

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ОСНОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ МАСЕЛ

Б.П. Тонконогов, Л.Н. Багдасаров, К.А. Попова, С.С. Агабеков

Борис Петрович Тонконогов\*, Леонид Николаевич Багдасаров, Ксения Алексеевна Попова, Сергей Суменович Агабеков

Кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: bpt@gubkin.ru\*, lebage1963@mail.ru, Kap\_28@mail.ru, agabekov\_s@mail.ru

*Целью данной работы является исследование влияния структуры сложных эфиров на их термоокислительную стабильность, подбор и оптимизация композиций присадок к маслам для авиационных газотурбинных двигателей. В качестве основного в работе использован Стандартный метод определения коррозионной активности и устойчивости к окислению гидравлических масел, авиационных турбинных и других масел с высокой степенью очистки ASTM 4636-99. Установлено, что сложные эфиры на основе двухосновных кислот и алифатического спирта обладают низкой термоокислительной стабильностью, что может повлечь за собой необходимость частой смены масла и промывку маслосистемы двигателей. В качестве основы для авиационного масла рекомендуется использовать пространственно затрудненные сложные эфиры, которые обладают высокой термоокислительной стабильностью. В промышленности используют эфиры, полученные в результате реакции этерификации смеси кислот и многоатомного спирта. Оптимальными по своим вязкостно-температурным свойствам являются сложные эфиры на основе триметилпропанового или пентаэритритового спиртов и смеси гексановой, гептановой, нонановой, октановой кислот. Улучшаются физико-химические показатели сложных эфиров с увеличением числа функциональных групп в молекуле. Это объясняется тем, что эфиры  $n$ - $C_9$  кислоты в результате реакции этерификации с пентаэритритовым спиртом образуют пространственно затрудненный сложный эфир, не имеющий в структуре молекулы атома водорода в  $\beta$ -положении, что предотвращает образование циклических углеводородов. Тем не менее, для получения масел с высокими эксплуатационными характеристиками требуется добавление присадок. Поэтому на основании анализа отечественных и зарубежных данных сформулированы основные требования к окислительной стабильности, которым должна отвечать разрабатываемая композиция масла для авиационных газотурбинных двигателей. По результатам проведенных испытаний окислительной стабильности полученных образцов установлено, что для получения масла, удовлетворяющего всем современным требованиям по термоокислительной стабильности, необходимо использование комплекса антиокислителей аминного и фенольного типа.*

**Ключевые слова:** сложные эфиры, термоокислительная стабильность, ASTM 4636-99, пентаэритритовый спирт, одноосновная кислота, диоктилсебацат, диоктилсебацат термостабильный, газотурбинные двигатели

## INVESTIGATION OF INFLUENCE OF ESTER STRUCTURE ON THERMAL-OXIDATIVE OILS STABILITY

**B.P. Tonkonogov, L.N. Bagdasarov, K.A. Popova, S.S. Agabekov**

Boris P. Tonkonogov\*, Leonid N. Bagdasarov, Kseniya A. Popova, Sergey S. Agabekov

Department of Lubricants Chemistry and Technology and Chemmotology, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky ave., 65, Moscow, 119991, Russia

E-mail: bpt@gubkin.ru\*, lebage1963@mail.ru, Kap\_28@mail.ru, agabekov\_s@mail.ru

*This work aims are analysis the influence of the structure of esters on their thermo-oxidative stability. Then we select the composition of additives to improve the oxidation properties of aviation turbine engines. As the main method we used the following study: Standard Test Method for Corrosiveness and Oxidation and Stability of hydraulic oils, aircraft turbine engine lubricants and other highly refined oils ASTM 4636-99. It has been found that the esters of dicarboxylic acids and aliphatic alcohols have a low thermal oxidative stability, which may result in frequent change in the oil lubrication system and washing with gasoline or jet fuel. Thus, compositions based on esters of dibasic acids and aliphatic alcohol are good plasticizers having abrasion resistance and frost resistance. Thought they have low pour points and high viscosity index. As a basis for aviation oil hindered esters are recommended, which have high thermal oxidative stability. In the industry esters obtained by etherification of the mixture of acids and a polyhydric alcohol are used. Esters are optimal on its viscosity-temperature properties which were obtained in the reaction of etherification of pentaerythrit and trimetilolpran alcohols, and mixtures of hexane, heptane, nonanoic, octanoic acids. Physico-chemical parameters of esters are improved with increasing in number of functional groups in the molecule. The reason for this is that the esters were obtained by the reaction of etherification of  $n\text{-C}_9$  acids with pentaerythritol alcohols which forms a sterically hindered ester. This structure has no hydrogen atom in the molecule in  $\beta$ -position, which prevents the formation of cyclic hydrocarbons. However, to get oils with high performance require it is necessary to add additives. Therefore, domestic and foreign literatures and requirements for oxidation stability were analyzed. Based on these data the main requirements were formulated for oil composition of aircraft gas turbine engines. As the results of the oxidative stability testing it were found that to obtain oil which satisfies to all modern requirements for thermal oxidative stability, it requires the use of complex of antioxidants of phenolic and amine types.*

