

Metal kompleks birləşmələrinin sintetik yağlara aşqar kimi tətbiqi

Ə.Ə. Qədirov, k.e.n.
Aşqarlar Kimyası İnstitutu

Açar sözlər: aşqar, pentaeritrit efiri, metal kompleksləri, korroziya, yeyilmə, özlülük.

e-mail: qadirov.58@mail.ru

DOI.10.37474/0365-8554/2020-2-45-48

Металлокомплексные соединения в качестве присадок к синтетическим маслам

А.А. Гадиров, к.х.н.
Институт химии присадок

Ключевые слова: присадка, пентаэритритовый эфир, комплексы металлов, коррозия, износ, вязкость.

Синтезированы N-(2-оксибензол(нафта)-додециламин-Шиффовы основания и с их участием некоторые хелатные комплексы переходных металлов Cu(II), Co(II) и Ni(II). Изучено влияние полученных металлокомплексов-Бис-[N-(2-оксисалицилал(нафта)октадецилиминатов] на эксплуатационные свойства синтетических сложноэфирных масел.

Показано, что полученные соединения проявляют повышенную ингибирующую активность и по эффективности превосходят известный ингибитор-фенил- α -нафтиламин, а по противоизносным свойствам сравнимы с трикрезилфосфатом.

Metal-complex compounds as additives to the synthetic oils

A.A. Gadirov, Cand. in Ch.Sc.
Institute of Chemistry of Additives

Keywords: additive, pentaerythritol ester, metal complexes, corrosion, wear, viscosity.

N-(2-hydroxybenzal (naphthal)-dodecylamines – Schiff bases and some chelate complexes of Cu (II), Co (II) and Ni (II) transition metals with their participation were synthesized. The effects of obtained metal complexes of Bis-[N-(2-oxisalicilal (naphthal) octadecyliminates] on the performance of synthetic oils were studied as well.

It is justified that obtained compounds exhibit enhanced inhibiting activity, are superior in the efficiency to the well-known inhibitor phenyl- α -naphthylamine, and comparable to tricresyl phosphate in anti-wear properties.

Aviasiyada tətbiq edilən sintetik sürtkü yağlarının başlıca istismar xassəsi onların yüksək temperaturalarda (200 °C və yuxarı) termooksidləşdirici stabilliyə və yaxşı yağlayıcı xassələrə malik olmasıdır [1]. Bu nöqteyi-nəzərdən sürtkü materiallarının istismar müddətinin uzanmasına səbəb olduğu üçün oksidləşmə əleyhinə olan effektiv aşqarlar bütün keyfiyyətli yağların tərkibinə daxildir.

