

Комплексні надлужні фенолятні мастила

Є.В. Кобилянський

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, просп. Академіка Палладіна, 46, тел. (044) 424-04-84

Методами потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії досліджено вплив різних компонентів на будову надлужного феноляту кальцію в процесі утворення комплексної системи. Показано, що у вихідному простому надлужному феноляті кальцію, у проміжних модельних системах, які містять метаборат або 12-гідроксистеарат кальцію, і в кінцевому комплексному надлужному феноляті кальцію колоїдний карбонат кальцію має поліморфну модифікацію кальциту. Міцели комплексного надлужного фенолятного мастила складаються з ядер, що містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, покритих адсорбційною оболонкою з кальцієвих солей основи Манніха та 12-гідроксистеаринової кислоти. На відміну від сульфонатного та алкілсаліцилатного мастил, достатньо повну і стійку ліофілізацію карбонатних ядер міцел фенолятних мастил спостерігали лише для комплексних систем.

Високолужні сульфонатні добавки з'явилися в середині минулого століття [1], трохи згодом було розроблено високолужні алкілсаліцилатні добавки [2]. І ті, й інші широко використовують нині як високоєфективні детергентно-диспергуючі добавки до оливо, однак функціональність алкілсаліцилатних додатків ширша, ніж сульфонатних [3]. Синтезований наприкінці ХХ ст. беззолний додаток Борін є основою Манніха [4], модифікованою борною кислотою. Високолужної форми додаток Борін не має.

Модифікацією процесу карбонатації отримано комплексні надлужні сульфонатні [5, 6] та алкілсаліцилатне [7] мастила з використанням як поверхнево-активних речовин (ПАР) сульфонату кальцію та алкілсаліцилових кислот відповідно.

"Елементарними частинками" структурного каркаса комплексних надлужних сульфонатних та алкілсаліцилатних мастил є міцели, ядра яких складаються з колоїдного карбонату та метаборату (МБК) кальцію, а міцелярні оболонки – з поверхнево-активних молекул сульфонату чи алкілсаліцилату та 12-гідроксистеарату (ГОСК) кальцію [8, 9].

Комплексні мастила мають високу механічну і термічну стабільність, добрі трибологічні та антикорозійні властивості, надзвичайно високу стійкість до дії води й агресивних середовищ. За своїми характеристиками вони переважають такі високоєфективні сучасні багатопільові мастила, як комплексні літєві, комплексні алюмінієві та полісечовинні.

Високі експлуатаційні властивості комплексних надлужних мастил визначаються їхньою природою. Зокрема, як засвідчують дослідження та практика застосування комплексних надлужних сульфонатних мастил, їхній склад і будова у багатьох випадках дають змогу успішно використовувати їх у чистому вигляді без протизношувальних і протизадирних додатків. Слабким місцем сульфонатних мастил є порівняно невисока антикорозійна стабільність і низька стабільність щодо окиснення, тому для успішної експлуатації

комплексних надлужних сульфонатних мастил до них насамперед додають антиоксиданти.

Для отримання комплексних надлужних алкілсаліцилатних мастил як ПАР було використано алкілсаліцилат кальцію, який за антиокиснювальними характеристиками перевершує сульфонат кальцію [10]. Стендові випробування алкілсаліцилатного мастила засвідчують, що практично за всіма експлуатаційними характеристиками комплексні надлужні алкілсаліцилатні мастила знаходяться на одному рівні із сульфонатними. За антиокиснювальними та антикорозійними властивостями алкілсаліцилатне мастило значно переважає відповідне сульфонатне [11, 12].

З метою подальшого дослідження впливу на властивості комплексних надлужних мастил експлуатаційних характеристик функціональних додатків, що слугують поверхнево-активним модифікатором карбонатних ядер, було отримано комплексне надлужне фенолятне мастило [13], в якому частинки колоїдного карбонату кальцію модифіковано по поверхні молекулами основи Манніха – додатком Борін. Останній характеризується високою антиокиснювальною активністю та підвищеною термічною стійкістю [4, 14], що дає змогу використовувати його за високих температур. Завдяки наявності в молекулі Боріну, крім просторово-екранованої гідроксильної групи, ще одної гідроксильної, а також аміної груп, в процесі експлуатації він утворює структури хелатного типу, що додатково забезпечує високі адгезійні та антикорозійні властивості відносно кольорових і чорних металів.