**Key words:** esters, thermal stability, ASTM 4636-99, pentaerythritol alcohol, monobasic acid, dioctyl sebacate, thermostable dioctyl sebacate, gas turbine engines

### Для цитирования:

Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Попова К.А., Агабеков С.С. Исследование влияния структуры сложноэфирных основ на термоокислительную стабильность масел. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 73–79

### For citation:

Tonkonogov B.P., Bagdasarov L.N., Popova K.A., Agabekov S.S. Investigation of influence of ester structure on thermal-oxidative oils stability. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 73–79

Производство масел для газотурбинных двигателей на основе сложных эфиров связано с их развитием и совершенствованием. В газотурбинном двигателе (ГТД) температура в смазочной системе доходит до 250 °С (на выходе из подшипника турбины). В связи с этим стали возрастать требования к термоокислительной стабильности масла, уменьшению потерь масла при испарении и увеличению стойкости к нагрузкам. Первые композиции

сложноэфирных смазочных масел для ГТД на основе диэфиров и неопентилполиолов (пространственно-затрудненные сложные эфиры) получили распространение за рубежом в 1950-х годах [1].

Производство спиртов различного строения и молекулярной массы довольно распространено, и их количество с высокой вероятностью может удовлетворить требования промышленности

сложных эфиров. В качестве исходного сырья этерификации для получения сложных эфиров с заданными свойствами главным образом используются двухосновные карбоновые кислоты: глутаровая, адипиновая, метиладипиновая, азелаиновая, себациновая; из трехосновных кислот – трикарбаллиловая. Но источники получения большей части этих кислот ограничены [2].

Одним из эфиров на основе двухосновных карбоновых кислот и спирта является диоктилсебацинат, который получают этерификацией себациновой кислоты 2-этилгексанолом в присутствии катализатора.

В результате проведенных исследований физико-химических характеристик сложных эфиров этерификации одноатомных спиртов и двухосновных карбоновых кислот можно сделать вывод, что основным недостатком эфиров такого типа является их низкая стойкость к окислению. В частности, диоктилсебацинат – термостабильный не выдерживает окисления в течение 50 ч и начинает темнеть. Что касается показателей качества после окисления, то ни один из эфиров на основе одноатомного спирта и двухосновной карбоновой кислоты не удовлетворяет требованиям, необходимым для высококачественной основы при производстве масла для ГТД.

При оценке коррозионной стабильности пластины, используемые при окислении масел по методу ASTM 4636-99, потемнели, что свидетельствует о том, что стойкость к коррозии исследуемого эфира без присадок невысока. При взвешивании пластинок это подтвердилось. Смазочное масло для газотурбинного двигателя должно в условиях эксплуатации как можно дольше сохранять первоначальные характеристики. В частности, масла для ГТД должны быть устойчивыми к окислению при длительной работе, не образовывать в нем отложений, лака и других продуктов окисления, а также не вызывать коррозии металлов из-за повышения кислотности. Согласно практическим данным масло за один цикл в двигателе (считают от поступления к местам смазки до выхода к маслорадиатору) нагревается в среднем на 50-80 °С и выше [3]. В сверхзвуковых двигателях температура может достигать и превышать показатель в 250 °С, соответственно смазочное масло для таких двигателей должно выдерживать температуру до 300 °С.