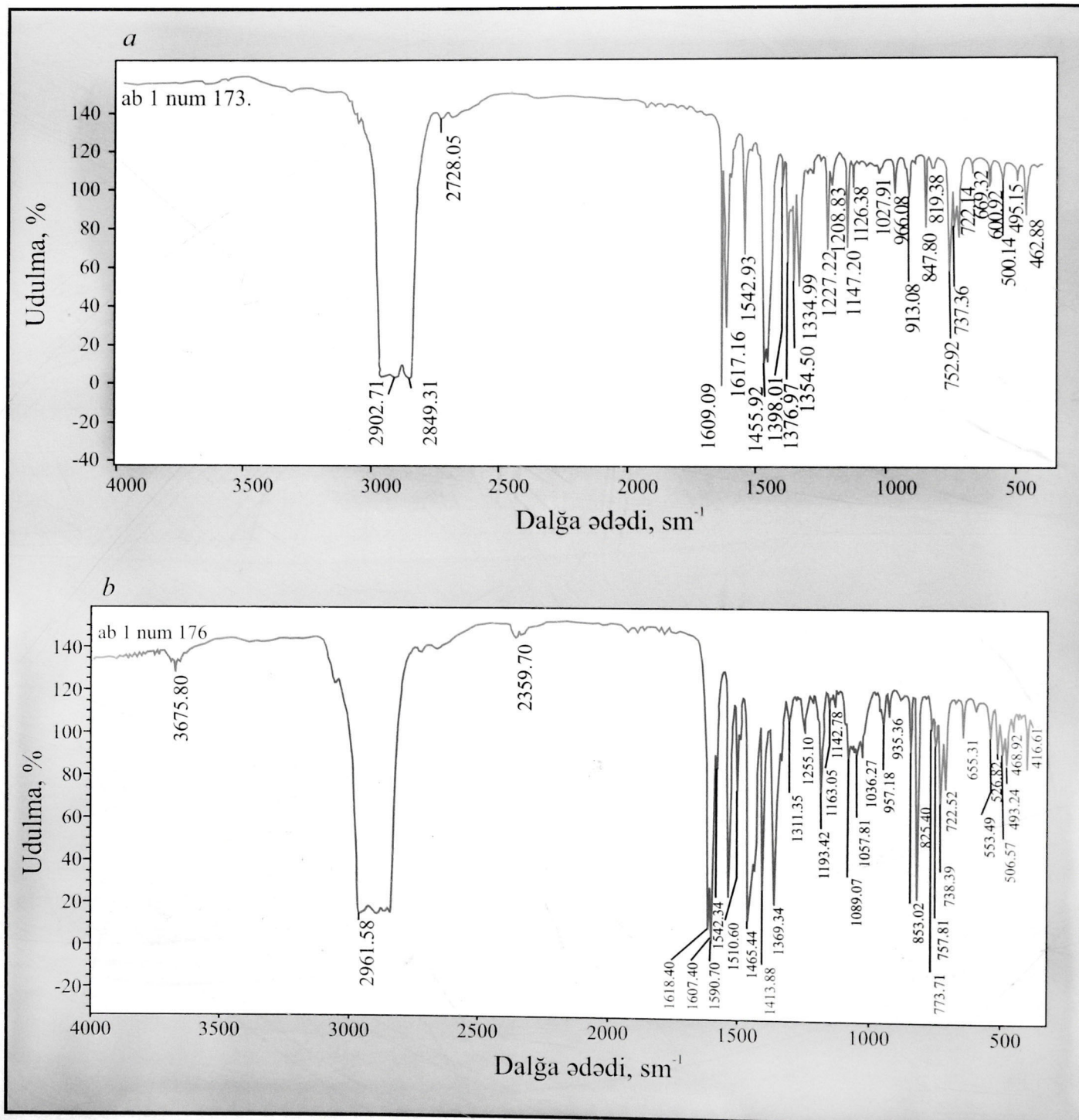
Antioksidləşdiricilər maye fazada oksidləşmə zamanı hidroperoksid və peroksid radikallarla qarşılıqlı təsirdə olaraq kinetik reaksiya zəncirini qırması və onları fəal olmayan birləşmələrə çevirməsi ilə xarakterizə olunur (H.M. Эмануэль, 1974).

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, sürtkü yağlarının antioksidləşdirici xassələrinin yaxşılaşdırılması üçün ənənəvi olaraq amin və fenol tipli üzvi birləşmələrdən geniş istifadə olunur [2].

Lakin son illərdə plastik sürtkü yağlarının hazırlanmasında, eləcə də sintetik sürtkü yağlarının yüksək temperaturalarda termooksidləşdirici stabilliyinin artırılması və yağlama xassələrinin yaxşılaşdırılmasında tərkibində azot və başqa heteroatomlar olan metal kompleksləri də aşqar kimi tətbiq edilir. Xüsusilə də oksidləşmə prosesi zamanı bu tip birləşmələrdə dəyişkən valentli metal kationlarının hidroperoksid radikalları ilə baş verən reaksiya zəncirini sonsuz sayda qırması tədqiqatlarla sübut olunmuşdur [3]. Metal kompleks birləşmələrinin çoxfunksiyalı olub oksidləşmə prosesinə ləngidici təsiri təkcə molekul tərkibindəki liqandla deyil, onunla bağlı olan metalla da izah edilir.

Təqdim olunan məqalədə effektiv aşqarların axtarışı istiqamətində aşağıdakı ümumi düsturlarla ifadə olunan bəzi keçid metalların kompleks bir-

Birləşmələrin şifri	Birləşmə	Brutto formula	Çıxım, %	Ərimə temperaturu, °C
A	Bis-[N-(2-oksisalilil)-oktadesiliminato]-Cu(II)	$C_{50}H_{84}N_2O_2Cu$	70	60-63
	Bis-[N-(2-oksisalilil)-oktadesiliminato]-Co(II)	$C_{50}H_{84}N_2O_2Co$	73	62-64
	Bis-[N-(2-oksisalilil)-oktadesiliminato]-Ni(II)	$C_{50}H_{84}N_2O_2Ni$	67	73-76
B	Bis-[N-(2-oksinaftal)-oktadesiliminato]-Cu(II)	$C_{58}H_{88}N_2O_2Cu$	65	84-87



Bis-[N-(2-oksisalilil)-oktadesiliminato]-Ni(II) (a) və Bis [N (2-oksinaftal) - oktadesiliminato]-Cu(II) (b) İQ spektrləri

ləşmələri (xelatlar) – A və B sintez edilərək aşqar kimi tədqiq edilmişdir.

