

Т.В. Гуменецький*, **Є.В. Кобилянський****, **Г.Г. Кравчук*****, **О.О. Папейкін****, **Ю.Л. Іщук****
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 *кафедра технології переробки пластмас,
 **УкрНДІНП “МАСМА”, Київ
 ***ІБОНХ НАН України, Київ

КОМПЛЕКСНЕ НАДЛУЖНЕ АЛКІЛСАЛІЦИЛАТНЕ МАСТИЛО

© Гуменецький Т.В., Кобилянський Є.В., Кравчук Г.Г., Папейкін О.О., Іщук Ю.Л., 2006

Досліджено відмінності в будові і властивостях надлужних сульфонатних і алкілсаліцилатних мастил. Встановлено, що всі досліджені модельні системи надлужного алкілсаліцилатного мастила мають кальцитну модифікацію карбонату кальцію, а вміст алкілсаліцилату кальцію в надлужних алкілсаліцилатних системах вищий, ніж вміст сульфонату кальцію у відповідних сульфонатних системах, що пояснюється меншими розмірами міцел надлужного алкілсаліцилату кальцію.

The differences in constitution and properties of ultraalkaline sulphonate and alkylsalicylate lubrications are investigated. It was determined, that all investigated modelling systems of ultraalkaline alkylsalicylate lubricant have calcite modification of calcium carbonate and the alkylsalicylate calcium contents in ultraalkaline alkylsalicylate systems is higher, than the calcium sulphonate in according sulphonate systems. It can be explained by smaller sizes of ultraalkaline calcium alkylsalicylate micelles.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У кінці ХХ ст. з'явилися комплексні надлужні сульфонатні мастила, які започаткували нову, п'яту класифікаційну групу пластичних мастил – мастил, загущених надлужними загусниками [1–3]. Через п'ятнадцять років з'явився наступний представник цієї групи мастил – комплексне надлужне алкілсаліцилатне мастило [4].

Елементарними частинками структурного каркаса простих надлужних мастил є міцели і надміцелярні утворення надлужного сульфонату чи надлужного алкілсаліцилату кальцію, які утворюються модифікацією колоїдного карбонату кальцію молекулами сульфонату або алкілсаліцилату кальцію. Комплексні надлужні мастила поряд з надлужним сульфонатом чи алкілсаліцилатом кальцію містять метаборат (МБК) та 12-гідроксистеарат (12-ГОСК) кальцію. На відміну від простих надлужних мастил, що характеризуються низькими експлуатаційними характеристиками, комплексні мастила мають високу механічну та термічну стабільність, добрі змащувальні й антикорозійні властивості, надзвичайно високу стійкість до дії води і агресивних середовищ. Тому не дивно, що за низкою показників, вони переважають такі високоефективні мастила, як комплексні літєві, алюмінієві та полісечовинні.

Хімічний склад і будова комплексних надлужних мастил так, що здебільшого вони можуть успішно використовуватися в різноманітних вузлах тертя без протизношувальних, протизадирних та антикорозійних присадок. Однак, як показали дослідження та практика застосування комплексних надлужних сульфонатних мастил, їхнім слабким місцем є порівняно невисока стабільність

до окиснення. Для успішної експлуатації комплексних надлужних сульфонатних мастил до їхнього складу необхідно вводити антиокиснювальні присадки.

Низька стабільність сульфонатних мастил до дії окиснювачів спричинила також розробку комплексного надлужного мастила на основі алкілсаліцилату кальцію. Сьогодні це мастило проходить стендові випробування, попередні результати яких свідчать про те, що практично за усіма експлуатаційними характеристиками комплексні надлужні алкілсаліцилатні мастила знаходяться на одному рівні з сульфонатними. Що ж до антиокиснювальних властивостей, то, як показали дослідження [5], за стійкістю до окиснення комплексне надлужне алкілсаліцилатне мастило майже у два рази переважає відповідне сульфонатне мастило, що пояснюється інгібуючою активністю гідроксильної групи алкілсаліцилату.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процес одержання комплексних надлужних алкілсаліцилатних мастил можна розділити на дві стадії. На першій стадії у вуглеводневому середовищі (суміш нафтової або синтетичної оливи з толуолом) алкілсаліцилову кислоту нейтралізують гідроксидом кальцію, після чого карбонатацією гідроксиду кальцію в присутності алкілсаліцилату кальцію (*in situ*) і промотора метанолу одержують гель карбонату кальцію, стабілізованого адсорбованим на ньому алкілсаліцилатом кальцію. На другій стадії одержують власне комплексне мастило, додаючи до надлужного алкілсаліцилату кальцію борну кислоту, 12-гідроксистеаринову кислоту або її кальцієве мило, воду і додаткову кількість оливи.

