

М. А. Долгушева, М. Ф. Галиев, Е. Н. Черезова, Р.М. Ахмадуллин, Л. В. Верижников

**АНТИОКСИДТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
БИС(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ)ФОСФИТА
ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Ключевые слова: вазелиновое масло, жидкие углеводороды, минеральное масло, стабилизатор, антиоксидант, бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит.

В последние десятилетия большое внимание уделяется синтезу и исследованию эффективности стабилизирующего действия полифункциональных антиоксидантов. Такие стабилизаторы способны проявлять внутримолекулярный синергизм антиоксидительного действия. Цель работы состояла в изучении эффективности ингибирования процесса термоокисления жидких углеводородов полифункциональным антиоксидантом бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфитом.

Испытания проводили на примере термоокисления вазелинового масла и индустриального масла И-40А. Эффективность антиоксидантов в условиях термоокисления вазелинового масла оценивали методом ИК-спектроскопии по накоплению карбонильных групп при температуре 180 °С. Наблюдали за полосой поглощения при 1720 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям группы С=О. Степень окисления масла при заданном времени оценивали отношением оптических плотностей полос 1720 и 1470 см⁻¹. Полоса 1470 см⁻¹, относящаяся к метиленовым >СН₂ и метильным -СН₃ группам служила в качестве «внутреннего стандарта». Установлено, что антиоксидант бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит обладает антиоксидительной активностью, превышающей действие промышленных антиоксидантов пентаэритритолтетраakis(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил)пропионата (Ирганокс 1010), трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (Иргафос 168), а также смеси Ирганокса 1010 и Иргафосом 168. Обнаружено, что с увеличением массовой доли антиоксиданта бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита от 0,05% мас. до 0,5% мас. продолжительность ингибирования окисления вазелинового масла увеличивается линейно.

Окисление минерального масла И-40А проводили в присутствии катализатора окисления – медной пластинки с надетой на нее стальной спиралью. Окисление осуществляли при 170 °С в течение 5 ч. Эффективность антиоксидительного действия добавок в условиях окисления минерального масла И-40А оценивали по количеству образовавшихся при термоокислении летучих низкомолекулярных кислот, кислотному числу окисленного масла и количеству образовавшегося нерастворимого осадка С_{ос}. Полученные данные показали, что бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит обладает антиоксидительной активностью, превышающей активность Ирганокса 1010.

M. A. Dolgusheva, E. N. Cherezova, M. F. Galiev, R. M Ahmadullin, L. V. Verizhnikov

**THE ANTI-OXIDATIVE EFFICIENCY OF
BIS (3,5-DI-TRET-BUTIL-4-HYDROXYPHENYL) PROPYL) OF PHOSPHITE
AT THERMAL OXIDATION OF LIQUID HYDROCARBONS**

Keywords: vaselin oil, liquid hydrocarbons, mineral oils, stabilizer, antioxidant, bis(3,5-di-tret-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)phosphite.

In recent decades, much attention has been paid to the synthesis and study of the effectiveness of the stabilizing effect of polyfunctional antioxidants. Such stabilizers are capable of exhibiting intramolecular synergism of antioxidant action. The aim of the work was to study the efficiency of inhibition of the process of thermal oxidation of liquid hydrocarbons by the multifunctional antioxidant bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl) phosphite ..

The tests were carried out on the example of thermal oxidation of vaselin oil and I-40A industrial oil. The effectiveness of antioxidants under the conditions of thermal oxidation of vaselin oil was evaluated by IR spectroscopy using the accumulation of carbonyl groups at a temperature of 180 ° C. An absorption band was observed at 1720 cm⁻¹, corresponding to stretching vibrations of the C = O group. The oxidation state of the oil at a given time was estimated by the ratio of the optical densities of the bands of 1720 and 1470 cm⁻¹. The band at 1470 cm⁻¹, relating to methylene > CH₂ and methyl — CH₃ groups, served as the “internal standard”. It has been

established that the antioxidant bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl phosphite has antioxidant activity exceeding the action of industrial antioxidants pentaerythritol tetrakis (3- (3,5-di-tert-butyl -4-hydroxy-phenyl) propionate (Irganox 1010), tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (Irgafos 168), as well as a mixture of Irganox 1010 and Irgafos 168. It was found that with an increase in the mass fraction of the antioxidant bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl phosphite from 0.05% wt. up to 0.5% wt. the duration of the inhibition of the oxidation of vaselin oil increases linearly.