Процес отримання комплексного надлужного фенолятного мастила, як і в попередніх випадках, можна розділити на дві стадії.

На першій стадії у вуглеводневому середовищі (суміш нафтової або синтетичної оливи з толуолом) алкілфенольний фрагмент основи Манніха нейтралізують гідроксидом кальцію, після цього карбонатацією гідроксиду кальцію в присутності одержаного феноляту і промотора метанолу одержують гель карбонату каль-

цію, стабілізованого адсорбованою на ньому кальцієвою сіллю основи Манніха. Варто відзначити, що на відміну від надлужних сульфонату та алкілсаліцилату міцели надлужного феноляту кальцію, застабілізовані кальцієвою сіллю основи Манніха, яка має низьку поверхневу активність, є нестійкими. Зокрема, вони практично не утворюють стабільних у вуглеводневих середовищах неструктурованих колоїдних систем типу високолужного додатку Борін.

На другій стадії отримують власне комплексне мастило, додаючи до надлужного феноляту кальцію борну кислоту, 12-гідроксистеаринову кислоту або її кальцієве мило, воду і додаткову кількість оливи.

Механізм утворення простого надлужного сульфонату кальцію описано в праці [15], а вплив різних компонентів на будову міцел комплексного надлужного сульфонату та алкілсаліцилату в процесі утворення комплексних сульфонатних та алкілсаліцилатних мастил подано в працях [8, 9]. Проаналізовано також зміни структури колоїдного карбонату кальцію та його властивості під впливом таких компонентів, як МБК і ГОСК.

Метою цієї роботи було встановити відмінності у будові і властивостях надлужних мастил у разі модифікування карбонатних ядер міцел кальцієвою сіллю основи Манніха.

Згідно з працею [16], слід розрізняти внутрішню будову кристалів надміцелярних утворень загусника, їхню зовнішню форму, яка визначає просторову будову гелю, і його загальну структуру. В цій роботі досліджували зміни внутрішньої структури надлужного феноляту кальцію в процесі утворення комплексного мастила.

Для дослідження було отримано такі модельні системи:

- МФ-1 – простий тиксотропний надлужний фенолят кальцію (ТНФК);
- МФ-2 – система ТНФК + МБК;
- МФ-3 – система ТНФК + ГОСК;
- МФ-4 – комплексна система, що містить ТНФК, МБК і ГОСК.

Фізико-хімічні характеристики модельних систем наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики модельних систем надлужних фенолятних мастил

Показники	МФ-1	МФ-2	МФ-3	МФ-4
Пенетрація, $m \cdot 10^{-4}$	348	467	260	244
Температура крапання, °C	> 230	193	> 230	> 230
Колоїдна стабільність, %	3,0	Витікає	1,9	1,3
Змащувальні властивості на ЧМТ, Н				
– критичне навантаження, P_k	1230	1470	1040	1470
– навантаження зварювання, P_z	2450	3280	2070	3280
– індекс задиру, I_z	580	609	418	634

Примітка. ЧМТ – чотирикулькова машина тертя.

Як засвідчують наведені в табл. 1 дані, найкращими об'ємно-механічними властивостями характеризується модельна система МФ-4 – комплексне надлужне фенолятне мастило, отримане за оптимальною технологією. Щодо системи МФ-2, яка складається з надлужного феноляту і метаборату кальцію, то її структура, як і у випадку алкілсаліцилатного мастила, є нестабільною.

Особливості будови і властивості надлужних фенолятних мастил досліджували згідно з методикою, яку застосовували для вивчення високолужных сульфонатних додатків в оливах [17], а пізніше і комплексних надлужних сульфонатних та алкілсаліцилатних мастил [8, 9]. За цією методикою, колоїдно-дисперсний фенолят кальцію виділяли з мастила осадженням, додаючи полярний розчинник (ацетон чи ізопропанол) до розчину модельної системи в неполярному розчиннику (бензолі, толуолі, бензині). Полярний розчинник спричинює коагуляцію і подальше осадження дисперсної фази, яку відділяють від дисперсійного середовища центрифугуванням. Отриманий осад містить карбонат кальцію з хемосорбованою на ньому кальцієвою сіллю основи Манніха. Після відпарювання розчинників надлужний (ЛФ) та нейтральний (НФ) компоненти висушують у вакуумній сушильній шафі при 100 °C.