Liqandlar-N-(2-oksibenzol (naftal)-dodesilaminlər (Şiff əsasları) ayrı-ayrılıqda salisil aldehidi

və 2-oksi-1-naftaldehidin *n*-oktadesilaminlə məlum üsulla qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Metal kompleksləri isə liqandların müvafiq metalların asetat duzları ilə 2:1 nisbətində sulu-spirət məhlul-

Aşqar	Çöküntünün miqdarı, %	Oksidləşmədən sonra		Yeyilmə xassələri, D_y	
		Turşuluq ədədi, mq KOH/q	Kinematik özlülük, mm ² /s		
			100 °C		- 40 °C
Pentaeritrit efiri (aşqarsız)	0.15	7.6	7.2	38000	0.95
Pentaeritrit efiri+Fenil- α -naftilamin	0.2	4.8	6.45	28000	
Trikrezilfosfat*	-	-	-	-	0.5
Bis-[N-(2-oksisalililal)-oktadesiliminato]-Cu(II)	0.09	3.2	5.9	25300	0.53/0.60
Bis-[N-(2-oksisalililal)-oktadesiliminato]-Co(II)	0.05	2.5	5.2	21950	0.50/0.55
Bis-[N-(2-oksisalililal)-oktadesiliminato]-Ni(II)	0.07	2.9	5.9	24500	0.60/0.65
Bis-[N-(2-oksinaftal)-oktadesiliminato]-Cu(II)	0.10	2.8	6.00	23700	0.55/0.60

*Trikrezilfosfat 0.5 – 3 % qatılıqlarda yeyilməyə qarşı zəif xassə göstərir ($D_y = 0.9 - 0.75$)

lunda qısa müddət qızdırmaqla alınmışdır [4].

Alınan maddələr rəngli, toz halındadır, ərimə temperaturu və adlandırılması cədvəl 1-də verilmişdir.

Molekul quruluşları İQ-spektroskopiya üsulu ilə - spektrləri ABŞ istehsalı olan "Nicolet IS 10" (intervalı 400–4000 sm^{-1}) Furye spektrometrində çəkilməklə təsdiq edilmişdir.

Kompleks birləşmələrin İQ-spektrlərində ilk növbədə liqandların HO-qrupuna aid olan udulma zolaqları müşahidə edilmir. Bununla bərabər, 1590–1620 və 1311–1334 sm^{-1} intervallara uyğun olaraq C=N və C_{ar}-O rabitələrinə aid udulma zolaqları görünür. M-N və M-O rabitələrinin valent rəqslərinə aid yeni zolaqlar isə uyğun olaraq 430–468 və 490–600 sm^{-1} -də aşkar olunur. Bu da belə deməyə əsas verir ki, sintez olunmuş kompleks birləşmələrində liqandlar O və N atomları vasitəsilə koordinasiya olunmuşlar (şəkil) [5].

Aşqarların antioksidləşdirici xassələri sintetik sürtkü yağında ГОСТ 27797–79 ilə müəyyən edilmiş standart oksidləşmə metodu və alüminium (AK-4), mis (M-1) və polad (ИХ-15) metal lövhəciklərin iştirakı ilə həcmdən 225 °C-də 20 saat müddətində quru hava cərəyanı keçirməklə yoxlanılmışdır.

Sintetik sürtkü yağı kimi C₅-C₉ yağ turşularını fraksiyası ilə pentaeritritdən alınan mürəkkəb efir – pentaeritrit efiri istifadə olunmuşdur.

Aşqarların antioksidləşdirici xassələri 0.3 % qatılıqda yağa əlavə edilməklə və məlum əmtəə aşqarı fenil- α -naftilaminlə müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir.

Sınaqdan keçirilən aşqarların effektivliyi oksidləşmədən sonra yağın özlülüyü, çöküntünün

miqdarı, turşuluq ədədinin dəyişməsi və metal lövhəciklərin korroziyasına görə təyin edilmişdir (cədvəl 2).

Burada aydın olduğu kimi, metal kompleksləri – aşqarlar pentaeritrit efirinin termooksidləşdirici stabilliyini fenil- α -naftilaminlə müqayisədə əlverişli dərəcədə yaxşılaşdıraraq oksidləşmədən sonra sürtkü yağının kinematik özlülüyü və turşuluq ədədinin cüzi dəyişməsi, eləcə də nəzərəcarpacaq dərəcədə çöküntünün əmələ gəlməsi kimi istisnar göstəricilərində özünü göstərir. Belə ki, Bis [N-(2-oksisalililal)-oktadesiliminato]-Co(II) birləşməsinə 0.3 % qatılıqda pentaeritrit efirinə əlavə etdikdə oksidləşmədən sonra turşuluq ədədinin 2.5 mq KOH/q, çöküntünün miqdarı 0.05 % olduğu halda fenil- α -naftilamin 0.5 % qatılıqda tətbiq edilməklə qiymətlər 4.8 mq KOH/q, çöküntünün miqdarı isə 0.2 % təşkil edir. Metal lövhəciklər üzərində korroziya demək olar ki, müşahidə olunmur.