The oxidation of I-40A mineral oil was carried out in the presence of an oxidation catalyst - a copper plate with a steel spiral on it. The oxidation was carried out at 170 °C for 5 h. The antioxidant effect of the additives under the conditions of the oxidation of I-40A mineral oil was evaluated by the number of volatile low molecular weight acids formed during thermal oxidation, the acid number of the oxidized oil, and the amount of insoluble COS precipitate formed. The data obtained showed that bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propyl phosphite has antioxidant activity exceeding the activity of Irganox 1010

Введение

При эксплуатации промышленные и смазочные масла, представляющие собой олигомерные углеводороды, теряют первоначальные свойства под влиянием физических и химических воздействий. Эти изменения происходят, в основном, под действием кислорода и повышенных температур. Термоокисление углеводородов протекает по радикальному цепному механизму [1-4]. Для его замедления часто используют замещенные фенолы (они обрывают цепи окисления по реакции с пероксидными радикалами) и ароматические фосфиты (фосфиты безрадикально разрушают гидропероксиды) или их смеси [1-4]. Использование смеси фосфита и замещенного фенола связано с тем, что обнаружено большое число синергетических стабилизирующих смесей такого состава. В настоящее время исследователи уделяют большое внимание синтезу полифункциональных антиоксидантов (АО), которые содержат пространственно-затрудненный фенольный фрагмент и атомы трехвалентного фосфора, так как такие АО проявляют сверхаддитивную АО способность [5-9]. В работе [10] описан синтез полифункционального АО такого типа – бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита.

Цель исследования состояла в оценке эффективности ингибирования процессов термоокисления жидких углеводородов новым полифункциональным антиоксидантом бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфитом.

Экспериментальная часть

В качестве окисляемых сред в работе использовали вазелиновое масло (парафин жидкий) (ГОСТ 3164-78) и минеральное промышленное масло И-40А (ГОСТ 20799-88).

В качестве антиоксидантов сравнения применяли промышленные антиоксиданты Ирганокс 1010 (пентаэритритол-тетраakis(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил)пропионат) [CAS No. 6683-19-8], Иргифос 168 (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит) [CAS No. 31570-04-4], а также опытный антиоксидант бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил)пропил)фосфит (ФФАО (I)) [10].

Термоокисление вазелинового и минерального масел в присутствии АО проводили с использованием прибора ВТИ в соответствии с ГОСТ 981-75 при скорости подачи кислорода 120 мл/мин. Относительная погрешность измерения

вычислена по формуле $\eta_x = (\Delta x/x) * 100\%$ (здесь Δx – абсолютная погрешность; x – действительное значение физической величины) [11], составляет 3%.

ИК-спектры снимали на приборе «Tensor-27» фирмы «Bruker» (спектральное разрешение – 1 см⁻¹, число сканов – 32).

Кислотное число окисляемого масла ($K_{КЧ}$) в мг КОН на 1 г масла вычисляли по формуле [12]:

$K_{КЧ} = (V * T * n) / 25$ (V – объем спиртового раствора, гидроокиси калия, израсходованный на титрование; T – объем спиртового раствора гидроокиси калия; n – отношение объема всего бензинового фильтра к объему, взятому для титрования; 25 – масса окисленного масла).

Содержание нерастворимого осадка ($C_{ос}$) определяли по формуле [12]: $C_{ос} = (m_1 * 100) / m$ (m_1 – масса окисленного масла; m – масса осадка).

Содержание летучих низкомолекулярных кислот ($K_{ЛНК}$) в мг КОН на 1 г масла вычисляли по формуле (ГОСТ 981-75–1976): $K_{ЛНК} = ((V_2 - V_1/4) * T) / 30$ (V_1 – объем раствора гидроокиси калия, пошедший на титрование дистиллированной воды; V_2 – объем раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование испытуемого раствора; 4 – отношение 120 см³ к 30 см³; T – титр раствора гидроокиси калия; 30 – масса испытуемого масла, взятая на окисление).