Весь колоїдний карбонат кальцію зосереджений в надлужному компоненті, у нейтральному компоненті його немає.

Як і в разі сульфонатних і алкілсаліцилатних мастил [8, 9], надлужний компонент фенолятного мастила використовували для дослідження внутрішньої структури, оскільки в процесі його виділення із системи змін у структурі не відбувалося [17]. Лужні числа визначали потенціометричним титруванням за ГОСТ 11362, а вміст феноляту кальцію – рідинною хроматографією [18].

Титрування комплексного надлужного фенолятного мастила подібно до алкілсаліцилатного відбувається у такий спосіб. На першому етапі мастило взаємодіє з надлишком соляної кислоти, внаслідок чого карбонатні ядра міцел руйнуються з виділенням діоксиду вуглецю, а фенолят, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію перетворюються на основу Манніха, борну і 12-гідроксистеаринову кислоту, відповідно. Відтитровуючи лугом соляну кислоту, що не прореагувала, визначають загальне лужне число. Продовження титрування дає змогу визначити кожен компонент комплексного надлужного фенолятного мастила.

Дані про склад і характеристики досліджуваних модельних систем МФ-1 – МФ-4 і виділених з них надлужних компонентів ЛФ-1 – ЛФ-4 наведено в табл.2.

Як засвідчують дані табл. 2, вміст колоїдного карбонату кальцію становить 15–21 % у вихідних модельних системах, тобто практично знаходиться на рівні сульфонатних та алкілсаліцилатних модельних систем, тоді

Таблиця 2. Характеристика комплексних модельних систем та одержаних із них надлужних компонентів

№	Показники	МФ-1	МФ-2	МФ-3	МФ-4
		ЛФ-1	ЛФ-2	ЛФ-3	ЛФ-4
1	Масова частка надлужного компонента, %				
	експериментальна	23,7/-	28,9/-	32,2/-	39,1/-
	розрахункова	23,8/93,4	28,6/94,4	32,0/96,0	38,9/98,0
2	Лужне число, мг КОН/г				
	загальне	187/896	249/877	210/677	278/781
	за рахунок ФЕН + МБК + 12-ГОСК	17,0/36,5	17,2/43,6	35,7/96,1	38,8/-
3	Масова частка, %				
	CaCO ₃ + (МБК)	15,2/76,4	20,7/74,4	15,6/51,9	21,3/57,2
	ФЕН + (12-ГОСК)	7,8/16,7	7,9/20,0	16,4/44,1	17,8/40,8
4	CaCO ₃ : НФ, моль/моль				
		10,0/23,5	13,5/19,0	4,8/7,0	6,1/7,2

Примітка. В чисельнику – для модельної системи, у знаменнику – для її надлужного компонента.

як у надлужних компонентах вміст карбонату кальцію значно вищий (52–76 %), ніж у сульфонатних і алкілсаліцилатних надлужних компонентах (рядок 3).

Аналогічно до сульфонатних та алкілсаліцилатних систем ядро колоїдного карбонату кальцію фенолятних систем містить деяку кількість гідроксиду кальцію, який, згідно з працею [15], знаходиться в центрі ядра і захищений від дії CO₂ шаром карбонату кальцію. Загальні лужні числа надлужних компонентів фенолятних мастил змінюються в межах від 677 до 896 мг КОН/г (табл. 2, рядок 2), тобто також є вищими від загальних лужних чисел сульфонатних та алкілсаліцилатних надлужних компонентів.

Нижча, ніж у сульфонатних і алкілсаліцилатних, розчинність фенолятних надлужних компонентів ЛФ-1 – ЛФ-4 у спиртово-толуольній суміші пояснюється низькою ліофілізацією в цих системах поверхонь частинок карбонату кальцію нейтральним фенолятом.

Аналіз даних, які характеризують ступінь ліофілізації (СЛ) карбонатних ядер (табл. 2, рядок 4) засвідчує, що співвідношення CaCO₃/НФ відрізняються між собою як для самих мастильних систем (СЛМ) та відповідних надлужних компонентів (СЛЛ), так і між зазначеними структурами для кожної системи.

