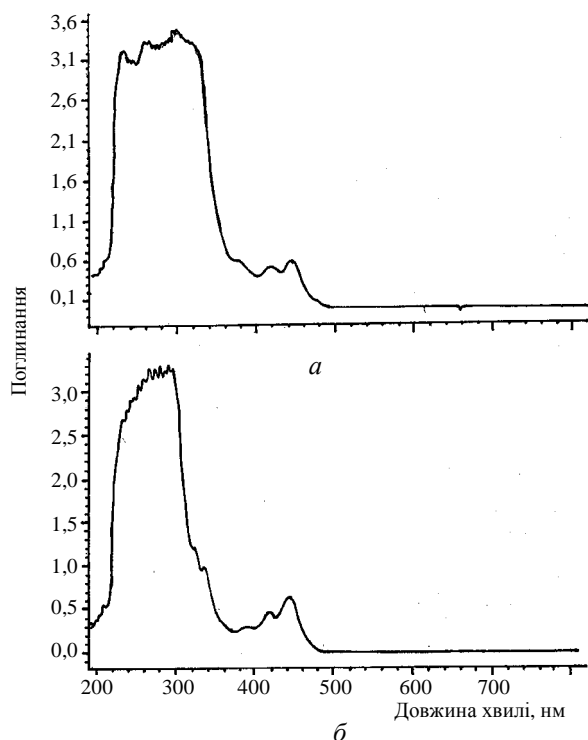
#### КИСНЕВМІСНІ СПОЛУКИ В МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

Одержані матеріали дають змогу зробити висновок, що оливи, до складу яких входять різні типи вуглеводневих сполук, окиснюються за описаними закономірностями. Так, у роботах [9, 10] із нафтових фракцій

було виділено нафтеніві кислоти і методом мас-спектрометрії досліджено їх структурно-груповий і гомологічний склад. Встановлено, що структурно-груповий склад кислот, виділених із спеціально окиснених нафтових концентратів, в основному відповідає складу вихідних вуглеводневих концентратів. У продуктах окиснення поряд з аліфатичними кислотами визначено нафтеніві і ароматичні кислоти, у тому числі з подвійними зв'язками в радикалах.

**Трансформаторні оливи.** У разі тривалої експлуатації трансформаторних оливи (фракції 300–420 °С) з антиокиснювальною присадкою іонол можуть утворюватися кисневмісні речовини, що дають осад і лімі-

тують ресурс експлуатації олиив. Комплексним застосуванням методів мас-спектрометрії, інфрачервоної і ультрафіолетової спектроскопії досліджено низку олиив з різним терміном експлуатації або взятих із стенду ресурсних досліджень. Показано, що первинні продукти окиснення (альдегіди, кетони, ефіри і кислоти), а також продукти їх термоокиснювальної деструкції не призводять до шламоутворення. Ці речовини з неподільними парами електронів у молекулах мають підвищену електропровідність, що збільшує один з експлуатаційних показників – тангенс кута діелектричних



втрат.

**Рис. 3.** УФ-спектри трансформаторних олиив: *а* – зі станції "Північна" після 20 років експлуатації, *б* – після 150 діб "старіння" на стенді ресурсних досліджень

Наявність в ІЧ-спектрах смуг поглинання окиснених поліядерних ароматичних сполук при 1650–1700  $\text{cm}^{-1}$ , а в ультрафіолетових спектрах (рис. 3) другого екстремума поглинання при 400–500 нм свідчить про утворення в олииві продуктів ущільнення поліядерних і окиснених поліядерних ароматичних і нафто-ароматичних структур. Ці сполуки, як показали мас-спектральні дослідження, мають молекулярні маси 444–448, 550–602 а. о. м. і вище, яких немає у вихідних олиивах. Ці продукти і є потенційними осадоутворюючими речовинами, а прямий УФ-спектральний аналіз олиив може бути рекомендований для аналітичного контролю цього процесу.

**Олиив – розчинники присадок.** Олиив-розчинники є складовою частиною більшості присадок, а їх час-

тка в беззольних детергентно-диспергуючих присадках типу основ Манніха і сукцинімідів становить 40–60 %. Тому склад цих олиив значною мірою впливає на утворення осаду у відповідних моторних олиивах під час їх експлуатації. В результаті термоокиснювального дослідження деяких олиив-розчинників присадок в умовах визначення індукційного періоду осадоутворення (ППО) за температури 200 °С в присутності 0,1 % нафтенату міді протягом 8 год наведено у табл. 4. Так, найменша кількість осаду кисневмісних сполук за показниками їх поглинання при 1710  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах утворюється у вазеліновій олииві, де практично відсутні ароматичні вуглеводні (смуги поглинання при 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Ще кращі показники спостерігаються у разі введення в олииву-розчинник антиоксиданта (смуга поглинання при 1735  $\text{cm}^{-1}$  в олииві-розчиннику для визначення ППО).