Утворення простого надлужного сульфонатного мастила описано в [6], а будову комплексного надлужного сульфонатного мастила в процесі його одержання – в [7]. У зазначених роботах показано механізм утворення міцели простого надлужного сульфонату кальцію та досліджено вплив різних компонентів сульфонатного мастила на будову надлужного сульфонату кальцію в процесі утворення комплексної системи, а також проаналізовано зміни структури колоїдного карбонату кальцію і його властивості під впливом таких компонентів, як МБК та 12-ГОСК.

Мета роботи – встановлення відмінностей в будові і властивостях надлужних сульфонатних і алкілсаліцилатних мастил. Як відомо, в структурі мастила виділяють декілька його елементів. Згідно з [8] існують внутрішня будова кристалів надміцелярних утворень загусника, їхня зовнішня форма, яка визначає просторову будову геля, і загальна структура геля. У нашій роботі ми вивчали зміни внутрішньої структури надлужного алкілсаліцилату кальцію в процесі утворення комплексного мастила.

Матеріали та методики випробувань. Для дослідження були одержані такі модельні системи:

- МА-1 – простий тиксотропний надлужний алкілсаліцилат кальцію (ТНАК);
- МА-2 – система ТНАК + метаборат кальцію;
- МА-3 – система ТНАК + 12-гідроксистеарат кальцію;
- МА-4 – комплексна система, що містить ТНАК, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію.

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

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики модельних систем надлужних алкілсаліцилатних мастил

Показники	МА-1	МА-2	МА-3	МА-4
Пенетрація, м · 10 ⁻⁴	387	286	252	217
Температура крапання, °С	221	50	> 230	> 230
Колоїдна стабільність, %	1,7	1,6	1,5	1,4

Як свідчать наведені в табл. 1 дані, найкращими об'ємно-механічними властивостями характеризується модельна система МА-4 – комплексне надлужне алкілсаліцилатне мастило, одержане за

оптимальною технологією. Щодо системи МА-2, яка складається з надлужного алкілсаліцилату і метаборату кальцію, то її структура нестабільна.

Особливості будови і властивості надлужних алкілсаліцилатних мастил досліджували згідно з методикою, що застосовувалася для вивчення високолузних сульфонатних присадок в оливах [9], а пізніше і комплексних надлужних сульфонатних мастил [7]. За цією методикою колоїдний дисперсний алкілсаліцилат кальцію виділяли з мастила осадженням, додаючи полярний розчинник (ацетон чи ізопропанол) до розчину модельної системи в неполярному розчиннику (бензол, толуол, бензин). Полярний розчинник спричиняє коагуляцію і подальше осадження дисперсної фази, яку потім відділяють від дисперсійного середовища центрифугуванням. Одержаний осад містить карбонат кальцію з хемосорбованим на ньому алкілсаліцилатом кальцію і в невеликих кількостях оливу та оливоорозчинні компоненти. Для усунення присутніх в осаді оливоорозчинних домішок процес переосадження повторюють ще 1–2 рази, залежно від модельної системи. Після відпарювання розчинників надлужний (ЛА) та нейтральний (НА) компоненти висушують у вакуумній сушильній шафі за температури 100 °С.

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

Як і у випадку з сульфонатним мастилом [7], надлужний компонент алкілсаліцилатного мастила використовували для дослідження внутрішньої структури, оскільки в процесі його виділення із системи змін у структурі не відбувається [9]. Лужні числа визначали потенціометричним титруванням за ГОСТ 11362, а вміст алкілсаліцилату кальцію – рідинною хроматографією [10].