Модельні системи МФ-1 і МФ-2 та відповідні надлужні компоненти ЛФ-1 і ЛФ-2 характеризуються високими значеннями як СЛМ (10–13), так і СЛЛ (19–23), що пояснюється поганою адсорбцією молекул основи Манніха у простому надлужному феноляті кальцію та в системі, що містить МБК. Крім того, в результаті переосадження цих систем слабо пов'язані з ядром молекули основи Манніха переходять у спиртово-толуольний розчин. У надлужних компонентах залишаються ще менш ліофілізовані карбонатні ядра, тобто

міцели мастильних систем МФ-1 і МФ-2 відрізняються від міцел ЛФ-1 і ЛФ-2. Співвідношення СЛМ-1/СЛЛ-1 та СЛМ-2/СЛЛ-2 мають значення 0,4 і 0,7 відповідно, що засвідчує їх низьку стабільність. Введення до простого надлужного феноляту кальцію ГОСК значно поліпшує ліофілізацію карбонатних ядер як мастильної системи МФ-3, так і надлужного компонента ЛФ-3, що свідчить на користь синергізму основи Манніха та ГОСК у процесі ліофілізації. Однак співвідношення СЛМ-3/СЛЛ-3 залишається низьким (0,7). І лише міцели комплексного надлужного феноляту кальцію характеризуються високою (СЛМ-4 = 6,1; СЛЛ-4 = 7,2) та стійкою (СЛМ-4/СЛЛ-4 = 0,85, близько одиниці) ліофілізацією карбонатних ядер молекулами основи Манніха та ГОСК і утворюють комплексне надлужне фенолятне мастило.

Таким чином, потрібно відзначити, що на відміну від сульфонатного та алкілсаліцилатного у фенолятно-му мастилі головним стабілізуючим чинником є наявність молекул 12-гідроксистеарату кальцію.

Відомо, що карбонат кальцію має декілька поліморфних модифікацій, кожна з яких характеризується своєю адсорбційною здатністю. Як правило, поліморфні модифікації ідентифікують методом ІЧ-спектроскопії. Для визначення поліморфної модифікації колоїдного карбонату кальцію в фенолятних модельних системах методом ІЧ-спектроскопії було досліджено надлужні компоненти ЛФ-1 – ЛФ-4. Наявність в ІЧ-спектрах цих речовин інтенсивної смуги при 874, слабкого піка при 713 і обертона при 1084 см⁻¹ засвідчує, що в фенолятних мастилах карбонатні ядра міцел у всіх модельних системах мають кальцитну будову [19], яка зумовлена лише способом отримання гелю.

На рис. 1 наведено ІЧ-спектр надлужного компонента комплексного надлужного фенолятного мастила ЛФ-4.