Важливу роль у процесах окиснення відіграє не тільки вміст ароматичних вуглеводнів, а і їхній склад. У процесах термоокиснення (табл. 5) відбулися значні зміни складу ароматичних концентратів, в той час як парафіно-нафтенова частина олиив змінилася мало (збільшився лише вміст парафінів, мабуть, за рахунок деструкції інших вуглеводнів). Можна запропонувати різні схеми перетворення одних вуглеводнів в інші за рахунок процесів деструкції і дегідрування. Але стабільніші в цьому відношенні пірени і нафтофенантрани, крім процесів термоокиснення алкільних радикалів, найімовірніше перетворилися у карбоїдні сполуки або ущільнилися і випали в осад.

Одержані результати дослідження зумовлюють високі вимоги щодо структурно-групового складу не лише олиив-розчинників, а і базових олиив.

**Пластичні мастила.** Поряд із вивченням кисневмісних сполук окиснених індивідуальних вуглеводнів досліджено склад літійових мил на основі стеаринової і 12-гідроксистеаринової кислот. Методом мас-спектральної термодесорбції встановлено, що до їх складу входить ~3 % аліфатичних жирних кислот  $\text{C}_{16}$ – $\text{C}_{22}$ , в тому числі 12-гідроксистеаринова (в LiOSt). У сухих милах ці кислоти поряд із загальноновизнаними поліасоціатами "мило–мило" утворюють поліасоціати "кислота–кислота" і "кислота–мило".

За показниками мас- і ІЧ-спектральних досліджень, під час розплаву мила LiSt в гексадекані при 220 °С як на повітрі, так і в інертному середовищі (в потоці аргону) в розплав виділялися вільні кислоти. В розплавах на повітрі за низьких концентрацій LiSt в гексадекані (0,3–1,5 ммоль/л) в системі співіснували індивідуальні продукти окиснення тетрадекану (вторинні спирти, кетони, кетоспирти та інші поліфункціональні сполуки) з кислотами, що виділялися із мил, поліасоціатами мил, а також продуктами їх окиснення.

Таблиця 4. Залежність концентрації продуктів окиснення і осадоутворення від вмісту ароматичних вуглеводнів в оливах

Олива	Оптична густина смуги поглинання			Вміст осаду, мас. доля, %
	ароматичних вуглеводнів при 1600 см <sup>-1</sup>	кисневмісних сполук при 1720 см <sup>-1</sup>	антиоксиданта при 1735 см <sup>-1</sup>	
Олива И-20А	0,150	0,202	–	0,68
Олива вазелінова	–	0,140	–	0,27
Олива-розчинник вітчизняного виробництва	0,114	0,165	–	0,54
Олива-розчинник імпортна	0,080	0,118	–	0,35
Олива-розчинник імпортна для визначення ІПО	0,104	0,060	0,326	0,19

Таблиця 5. Зміна структурно-групового складу ароматичних вуглеводнів концентратів олив-розчинників під час їх окиснення в умовах ІПО

Структура	Вміст, % відн.					
	Олива И-20А		Олива-розчинник присадки "Дніпрол"		Олива-розчинник імпортна	
	вихідна	окиснена	вихідна	вихідна	окиснена	вихідна
Алкілбензоли	36,0	37,3	49,1	36,0	37,3	49,1
Індани (тетраліни)	17,6	7,3	23,4	17,6	7,3	23,4
Дінафтенбензоли	11,5	13,3	10,1	11,5	13,3	10,1
Нафталіни	8,2	13,9	5,0	8,2	13,9	5,0
Аценафтени	5,6	13,6	2,4	5,6	13,6	2,4
Флуорени	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2
Фенантрени	5,0	4,2	2,8	5,0	4,2	2,8
Нафтенфенантрени	0,7	–	0,4	0,7	–	0,4
Пірени	3,6	0,4	3,8	3,6	0,4	3,8
Бензтіофени	6,7	6,2	–	6,7	6,2	–
Дібензтіофени	1,3	1,1	0,1	1,3	1,1	0,1
Нафталінбензтіофени	2,6	1,4	1,7	2,6	1,4	1,7

У диференціальних ІЧ-спектрах широка смуга поглинання ОН-груп в області 3000–3600 см<sup>-1</sup> зумовлена поліасоціатами, вузька смуга при 3650 см<sup>-1</sup> – індивідуальними сполуками з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками, смуга при 3640 см<sup>-1</sup> – вільними не асоційованими гідроксильними групами спиртів [11]. Смуга при 1700–1720 см<sup>-1</sup> відповідає валентним коливанням карбонільних груп в кетонах, кетоспиртах і кислотах, а дублетна смуга при 1560–1580 см<sup>-1</sup> обумовлена валентними коливаннями функціональної групи мила.

З підвищенням концентрації мила до 3 ммоль/л відносна інтенсивність поглинання карбонільними групами в системі різко зменшувалася. Із збільшенням концентрації мила до 6 ммоль/л поглинання ІЧ-випромінювання гідроксильними групами практично не спостерігалася, а смуга поглинання карбонільної групи пересувалася в бік низьких частот (1700 см<sup>-1</sup>), що характерно для карбонових кислот. Ці експериментальні результати можна обґрунтувати наступним.