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

Таблиця 2

Характеристика комплексних модельних систем та одержаних із них надлужних компонентів

№ з/п	Показники	МА-1	МА-2	МА-3	МА-4
		ЛА-1	ЛА-2	ЛА-3	ЛА-4
1	Масова частка надлужного компонента, % (мас.) <i>експериментальна розрахункова</i>	36,3/– 36,4/98,1	45,0/– 45,3/97,8	38,5/– 38,7/97,8	37,6/– 36,0/96,8
2	Лужне число, мг КОН/г <i>загальне за рахунок АСК + МБК + 12-ГОСК</i>	231/647 25,2/63,0	284/703 32,0/56,0	227/624 29,4/63,0	220/606 26,2/68,3
3	[Ca(OH) ₂] : [Ca(OH) ₂ + CaCO ₃]	0,1/0,03	0,09/–	0,07/–	–
4	Масова частка, % (мас.) <i>CaCO₃ + (МБК) АСК + (12-ГОСК)</i>	18,4/52,1 18,0/46,0	22,5/57,8 22,8/40,0	17,7/52,8 21,0/45,0	17,3/48,0 18,7/48,8
5	CaCO ₃ : НА, моль/моль	8,2/9,3	7,9/11,6	6,7/8,9	7,4/7,9

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

Експериментальні результати та їх обговорення. Наведені в табл. 2 дані свідчать про те, що вміст колоїдного карбонату кальцію становить 17–23 % – у вихідних модельних системах та 48–58 % – у надлужних компонентах (рядок 4). Причому ядро колоїдного карбонату кальцію, як і у випадку з сульфонатними мастилами, містить деяку кількість гідроксиду кальцію, який згідно з [6], просто не міг прореагувати з діоксидом вуглецю. Загальні лужні числа надлужних компонентів алкілсаліцилатних мастил змінюються в межах від 606 до 703 мг КОН/г (рядок 2), тобто так, як і потрібно було сподіватися, вони вищі, ніж лужні числа надлужних компонентів сульфонатних мастил.

Низький ступінь адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) на поверхні частинок карбонату кальцію в надлужних компонентах алкілсаліцилатних мастил, як і у випадку сульфонатних мастил, пояснюється поліморфною модифікацією карбонатного ядра.

Відомо, що карбонат кальцію має декілька поліморфних модифікацій, кожна з яких характеризується своєю адсорбційною здатністю. Як правило, поліморфні модифікації ідентифікуються методом ІЧ-спектроскопії.

Для визначення поліморфної модифікації колоїдного карбонату кальцію в алкілсаліцилатних модельних системах методом ІЧ-спектроскопії були досліджені надлужні компоненти ЛА-1 – ЛА-4. Наявність в ІЧ-спектрах цих речовин сильної смуги при 874, слабкого піка при 713 і обертона при 1084 см^{-1} свідчить про те, що в алкілсаліцилатних мастилах карбонатні ядра міцел в усіх модельних системах мають кальцитну будову [11]. Ні метаборат, ні 12-гідроксистеарат кальцію не впливають на природу поліморфної модифікації. Міцелярні карбонатні ядра залишаються незмінними після одержання в процесі карбонатації простого надлужного алкілсаліцилату кальцію (МА-1), їхня структура обумовлюється способом одержання геля.

На рис. 1 показано ІЧ-спектр надлужного компонента комплексного надлужного алкілсаліцилатного мастила ЛА-4.