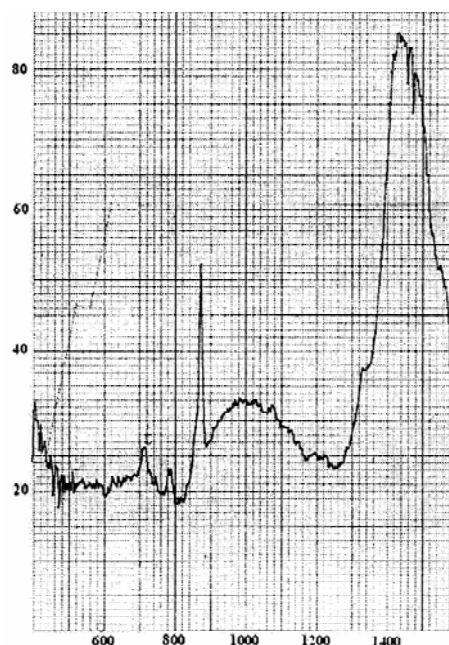


Рис 1. ІЧ-спектр надлужного компонента

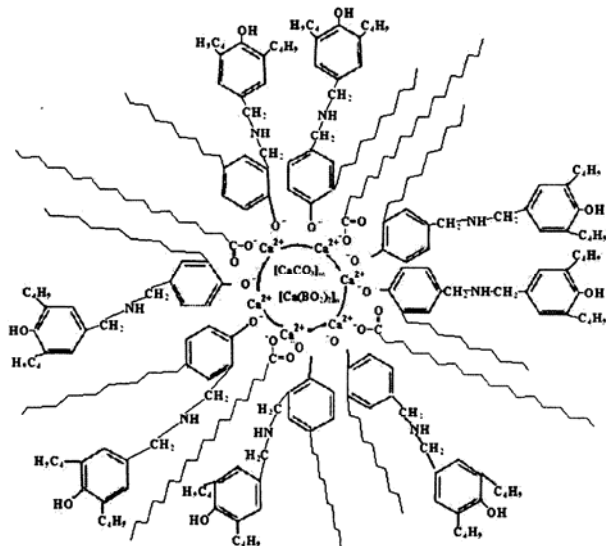


Рис. 2. Міцела комплексного надлужного феноляту кальцію

Таким чином, у процесі карбонатації в певному режимі за наявності промотора утворюється надлужний фенолят кальцію, ядра міцел якого мають кальцитну модифікацію, що характеризується поганою хемосорбцією модифікатора на поверхні частинок карбонату кальцію. Так, лужне число надлужного компонента ЛФ-1 дорівнює 896 мг КОН/г, воно значно вище від лужних чисел надлужних компонентів відповідних модельних систем сульфонатного та алкілсаліцилатного мастил (612 і 647 мг КОН/г) [8, 9].

Як і в разі сульфонатних та алкілсаліцилатних систем, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію спричинюють зміни в складі міцел надлужного феноляту кальцію. Молекули МБК проникають до карбонатного ядра, що призводить до розм'якшення структури гелю (МФ-2). Молекули ГОСК, на відміну від молекул МБК, входять до складу адсорбційної оболонки міцели, надаючи тиксотропній системі додаткової агрегативної стабільності, що є визначальним для фенолятних систем. В результаті комплексне надлужне фенолятне мастило складається з міцел, ядра яких містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, а адсорбційні оболонки – кальцієву сіль основи Манніха і 12-гідроксистеарат кальцію (рис. 2).

У модельній системі МФ-2 карбонатні ядра міцел подібно до модельних алкілсаліцилатних ядер внаслідок проникнення в них метаборату кальцію розм'якшуються: система МФ-2 залишається структурованою, однак температура крапання такого мастила дорівнює 193 °С.

12-гідроексистеарат кальцію в модельній системі МФ-3 завдяки синергізму основи Манніха та ГОСК в процесі адсорбції підвищує ступінь ліофілізації поверхні ядра і зміцнює колоїдну систему.

Зіставляючи результати потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії, можна дійти таких висновків:

– усі досліджені модельні системи надлужного фе-

нолятного мастила мають кальцитну модифікацію карбонату кальцію;

– утворення стабільних міцел комплексного надлужного феноляту кальцію із нестабільних простих фенолятних міцел можливе завдяки синергізму між основою Манніха і ГОСК, що значно поліпшує ліофілізацію карбонатних ядер молекулами основи Манніха;

– міцели комплексного надлужного фенолятного мастила складаються з ядер, які містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, та адсорбційних оболонок, що вміщують кальцієву сіль основи Манніха і 12-гідроксистеарат кальцію.

1. Пат. 2616924 (США). Organic Alkaline Earth Metal Complexes and Method of Making Same, P.A. Assef, T.W. Martin. Опубл. 04.11.52. – 21 с.

2. Дмитриева Н.А., Краснянская Г.Г., Монастырский В.Н., Присадки к маслам, 1966, 115–121.

3. Главати О.Л., *Физико-химия диспергирующих присадок к маслам*, Киев, Наук. думка, 1989.

4. А.с. № 1110129 (СРСР). Способ получения высокотемпературного ингибитора окисления смазочных материалов, Василькевич И.М., Шамкина С.С., Цепенко Ю.Т., Журба А.С., Гордаш Ю.Т., Виппер А.Б., Цыбаева Н.В., Кобылянский Е.В., Мельник С.Ю. Опубл. 22.04.1984, 7 с.

5. Пат. 4560489 (США). High Performance Calcium Borate Modified Overbased Calcium Sulfonate Complex Greases, R. Muir, W. Blokhuis. Опубл. 24.12.85. – 24 с.

6. Пат. 31884 (Україна). Спосіб одержання пластичного мастила, Кобилянський Є.В., Македонський О.О., Іщук Ю.Л., Стахурський О.Д., Ленд'ел Й.В., Дугіна Л.М., Кравчук Г.Г. Опубл. 5.01.2003. – 8 с.