Таким образом, сложные эфиры структуры, похожей на диоктилсебацинат термостабильный,

обладают низкой стойкостью к окислению, поэтому следующим этапом исследования было изучение сложных эфиров на основе многоатомного спирта и одноосновных карбоновых кислот. Такие эфиры называют пространственно-затрудненными. Они образуются в результате реакции этерификации, в которой участвуют линейные алифатические кислоты (с числом атомов углерода C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), а также неопентиловые спирты (триметилолэтан, триметилпропан, пентаэритрит, дипентаэритрит). Используют именно неопентиловый спирт, так как эфир, образующийся на его основе, не имеет в молекуле атома водорода в β-положении, не образует структуру с шестичленными циклами, при этом предотвращается термоокислительное разложение молекул. Следует отметить, что сложные эфиры многоатомных спиртов являются основным классом соединений для получения основы высококачественных масел для ГТД. Наиболее предпочтительными для получения сложных эфиров надлежащего качества являются пентаэритритовый, неопентилгликолевый, триметилпропановый, дипентаэритритовый спирты [4].

За рубежом выпускается широкий ассортимент эфиров на базе перечисленных неопентилполиолов. В процессе исследовательской работы изучены сложные эфиры на основе триметилпропанового спирта и смеси карбоновых кислот (Nycobase 7300 – образец № 2, Nycobase 8317 – образец № 3), а также сложные эфиры, полученные в результате реакции этерификации пентаэритритового спирта и смеси карбоновых кислот (ПЭТ-Б – образец № 1, Nycobase 5750 – образец № 4). В табл. 1 представлены результаты исследований сложных эфиров зарубежного и отечественного производства.

По результатам проведенных исследований и имеющимся литературным данным для изготовления и изучения свойств композиций с присадками в качестве базовой основы выбран образец № 1.

Согласно проанализированным литературным и экспериментальным данным, а также требованиям, предъявляемым к современным маслам для ГТД для обеспечения необходимой термоокислительной стабильности, использовались как традиционно применяемые, так и впервые предлагаемые присадки.

С использованием имеющихся на рынке присадок принято решение о приготовлении образцов масел, отвечающих требованиям, представленным в табл. 2.

Таблица 1

**Физико-химические параметры товарных сложных эфиров**  
**Table 1. Physical and chemical parameters of commercial esters**

№ п/п	Наименование показателя	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
1	Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость	Прозрачная однородная жидкость	Прозрачная однородная жидкость	Прозрачная светлая жидкость
2	Кислотное число, мг КОН/г	0,01	0,01	0,01	0,02
3	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с:				
	- при 100 °С	5,1	3,4	4,8	4,03
	- при 40 °С	24,5	13,7	17,7	24,6
	- при -40 °С	6801	2181	3066	7042
4	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	987	959	948	987
5	Индекс вязкости	141	125	136	142
6	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	260	228	250	262
7	Температура застывания, °С	- 60	- 60	- 60	- 60
8	Массовая доля механических примесей, %	отсутствие			
9	Массовая доля воды	отсутствие			
10	Трибологические характеристики, определяемые на четырехшариковой машине трения при температуре окружающей среды:				
	а) критическая нагрузка Р <sub>к</sub> , кгс;	56	60	56	53
	б) показатель износа D <sub>и</sub> при нагрузке 196 Н, мм	0,71	0,69	0,67	0,73
11	Термоокислительная стабильность при 230 °С в течение 50 ч:				
	а) массовая доля осадка, нерастворимого в изооктане, %	0,06	0,12	0,09	0,05
	б) кислотное число, мг КОН на 1 г масла	17,7	21,5	17,5	16,4
	в) вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с:				
	- при 100 °С	7,6	4,6	5,9	8,1
	- при -40 °С	18000	7525	15800	18747
	г) весовой показатель коррозии при испытании на пластинках	отсутствие			

Примечание: Образец № 1 - сложный эфир пентаэритритового спирта и смеси синтетических кислот C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (ПЭТ); образец № 2 - сложный эфир триметилпропанового спирта и фракции синтетических кислот C<sub>7</sub>; образец № 3 - сложный эфир триметилпропанового спирта и гептановой кислоты; образец № 4 - сложный эфир пентаэритритового спирта и смеси синтетических кислот C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>

Note: sample N 1 - the ester of pentaerythritol alcohol and a mixture of synthetic acids C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (PET); sample N 2 - ester of trimethylpropane alcohol and C<sub>7</sub> synthetic acid fraction; sample N 3 - ester of trimethylpropane alcohol and heptanoic acid; sample N 4 - ester of pentaerythritol alcohol and a mixture of synthetic acids C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>