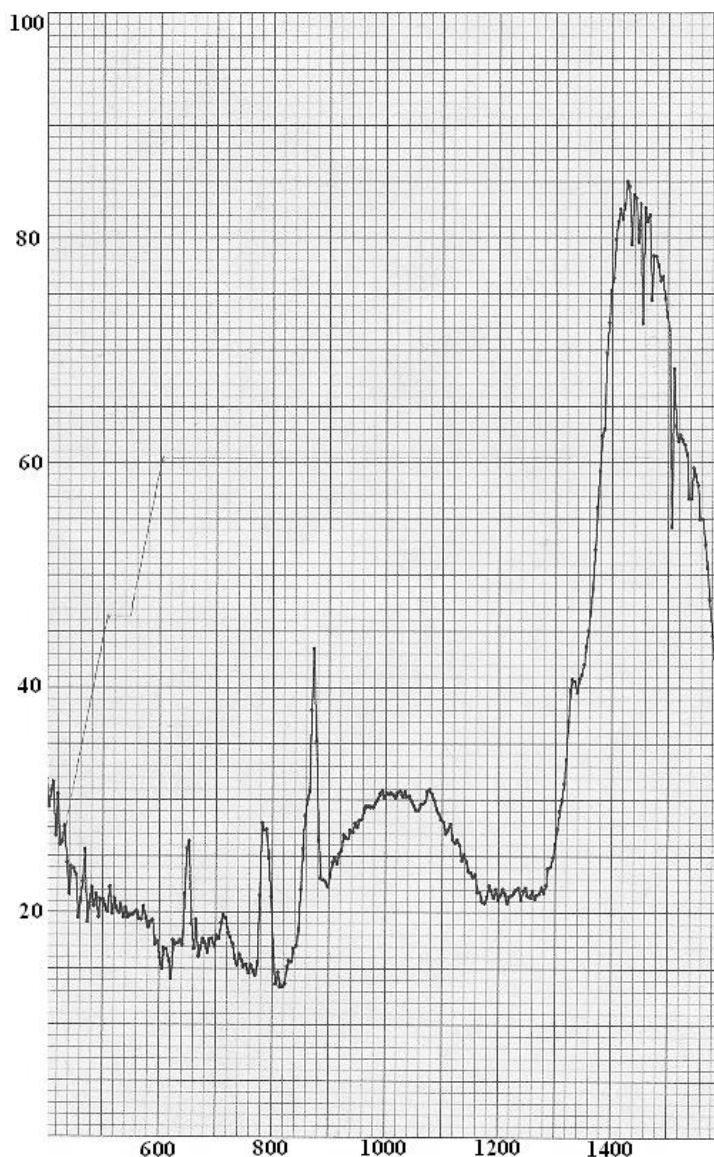


Рис. 1. ІЧ-спектр надлужного компонента комплексного надлужного алкілсаліцилату кальцію ЛА-4

Отже, в процесі карбонатації у певному режимі в присутності промотора утворюється надлужний алкілсаліцилат кальцію, ядра міцел якого мають кальцитну модифікацію, що характеризується поганою хемосорбцією ПАР на поверхні частинок карбонату кальцію. Так, лужне число надлужного компонента ЛА-1 дорівнює 647 мг КОН/г; воно вище не лише від лужного числа надлужного компонента оливоорозчинної високолужної алкілсаліцилатної присадки, але й від лужного числа надлужного компонента відповідної модельної системи сульфонатного мастила, що дорівнює 612 мг КОГ/г [7]. Поганою хемосорбцією кальциту пояснюється здатність колоїдних частинок кальциту до агрегування і утворення пластичних систем,

Невисока і явно нижча порівняно з сульфонатними розчинність алкілсаліцилатних надлужних компонентів ЛА-1 – ЛА-4 у спиртово-толуольній суміші пояснюється низькою ліофілізацією в цих системах поверхонь частинок карбонату кальцію нейтральним алкілсаліцилатом кальцію ($\text{CaCO}_3 : \text{НА} = 8\text{--}12$; рядок 5), що значно нижче від відповідних “сульфонатних” показників ($\text{CaCO}_3 : \text{НС} = 16\text{--}22$).

Зменшення для алкілсаліцилатних систем співвідношення карбонат кальцію: нейтральний компонент у півтора–два рази порівняно з сульфонатними за умови, що поліморфна модифікація карбонату кальцію в цих системах однакова, пояснюється тим, що розміри міцел у надлужному алкілсаліцилатному мастилі менші, ніж розміри міцел у надлужному сульфонатному мастилі [12, 13]. Менша хемосорбція молекул алкілсаліцилату кальцію на поверхні кальцитного ядра порівняно з хемосорбцією сульфонату кальцію за рахунок того, що алкілсаліцилові кислоти набагато слабші ($\text{pK} \sim 5,5$), ніж сульфоокислоти ($\text{pK} \sim 2$), тільки незначною мірою послаблює чинник зменшення розмірів міцел.