Результаты и их обсуждения

Эффективность действия антиоксидантов при окислении вазелинового масла оценивали методом ИК-спектроскопии по накоплению карбонильных групп >C=O в области 1720 см⁻¹. В качестве «внутреннего стандарта» использовали полосу 1470 см⁻¹, относящуюся к метиленовым >CH₂ и метильным -CH₃ группам. Степень окисления масла оценивали по отношению оптических плотностей (D_1/D_2) полос 1720 (D_1) см⁻¹ и 1470 (D_2) см⁻¹. Спектры снимали через каждые 2 часа на протяжении 8 часов. Результаты эксперимента представлены на рис. 1-3.

Как следует из экспериментальных данных, Иргифос 168 не обеспечивает эффективного ингибирования окисления вазелинового масла при исследованных концентрациях. Опытный стабилизатор ФФАО (I) по эффективности действия превосходит промышленный фенольный АО Ирганокс 1010, обеспечивая более длительный индукционный период до начала окисления вазелинового масла (таблица 1). Эксперимент показал наличие синергетического антиокислительного эффекта при использовании смеси Ирганокса 1010 с Иргифосом 168 [13]. Однако

его значение оценивается как более низкое в сравнении с внутримолекулярным синергетическим эффектом АО действия полифункционального фенол-фосфитного стабилизатора ФФАО (I).

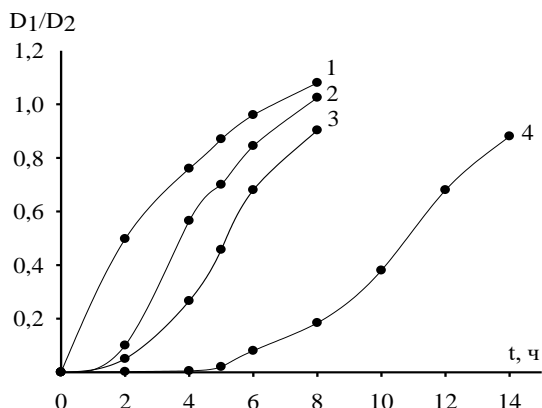


Рисунок 1 – Относительное изменение оптических плотностей полос поглощения 1720 (D_1) и 1470 (D_2) см^{-1} в ИК-спектрах вазелинового масла при термоокислении (Температура – 180 °С. Скорость подачи кислорода – 120 мл/мин.). Содержание антиоксиданта ФФАО (I) (% мас.): 1 - без АО, 2 - 0.05, 3 - 0.25, 4 - 0.5

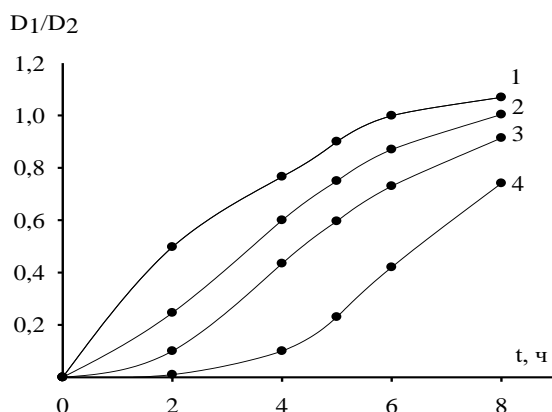


Рисунок 2 – Относительное изменение оптических плотностей полос поглощения 1720 (D_1) и 1470 (D_2) см^{-1} в ИК-спектрах вазелинового масла при термоокислении (Температура – 180 °С. Скорость подачи кислорода – 120 мл/мин.). Содержание антиоксиданта Ирганокс 1010 (% мас.): 1 - без АО, 2 - 0.05, 3 - 0.25, 4 - 0.5

Окисление минерального масла И-40А проводили в присутствии катализатора окисления – медной пластинки с надетой на нее стальной спиралью. Окисление осуществляли при 170 °С в течение 5 ч. Содержание антиокислительных добавок в минеральном масле составляло 0,25% мас.

Эффективность АО действия стабилизаторов оценивали по количеству образовавшихся при термоокислении масла летучих низкомолекулярных кислот $K_{ЛНК}$, кислотному числу окисленного масла $K_{КЧ}$ и количеству образовавшегося нерастворимого осадка $C_{ос}$.