Digər tərəfdən, sintez edilmiş xelat tipli metal kompleks birləşmələrinin yağın yeyilməyə qarşı xassələrinə də təsiri tədqiq edilmişdir. Aşqarların yeyilmə əleyhinə təsiri ГОСТ 9490–75 və ИХ-15 markalı polad diyircəyi olan dördüyükli sürtünmə maşınında üst kürəciyin 1420 sm^{-1} fırlanma tezliyi və oxa 200 N qüvvə yüklə edilən daimi basqı vasitəsilə 20–25 °C-də sintetik yağ nümunələrinin 4 saat müddətində sınaqdan keçirilməsi yolu ilə təyin edilir.

Cədvəl 2-də verilən sınaq nəticələrinə əsasən, metal komplekslərinin aşağı qatılıqlarda (0.3/0.5 %) iştirakı ilə yağın yeyilməyə qarşı xassələri əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir ki, bu da yeyilməyə görə yağa əlavə olunan 4 % trikrezilfosfatla -

əmtəə aşqarı ilə müqayisə olunandır.

Beləliklə, alınan xelat tipli aşqarlar, molekulundakı amin fraqmentin uzun karbohidrogen zənciri yağda həll olmanı xeyli asanlaşdırmaqla bərabər,

həm metal kationunun, həm də azometin liqandının qarşılıqlı təsiri sayəsində sintetik sürtkü yağın istismar xassələrini, xüsusilə də termooksidləşdirici stabilliyi və yağlama xassələrini yaxşılaşdırır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Яновский Л.С., Ежов В.М., Молоканов А.А. Нормативные требования к отечественным и зарубежным смазочным маслам для авиационных газотурбинных двигателей // Вестник Московского авиационного института, 2012, т. 19, № 14, с. 81-85.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам, 2-ое изд., перераб. – Л.: Химия, 1985, 312 с.
3. Божко Е.А., Качковский А.Д., Шелудько Е.В., Полункин Е.В., Жила Р.С., Пильо С.Г., Кондратьев К.М. Металлокомплексы оснований Шиффа в качестве катализаторов обрыва цепей окисления. Кинетическое и квантово-химическое исследование // Катализ и нефтехимия, 2016, № 25, с.51 -57.
4. Левченков С.И., Щербakov И.Н., Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Супоницкий К.Ю., Мазурицкий М.И., Коган В.А. Биядерные комплексы меди (II) и никеля (II) на основе N,N'-бис(3-формил-5-трет-бутилсалицилиден)-1,3-диаминопропан-2-ола: физико-химическое и теоретическое исследование // Известия РАН. Серия химическая, 2014, № 3, с. 673-683.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений (практическое руководство), пер. с англ. / под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965, 216 с.

References

1. Yanovskiy L.S., Yezhov V.M., Molokanov A.A. Normativnye trebovaniya k otechestvennym i zarubezhnym smazochnym maslam dla aviatsionnykh gazoturbinnnykh dvigatelei // Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta, 2012, t. 19, No 14, s. 81-85.
2. Kuliev A.M. Khimia i tekhnologia prisadok k maslam i toplivam. 2-oe izd., pererab. – L.: Khimia, 1985, 312 s.
3. Bozhko E.A., Kachkovskiy A.D., Shelud'ko E.V., Polunkin E.V., Zhila R.S., Pil' o S.G., Kondratyuk K.M. Metallokompleksy osnovaniy Shiffa v kachestve katalizatorov obryva tsepei okisleniya. Kineticheskoe i kvantovo-khimicheskoe issledovanie // Kataliz i neftekhimia, 2016, № 25, s. 51 -57.
4. Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Tupolova Yu.P., Suponitskiy K.Yu., Mazuritskiy M.I., Kogan V.A. Bioyadernye kompleksy medi (II) i nikelya (II) na osnove N,N'-bis (3-formil-5-tret-butilsalitsiliden)-1,3-diaminopropan-2-ola: fiziko-khimicheskoe i teoreticheskoe issledovanie // Izvestia RAN. Seria khimicheskaya, 2014, No 3, s. 673-683.
5. Nakanisi K. Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedineniy (prakticheskoe rukovodstvo), per. s anql. / pod red. A.A. Mal'tseva. – M.: Mir, 1965, 216 s.