Титрування комплексних надлужних алкілсаліцилатних мастил відбувається так. На першому етапі мастило взаємодіє з надлишком соляної кислоти, внаслідок чого карбонатні ядра міцел руйнуються з виділенням діоксиду вуглецю, а алкілсаліцилат, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію перетворюються відповідно в алкілсаліцилову, борну і 12-гідроксистеаринову кислоти. Відтитровуючи лугом соляну кислоту, що не прореагувала, визначають загальне лужне число. Продовження титрування дає змогу визначити кожний компонент комплексного надлужного алкілсаліцилатного мастила. Що ж до сульфонатного мастила, то в ньому сульфонат кальцію не відтитровується, тому що сульфоокислоти є сильнішими кислотами, ніж соляна кислота ($\text{pK} > 3$).

Як і у випадку з сульфонатними системами, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію спричиняють зміни в складі міцел надлужного алкілсаліцилату кальцію. Молекули МБК проникають до складу карбонатного ядра, що зрештою приводить до розм'якшення структури геля (МА-2). Молекули 12-ГОСК, на відміну від молекул МБК, входять до складу адсорбційної оболонки міцели, надаючи тиксотропній системі додаткову агрегативну стабільність. В результаті цього, на відміну від простого алкілсаліцилатного мастила комплексне надлужне алкілсаліцилатне мастило складається з міцел, ядра яких містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, а адсорбційні оболонки – алкілсаліцилат і 12-гідроксистеарат кальцію (рис. 2).

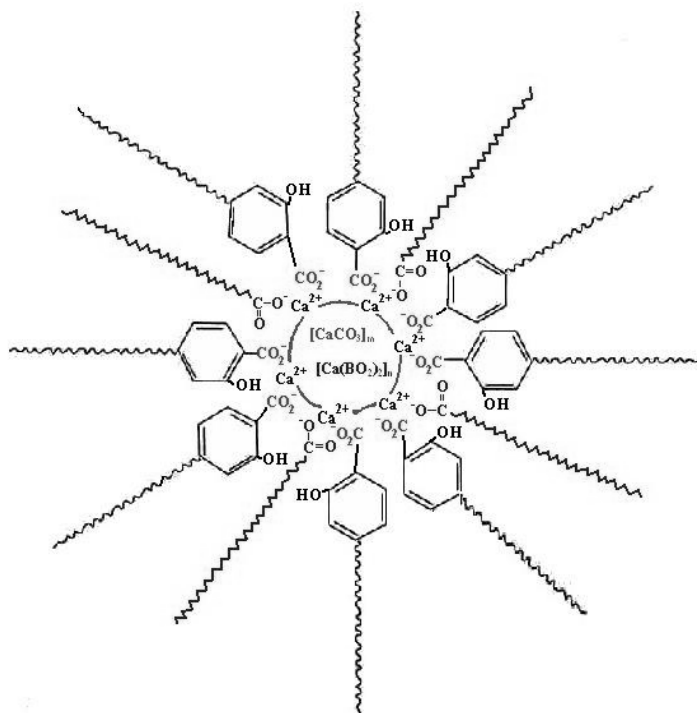


Рис. 2. Міцела комплексного надлужного алкілсаліцилату кальцію

У модельній системі МА-2 карбонатні ядра міцел внаслідок проникнення в них метаборату кальцію розм'якшуються, але не так сильно, як у відповідній сульфонатній системі; система МА-2 залишається структурованою, однак температура крапання такого мастила дорівнює 50 °С .

12-гідроксистеарат кальцію в модельній системі МА-3 спричиняє підвищення ступеня ліофілізації поверхні ядра і зміцнення колоїдної системи. Температура крапання мастила МА-3 порівняно з вихідним мастилом МА-1 є вища (табл.1).

Висновки. Зіставляючи результати потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії, можна зробити такі висновки:

- усі досліджені модельні системи надлужного алкілсаліцилатного мастила мають кальцитну модифікацію карбонату кальцію;
- вміст алкілсаліцилату кальцію в надлужних алкілсаліцилатних системах вищий, ніж вміст сульфонату кальцію у відповідних сульфонатних системах, що пояснюється меншими розмірами міцел надлужного алкілсаліцилату кальцію;
- міцели комплексного надлужного алкілсаліцилатного мастила складаються з ядер, які містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, і адсорбційних оболонок, які містять алкілсаліцилат і 12-гідроксистеарат кальцію.