Вихідний поліасоціат мила, що містить у своєму

складі кислоти, у разі досягнення температури розчину 220 °С і наступній витримці протягом 20 хв плавиться і перетворюється в розчині у поліасоціати з різноплановою орієнтацією в просторі, тобто утворюється "сітка" молекул загусника. При цьому алкільні ланцюги молекул загусника, як і *n*-тетрадекану, окиснюються з утворенням кето- і ОН-функціональних груп та їх комбінацій. Ідентично окиснюються і кислоти, що виділилися в простір розчинника з мила. В наслідок цього утворюється активний поліасоціат із різноплановою орієнтацією молекул в просторі, який вступає в подальші водневі зв'язки з продуктами окиснення *n*-тетрадекану.

За малої концентрації LiSt (0,3–1,5 ммоль/л) в процесі водневої взаємодії з такого типу структурною "сіткою" загусника вступають не всі молекули окисненого тетрадекану, тому що в "сітці" не вистачає активних центрів.

Із збільшенням концентрації LiSt до 3,0 ммоль/л досягається оптимальна рівновага, і практично всі молекули окисненого гексадекану вступають в водневі зв'язки з "сіткою", утворюючи міцелярний розчин. У

такому просторовому поліасоціаті водневі зв'язки стають ще міцнішими і, як наслідок, практично не вступають у взаємодію з інфрачервоним випромінюванням.

Менш активні до утворення водневих зв'язків групи

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{Li} \end{array}$$
 при згаданих концентраціях поглинають ІЧ-випромінювання. Крім того, збільшення концентрації мила до 6,0 ммоль/л обумовлює підвищення інтенсивності смуги поглинання при 1580 см<sup>-1</sup>.

Очевидно, що описаний механізм взаємодії мил з продуктами окиснення дисперсної фази має місце і в реальних процесах отримання пластичних мастил. Але в цьому разі в процес включаються і природні кисневімісні сполуки, що знаходяться в дисперсійному середовищі. Вивчення впливу їх вмісту і структури вуглеводневої основи на якість мастил і надалі є важливою проблемою.

### Література

1. *Теоретические основы химмотологии*, Под ред. А.А. Браткова, Москва, Химия, 1985.
2. Шибряев С.Б., Фукс И.Г., *Технологические ПАВ в мильных смазках. Тематический обзор*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1983.

3. Ярошевич С.В., *Технологические ПАВ в литиевых смазках с добавками*, Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, 1986.

4. Broun R.A., Kay M.I., Kelliher J.M., Dietz W.A., *Anal. Chem.*, 1967, **39** (14), 1805–1811.

5. Потатуев А.А., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Черновцы, 1972.

6. Закупра В.А., Марчукова А.Н., Петренко Л.М. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1979, (6), 44.

7. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., *Масс-спектрометрия в органической химии*, Ленинград, Химия, 1972.

8. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Л., *Интерпретация масс-спектров органических соединений*, Москва, Мир, 1966.

9. Жильцов Н.И., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Москва, 1983.

10. Валиев МД., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Баку, 1984.

11. Миронов В.А., Янковский С.А., *Спектроскопия в органической химии, Сборник задач*, Москва, Химия, 1985.

Надійшла до редакції 21 лютого 2002 р.

## Состав, структура и роль кислородсодержащих соединений в смазочных материалах разного назначения

*Н.И. Выхрестюк, Ю.Л. Ищук*

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА"  
Украина, 03680 Київ 142, просп. Палладина, 46, 4-24-13; факс. (044) 444-02-64*

Методами масс-спектрометрии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии изучены индивидуальный и структурно-групповой состав продуктов некаталитического окисления при 220 °С модельных систем смазочных материалов – тетрадекана и тетрадецилбензола; изучен состав моно-, би- и полифункциональных соединений, которые отличаются положением гидроксид- и кетогрупп в углеводородной цепи. Полученные закономерности окисления индивидуальных углеводородов обобщены на многокомпонентные нефтяные системы: трансформаторные масла и базовые основы моторных масел, дисперсионные среды и загустители пластичных смазок.

## Composition, structure and role of oxygen-containing compounds in lubricating materials of various application

*N.I. Vykhrestyuk, Yu.L. Ishchuk*

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry "MASMA",  
46, Palladin avn., Kyiv 142, MSP, Ukraine, 03680; Fax: (044) 444-32-75*

Individual and structural-chemical group composition of products of non-catalytic oxidation at 220 °C of model systems of lubricating materials – tetradecane and tetradecylbenzene has been studied by means of mass spectrometry, chrome-mass-spectrometry, IR and UV spectroscopy methods; the composition of mono-, bi-, and poly-functional oxygen-containing compounds, which have different positions of hydroxy- and ceto-groups in a hydrogen chain has been investigated. Obtained oxidation regularities of individual hydrocarbons have been generalized upon multicomponent petroleum systems: transformer oils and base oils for motor oils, grease based and grease thickeners.