Таблица 2

**Требования к маслу на основе сложных эфиров**  
**Table 2. Requirements for an oil based on esters**

№ п/п	Наименование показателей	Норма	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с:		ГОСТ 33
	при 100 °С	не менее 4,8	
	при -40 °С	не более 12200	
2	Температура застывания, °С	не выше -59	ГОСТ 20287
3	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	не ниже 245	ГОСТ 4333
4	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	не более 0,5	ГОСТ 5985 ГОСТ 11362

	Термоокислительная стабильность при 200 °С в течение 50 ч:		
5	а) массовая доля осадка, нерастворимого в изооктане, %	не более 0,1	ASTM 4636
	б) кислотное число, мг КОН на 1 г масла	не более 2,0	
	в) вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с: - при 100°С - при -40°С	не более 6,5 не более 20000	
	г) весовой показатель коррозии при испытании на пластинках	Отсутствие	
6	Трибологические характеристики, определяемые на четырехшариковой машине трения при температуре окружающей среды: - критическая нагрузка P <sub>к</sub> , Н	не менее 89	ГОСТ 9490
	- показатель износа D <sub>и</sub> при осевой нагрузке 196 Н, мм	не более 0,5	
7	Коксуемость, %	не более 0,45	ГОСТ 19932
8	Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	990-997	ГОСТ 3900

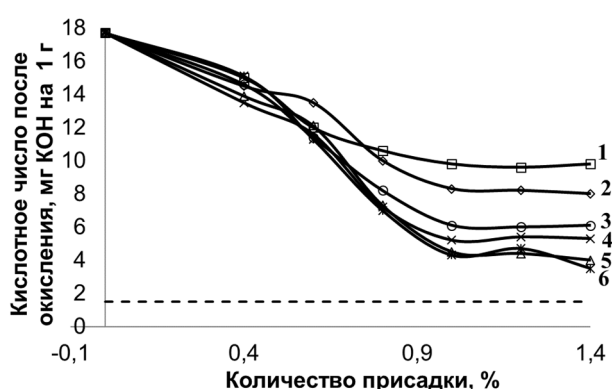


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости масла после окисления от вида и содержания антиокислительной присадки 1 – 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол; 2 – фенил- $\alpha$ -нафтиламин; 3 – алкилированный фенил- $\alpha$ -нафтиламин; 4 – фенольная присадка со сложноэфирной группой; 5 – диалкилдифениламин; 6 – диалкилфенольная присадка со сложноэфирной группой  
Fig. 1. The dependence of the oil viscosity after oxidation on a kind and the content of the antioxidant additive 2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-phenol; 2-phenyl- $\alpha$ -naphthylamine; 3-alkylated phenyl- $\alpha$ -naphthylamine; 4-phenolic additive with an ester group; 5-dialkylbiphenylamine; 6-dialkylphenol additive with ester group

Для повышения термоокислительной стабильности при приготовлении образцов использовались антиокислители аминного и фенольного типов различного строения: фенил- $\alpha$ -нафтиламин, 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол, диалкилдифениламин, фенольная присадка со сложноэфирной группой, алкилированный фенил- $\alpha$ -нафтиламин [5]. Приготовление образцов проводилось на лабораторной установке, состоящей из: круглодонной трехгорлой колбы емкостью 1000 мл, колбонагревателя с автоматической регулировкой температуры и термопарой, перемешивающим устройством с пропеллерной мешалкой и электроприводом с электронным регулированием частоты вращения вала. Дозировка компонентов осуществля-

лась весовым способом с точностью до 0,01 г. Перемешивание осуществлялось при температуре 65±5 °С. Частота вращения вала мешалки составляла 300-500 об./мин.