1. Ицук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок. – К., 1996. 2. Пат. 4560489 (США). High Performance Borate Modified Overbased Calcium Sulfonate Complex Greases / R. Muir, W. Blokhuis. Опубликовано. 24.12.85. – 24 с. 3. Muir R.J. High Performance Calcium Sulfonate Complex Lubricating Greases // NLGI Spokesman. – 1988. – V. 52, № 4. – P. 140–146. 4. Пат. 59891 (Україна). Мастило і спосіб його одержання / Є.В. Кобылянський, Ю.Л. Ицук, В.В. Лопатюк, Л.М. Дугіна, Л.В. Железний, Г.Г. Кравчук, Й.В. Ленд'єл. Опубликовано. 15.03.05. – 8 с. 5. Kobylansky E.V., Zhelyezny L.V., Ishchuk Yu.L. Resisting Oxidation // Lubes'n'Greases. – 2005. – V.11, № 9. – P. 14–18. 6. Kobylansky E., Ishchuk Yu., Altshuler M., Makedonsky O. Nanotechnologies in Lubricating Materials – Ideas and Prospects // Eurogrease. – 2004. – № 4 (July/August). – P. 5–13. 7. Кобылянський Е.В., Кравчук Г.Г., Македонський О.А., Ицук Ю.Л. Строение сверхщелочных сульфонатных смазок // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 2. – С. 34–37. 8. Хоттен В.У. Консистентные смазки. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки / Под ред. Дж.МакКета. - 1970. –

Т. 9–10. – С. 131–166. 9. Исследование компонентов активного вещества высокощелочных алкил-салицилатных присадок к маслам / Г.Г. Кравчук, О.Л. Главати, Е.В. Главати и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 12. – С. 8–9. 10. Тимошенко С.В. Хроматографический анализ коллоидных систем детергентных присадок и пластичных смазок / Автореф. ... канд. техн. наук. – К., 1984. – 18 с. 11. Louisfert J., Poleguis T. Differentiation of Calcium Carbonates by Infrared Absorption Spectra. – Compt. rend. – 1952. – V. 253. – P. 287–289. 12. Курило С.М., Главати О.Л., Кравчук Г.Г., Кобилянський Є.В., Дугіна Л.М., Ленд'єл Й.В. Механізм структуроутворення в надлужних пластичних мастилах // ДАН УРСР. – 1991. – № 6. – С. 130–133. 13. Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Альтицлер М.А. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів // Каталіз и нефтехимия. – 2005. – Т. 13. – С. 1–8.

УДК 678. 746: 744

О.М. Гриценко

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-МЕТАКРИЛАТ-ЙОН МЕТАЛУ

©Гриценко О.М., 2006

Досліджено взаємодію компонентів композицій на основі полівінілпіролідону (ПВП) та гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення. Підтверджено утворення комплексу з перенесенням заряду між компонентами композиції.

The interaction of compositions on the basis of polyvinylpyrrolidone (PVP) with hydroethylenemethacrylate (HEMA) at the presence of change oxidation degree metals ions was investigated. The formation of charge transfer complex between composition components is confirmed.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Дослідження механізмів перебігу реакцій полімеризації завжди було актуальною проблемою, оскільки розроблення технологій прогнозованого синтезу полімерів, регулювання їх структури і властивостей ґрунтуються на кінетичних закономірностях їх полімероутворення.

Отримані результати є основою для розроблення технології одержання гідрогельного матеріалу, оскільки експлуатаційні властивості останнього можуть змінюватись в широких межах залежно від умов полімеризації.

Аналіз останніх досліджень. Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ “Львівська політехніка”, встановлено залежності (ко)полімеризації високореакційних ПВП-(мет)акрилатних композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, які відображають вплив композиційного складу, природи каталізатора, умов реакції на швидкість процесу та вихід полімеру [1, 2]. Використання як ініціюючої системи