

Е. В. Воробьева¹, А. А. Попов²

¹*г. Гомель, ГГУ имени Ф. Скорины*

²*г. Москва, ИБХФ имени Н.М. Эмануэля РАН*

²*г. Москва, РЭУ имени Плеханова*

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ВАЗЕЛИНОВОГО МАСЛА В КОНТАКТЕ С ДИСПЕРСНОЙ МЕДЬЮ

Известно [1, 2], что при термоокислении полиэтилена в контакте с медью наблюдается автоингибирование процесса, который сопровождается переносом и накоплением металла в объеме полимера. На начальной стадии термовоздействия медь катализирует окислительный процесс, но с ростом концентрации металла наблюдается ингибирование окисления. В результате степень окисления полиэтиленовых пленок на меди оказывается ниже, чем пленок на неактивных подложках. Окисление низкомолекулярных углеводов в контакте с медью изучено не системно, в научной литературе представлены только отдельные данные по влиянию этого металла на процесс окисления масел, жиров, на изменение их физико-химических характеристик. При этом особенности каталитического воздействия меди на процесс окисления низкомолекулярных углеводов имеют не только теоретическую, но и практическую значимость. Это связано с тем, что присадки микрочастиц мягких металлов, в том числе меди и ее оксидов, улучшают трибологические характеристики масел и смазок [3, 4]. Целью проводимых исследований являлось изучение особенностей влияния меди на процесс окисления вазелинового масла при термовоздействии.

В экспериментах в качестве основного объекта исследований использовали вазелиновое масло (ГОСТ 3164-78), порошок дисперсной меди (марка М1). Вазелиновое масло по 1 мл разливали в стеклянные сосуды – вials, часть образцов дополнительно содержали по 10 мг дисперсной меди. Определение кислотного числа (КЧ) проб масла определяли методом аналитического кислотно-основного титрования. Процесс окисления масел контролировали методом ИК-спектроскопии, спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Германия).

На рисунке представлены экспериментальные данные по изменению показателя КЧ в пробах термоокисленного вазелинового масла: в контакте с медью (рис. 1, кривая 2) и без добавления дисперсного металла (рис.1, кривая 1). Как мы видим, процесс окисления чистого масла (по КЧ), имеет некоторый период индукции, через 2 часа термоокисления КЧ масла практически не изменилось, но при дальнейшей термообработке КЧ поступательно возрастало. Аналогичные образцы, содержащие дисперсную медь, на начальных этапах окисления показали быстрый рост КЧ без индукционного периода окисления, уже через 2 ч окисления показатель КЧ составлял 0,0048 ед. Такой результат указывает на катализ процесса окисления вазелинового масла в присутствии дисперсной меди. При дальнейшем окислении масла проявляется ингибирующее действие меди – КЧ образцов масла с медью не изменяется вплоть до 18 ч термовоздействия (рис.1, кривая 2). В результате кислотность образцов масла с медью оказывается ниже, чем образцов масла без металла. Отмеченные особенности окисления вазелинового масла в контакте с медью можно оценить как проявление автоингибирования, описанного для высокомолекулярных углеводородных материалов.

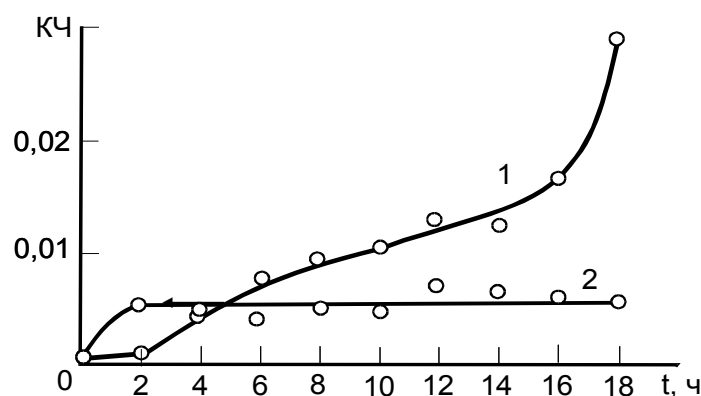


Рисунок 1 – Изменение кислотного числа $KЧ$ образцов вазелинового масла (кривая 1) и образцов вазелинового масла, содержащих дисперсную медь (кривая 2) с течением времени термообработки при $150^{\circ}C$