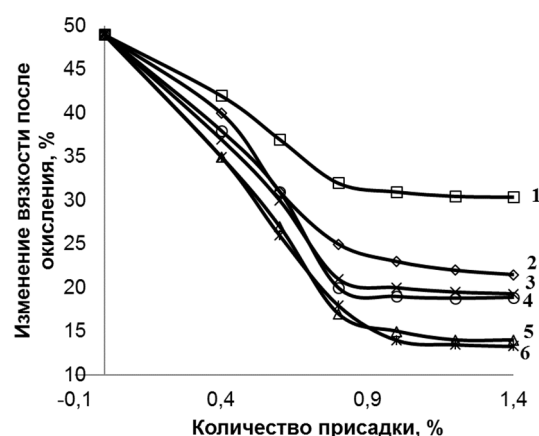


Рис. 2. Зависимость кислотного числа масла после окисления от вида и содержания антиокислительной присадки 1 – 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол; 2 – фенил- $\alpha$ -нафтиламин; 3 – фенольная присадка со сложноэфирной группой; 4 – алкилированный фенил- $\alpha$ -нафтиламин; 5 – диалкилдифениламин; 6 – диалкилфенольная присадка со сложноэфирной группой  
Fig. 2. The dependence of the acid number of the oil after oxidation on a kind and content of the antioxidant additive 1 – 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol; 2-phenyl- $\alpha$ -naphthylamine; 3-phenol additive with an ester group; 4-alkylated phenyl- $\alpha$ -naphthylamine; 5-dialkyl biphenylamine; 6-dialkylphenol additive with an ester group

При подборе оптимального пакета антиокислительных присадок были изготовлены образцы на основе сложных эфиров с содержанием упомянутых ранее ингибиторов окисления в количествах, рекомендованных производителями данных присадок. Полученные образцы проанализированы согласно требованиям, в частности исследована термоокислительная стабильность при 230 °С в присутствии кислорода воздуха в течение 50 ч с

определением показателей после окисления. Графики зависимостей величины изменения кинематической вязкости при 100 °С, а также кислотного числа масла после окисления от содержания антиокислительной присадки представлены на рис. 1-2.

Анализ данных, представленных на рис. 1, 2, позволяет сделать следующие выводы:

- самым эффективным ингибитором окисления в составе масел являются фенольные присадки: диалкилфенольная со сложноэфирной группой и диалкилдифениламин;

- целесообразным является исследование присадок, содержащих в основе алкилированные амины в концентрации  $0,5 \pm 0,1\%$  масс., в том числе с целью изучения синергизма. При дальнейшем увеличении концентрации достаточно значимого эффекта не наблюдается;

- присадки алкилированный фенил- $\alpha$ -нафтиламин и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол обладают значительно меньшим эффектом действия в сравнении с другими присадками при использовании одних и тех же условий окисления, при этом их приемлемая концентрация находится в пределах 0,6-1,0% масс.;

- добавка присадки фенольного типа по своему ингибирующему действию превосходит присадку аналогичного типа 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол при прочих равных условиях;

- приемлемая концентрация всех присадок находится в диапазоне от 0,6 % до 1% масс.

Однако использование одного антиокислителя не позволяет достичь уровня термоокислительной стабильности, необходимого для получения высококачественного масла для ГТД. Таким образом, для получения масла на основе сложных эфиров требуемого уровня термоокислительной стабильности, необходим подбор комбинации ингибиторов окисления различного типа и строения, обладающей эффективностью, значительно превосходящей отдельные антиокислители.

Для определения приемлемой композиции антиокислительных присадок были приготовлены лабораторные образцы, составы которых представлены в табл. 3.

Приготовленные образцы проанализированы согласно требованиям, в частности, была исследована термоокислительная стабильность при 230 °С в присутствии кислорода воздуха в течение 50 ч с определением показателей после окисления. Величина изменения кинематической вязкости, а также кислотное число после окисления в зависимости от комбинации антиокислительных присадок для каждого образца представлены на рис. 3-4.

Таблица 3

Компонентный состав лабораторных образцов  
Table 3. Component composition of laboratory samples

№	Наименование	Содержание, % масс.			
		Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
1	Эфир пентаэритритового спирта и одноосновной карбоновой кислоты	До 100 %			
2	Диалкилфенольная присадка со сложноэфирной группой	-	0,6	-	0,6
3	Диалкилдифениламин	-	0,6	0,6	-
4	Фенольная присадка со сложноэфирной группой	0,6	-	-	0,6
5	Фенил- $\alpha$ -нафтиламин	0,6	-	0,6	-