7. Пат. 59891 (Україна). Мастило і спосіб його одержання, Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Лопатюк В.В., Дугіна Л.М., Железний Л.В., Кравчук Г.Г., Ленд'ел Й.В. Опубл. 15.03.05. – 8 с.

8. Кобылянский Е.В., Кравчук Г.Г., Македонский О.А., Іщук Ю.Л., *Химия и технология топлив и масел*, 2002, № 2, 34–37.

9. Гуменецкий Т.В., Кобилянський Є.В., Кравчук Г.Г., Папейкін О.О., Іщук Ю.Л., Вісн. Нац. Ун-ту "Львівська політехніка", 2006, (553), 289–294.

10. EP 1403359. Combination of a low ash lubricating oil composition and low sulfur fuel, S.A. Arrowsmith, A.J. Brown. – Опубл. 31.03.2004. – 21 с.

11. Kobylyansky E.V., Zhelyezny L.V., Ishchuk Yu.L., *Lubes 'n' Greases*, 2005, 11 (9), 14–18.

12. Papeykin O.O., Kobylyansky E.V., Zhelyezny L.V., Kravchenko O.R., Ishchuk Yu.L., *Ibid*, 2006, 12 (11), 44–50.

13. Пат. 75843 (Україна). Мастило і спосіб його одержання, Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Василькевич І.М., Дугіна Л.М., Кравчук Г.Г., Железний Л.В., Ленд'ел Й.В., Опубл. 15.05.2006. – 8 с.

14. Шамкина С.С., Филинова В.В., Василькевич И.М., *Мир нефтепродуктов*, 2004, (3), 4.
15. Кобылянский С.В., Ишук Ю.Л., Альтшулер М.А., *Катализ и нефтехимия*, 2005, **13**, 1–8.
16. Хоттен В.У. *Консистентные смазки. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки*, Под ред. Дж. МакКета, Москва, Химия, 1970, Т. 9–10, 131–166.
17. Г.Г. Кравчук, О.Л. Главати, Е.В. Главати и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1982, (12), 8–9.
18. Тимошенко С.В. Хроматографический анализ коллоидных систем детергентных присадок и пластичных смазок, *Автореф. дис... канд. техн. наук*, Киев, 1984.
19. Louisfert J., Pobeguïn T., *Compt. rend.*, 1952, **253**, 287–289.

Надійшла до редакції 14.05.2007 р.

Комплексные сверхщелочные фенолятные смазки

Е.В. Кобылянский

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев 142, просп. Академика Палладина, 46, тел. (044) 424-04-84*

Методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии исследовано влияние различных компонентов на строение сверхщелочного фенолята кальция в процессе образования комплексной системы. Показано, что в исходном простом сверхщелочном феноляте кальция, в промежуточных модельных системах, содержащих метабора́т или 12-гидроксистеарат кальция, и в конечном комплексном сверхщелочном феноляте кальция коллоидный карбонат кальция имеет полиморфную модификацию кальцита. Мицеллы комплексной сверхщелочной фенолятной смазки состоят из ядер, содержащих коллоидный карбонат и метабора́т кальция, покрытых адсорбционной оболочкой из кальциевых солей основания Манни́ха и 12-гидроксистеариновой кислоты. В отличие от сульфонатной и алкилсалицилатной смазок достаточно полная и стойкая лиофилизация карбонатных ядер мицелл фенолятной смазки наблюдается только для комплексных систем.

Overbased phenolate complex greases

E.V. Kobylyansky

*Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining Industry, "MASMA",
46, Acad. Palladin Avn., 03680, Kyiv 142, MSP, Ukraine, tel. (044) 424-04-84*

Methods of potentiometric titration and IR-spectroscopy have been used to research the influence of different components on the structure of overbased Calcium phenolate in the process of complex system formation. It has been shown that in the initial ordinary Calcium phenolate, in the intermediate model systems containing Calcium metaborate or 12-hydroxystearate, as well as in the final overbased complex Calcium phenolate, colloid Calcium carbonate is of polymorphic calcite modification. Micellae of overbased phenolate complex grease consist of nuclei that contain colloid Calcium carbonate and metaborate, covered with adsorptive shell made of Mannich's base calcium salts and 12-hydroxystearic acid. In contrast to sulfonate and alkyl salicylate greases, sufficiently complete and stable lyophilization of carbonate nuclei of phenolate greases' micellae has been observed in complex systems only.