Для контроля за процессом окисления вазелинового масла использовался метод ИК-спектроскопии. Рост показателя K_{1720} (S_{1720}/S_{1465}) в ИК-спектрах чистого вазелинового масла отмечен после 4 ч термоокисления (рис. 2, кривая 1), а в ИК-спектрах масла, содержащего дисперсную медь – K_{1720} практически сразу после начала термовоздействия (рис. 2, кривая 2). То есть показатель K_{1720} зафиксировал лишь стадию катализа окисления в образцах масла, контактирующих с медью. Стабилизация показателя K_{1720} не отмечается, также по данным ИК-спектроскопии не отмечено накопление медьсодержащих соединений.

Через 50 дней после термоокислительных испытаний вазелинового масла, контактирующего с медью, проведен повторный ИК-анализ образцов. На рисунке 2 в виде кривой 2' приведены данные по изменению показателя K_{1720} в ИК-спектрах масел. Как мы видим, за 50 суток структура масла существенно изменилась, показатель K_{1720} для образцов окисленных 4–14 часов увеличился, в итоге на кривой 2' появился участок постоянных значений, указывающий на стабилизацию концентрации вторичных продуктов окисления. За этот период произошло изменение цвета образцов масла (синезеленый цвет), в ИК-спектре образцов отмечено появление полосы поглощения в области 1620 см^{-1} , также указывающее на появления медьсодержащих соединений в составе окисленного масла.

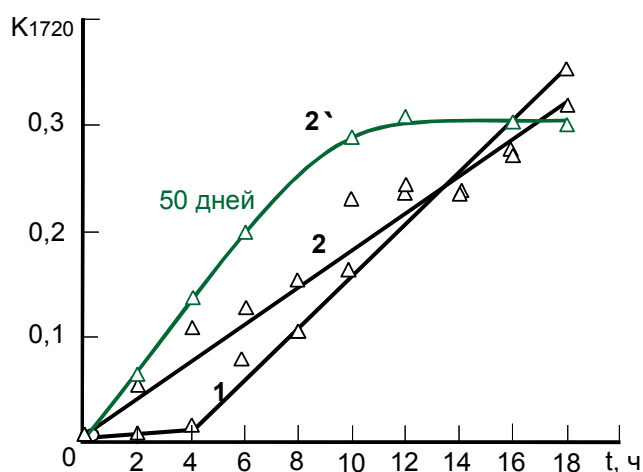


Рисунок 2 – Изменение показателя K_{1720} в ИК-спектрах образцов вазелинового масла (кривая 1) и образцов вазелинового масла, содержащих дисперсную медь (кривая 2), термообработанных при температуре $150^{\circ}C$.

Кривая 2' – образцы вазелинового масла, содержащие дисперсную медь, спустя 50 суток после термообработки

Таким образом, явление автоингибирования проявляется не только при окислении высокомолекулярных материалов, но при окислении низкомолекулярных углеводородов (например, вазелинового масла) в контакте с медью, при этом оно имеет ряд особенностей ввиду разной плотности углеводородной среды и молекулярной подвижности. При термоокислении вазелинового масла стадии катализа окислительных процессов и последующая за ним стадия ингибирования наиболее ярко выражены по изменению показателя КЧ масла, то есть по конечным продуктам окислительных превращений (карбоновые кислоты).

Список использованных источников

1 Lin, D. G. On Oxidation and Adhesion of Copper-Filled PE / D. G. Lin, E. V. Vorob'eva // Journal of Applied Polymer Science – 2001.– Vol. 80, № 11.– P. 2047–2052.

2 Lin, D. G. Transfer of Metal Compounds at Contact Oxidation of Polyethylene on Copper / D. G. Lin, E. V. Vorob'eva // Russian Journal of Applied Chemistry.– 2002.– Vol. 75, № 5.– P. 818–821.

3 Choi, Y. Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil / Y. Choi, C. Lee, Y. Hwang, M Park, J. Lee, C. Choi, et al. // Current Applied Physics. – 2009. – Vol. 8. – P. 124–127.

4 Uflyand, I. E. Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: State-of-the-art and future development / I. E. Uflyand, V. A. Zhinzhiro, V. E. Burlakova // Friction. – 2019. – Vol. 7. – №. 2. – P. 93–116.