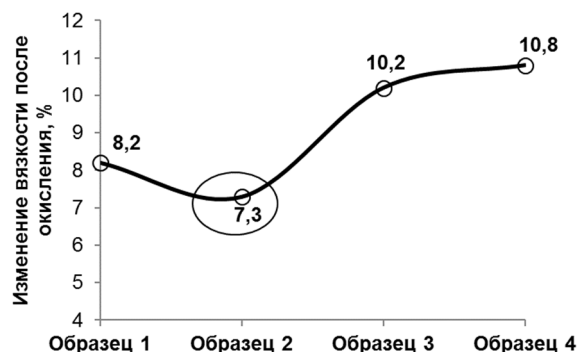


Рис. 3. Зависимость изменения вязкости масла после окисления от комбинации антиокислительных присадок  
Fig. 3. The dependence of the oil viscosity change after oxidation on a combination of antioxidant additives

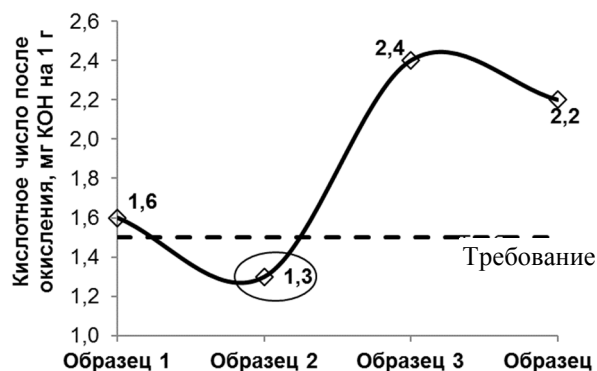


Рис. 4. Зависимость кислотного числа масла после окисления от комбинации антиокислительных присадок  
Fig. 4. The dependence of the oil acid number after oxidation on a combination of antioxidant additives

Анализ данных, представленных на рис. 3 и 4, позволяет сделать следующие выводы:

- определено наличие синергетического эффекта от совместного использования антиокислителей аминного (диалкилдифениламин) и фенольного (сложный эфир диалкилфенола) типов, которые обеспечивают необходимый уровень термоокислительной стабильности сложных эфиров (образец № 1 и образец № 2);

- сравнительно с другими образцами, лучшей окислительной стабильностью отличается образец, где используется смесь антиокислителей: диалкилдифениламина и диалкилфенольной присадки со сложноэфирной группой;

- при измерении и сравнении величин показателей кинематической вязкости, а также кислотного числа до и после окисления, образцы, которые содержат смесь антиоксидантов фенольного и аминного типов, превосходят образцы, где использована смесь антиокислителей аминного типа с различным строением.

Таким образом, для получения масла для газотурбинных двигателей, удовлетворяющего всем современным требованиям по термоокислительной стабильности, необходимо использование комплекса антиокислителей аминного и фенольного типа. Лучшими свойствами по термоокислительной стабильности обладает образец с использованием смеси антиокислительных присадок диалкилдифениламин и диалкилфенольная присадка со сложноэфирной группой в оптимальных концентрациях (по 0,6 % масс.).

*Данная работа подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», задание № 10.7510.2017/ВУ.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф. Горюче-смазочные материалы для авиационных двигателей. Казань: Изд-во Казанск. ун-та. 2002. 399 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. Учебное пособие. Т. 2. М: Бином. Лаборатория знаний. 2016. 520 с.
3. Яновский Л.С. Инженерные основы авиационной химмотологии. Казань.: изд. Казан. ун-та. 2005. 714 с.
4. Schlosberg R.H., Chu J.W., Knudsen G.A., Suci E.N., Aldrich H.S. High stability esters for synthetic lubricant applications. Lubrication Engineering. 2001. P. 21–26.
5. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. М.: Профессия. 2013. 928 с.

#### REFERENCES

1. Ianovskiy L.S., Dubrovkin N.F. Fuels and lubricants for aircraft engines. Kazan: Izdat. Kazan university. 2002. 399 p. (in Russian).
2. Traven' V.F. Organic chemistry. Tutorial. V. 2. M.: Binom. Laboratoriya znaniy. 2016. 520 p. (in Russian).
3. Ianovskiy L.S. Engineering fundamentals of aviation chemmotology. Kazan: Kazan University. 2005. 714 p. (in Russian).
4. Schlosberg R.H., Chu J.W., Knudsen G.A., Suci E.N., Aldrich H.S. High stability esters for synthetic lubricant applications. Lubrication Engineering. 2001. P. 21–26.
5. Rudnick L.R. Lubricant Additives: Chemistry and Applications. M.: Professiya. 2013. 928 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 19.04.2017  
Принята к опубликованию 27.09.2017*

*Received 19.04.2017  
Accepted 27.09.2017*