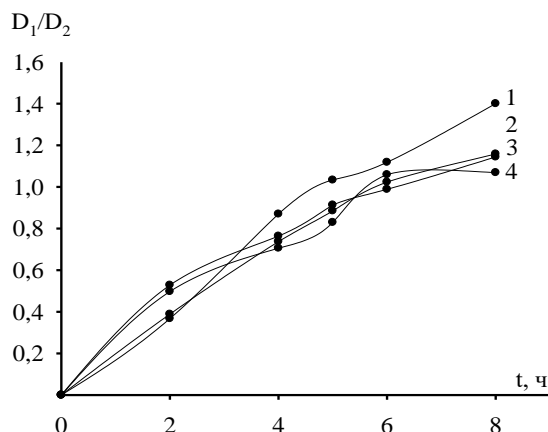


Рисунок 3 – Относительное изменение оптических плотностей полос поглощения 1720 (D_1) и 1470 (D_2) см^{-1} в ИК-спектрах вазелинового масла при термоокислении (Температура – 180 °С. Скорость подачи кислорода – 120 мл/мин.). Содержание антиоксиданта Иргифос 168 (% мас.): 1 - без АО, 2 - 0.05, 3 - 0.25, 4 - 0.5

Таблица 1 – Влияние концентрации антиоксиданта на время до начала термоокисления ($\tau_{ок}$) вазелинового масла (температура окисления 180 °С)

С, % масс	0	0,25	0,5
Антиоксидант	$\tau_{ок}$, час		
Ирганокс 1010	0,1	2,1	5
Иргифос 168	0,1	0,1	0,2
ФФАО (I)	0,1	5,0	8,0
Ирганокс 1010+ Иргифос 168 (1:1)	0,1	3,0	7,0

Таблица 2 – Содержание летучих низкомолекулярных кислот ($K_{ЛНК}$), кислотное число ($K_{КЧ}$) и содержание нерастворимого осадка ($C_{ос}$) в образцах окисленного масла И-40А в присутствии антиоксидантов

Антиоксидант	$K_{ЛНК} 10^{-3}$, мг	$K_{КЧ}$, мг	$C_{ос}$, г
ФФАО (I)	1,44	0,26	0,02
Ирганокс 1010	14,01	1,25	0,21
Ирганокс 1010: Иргифос 168 (1:1)	18,7	1,23	0,85

Как видно из полученных данных, ФФАО (I) обладает антиокислительной активностью, превышающей активность Ирганокса 1010. ФФАО (I) позволяет снизить количество летучих низкомолекулярных кислот $K_{ЛНК}$, на 60%, кислотное число окисленного масла $K_{КЧ}$ – на 30%, количество образовавшегося нерастворимого осадка $C_{ос}$ – на порядок (таблица 2).

Выводы

Установлено, что бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит обладает высокой антиокислительной активностью при окислении углеводородов, что отражается в увеличении продолжительности индукционного периода до начала термоокисления смазочных и промышленных масел, снижении количества образовавшихся карбонильных, карбоксильных соединений и нерастворимого осадка в промышленном масле в условиях его катализируемого термоокисления.

Выявлено, что по антиокислительному действию бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит превосходит высокоэффективный промышленный антиоксидант Ирганокс 1010, что связано с проявлением внутимолекулярного синергетического антиокислительного эффекта.

Литература

1. Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер, Добавки к полимерам. Профессия, Санкт-Петербург, 2010. 1144 с.
2. Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Е.Н. Черезова, Г.Н. Нугуманова. Фосфорорганические антиоксиданты и

цветостабилизаторы полимеров. Издательство КНИТУ, Казань, 2010. 296 с.

3. Е.Т. Денисов, И. Ковалев. Окисление и стабилизация реактивных топлив. Химия, Москва. 1983. 272с.

4. Е.Н. Черезова, Д.П. Шальминова, Н.В. Напалкова, О.В. Софронова *Вестник Казанского технологического университета*. **11**, 59-63 (2011).

5. А.М. Кулиев Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград. Химия, 1985. 312с.

6. Г.А. Кутырев, Э.Р. Гаязова, Е.Н. Черезова, М.П. Кутырева, А.Р. Гатаулина. *Вестник Казанского технологического университета*. **18**, 7, 30-33 (2015).

7. К.А. Андрианов, Л.М. Хананашивили. Технология элементарорганических мономеров и полимеров. Москва. Химия, 1973. 400 с.

8. Пат. РФ 2011102929 (2009).

9. Пат. РФ 2678593 (2017).

10. Пат. РФ 2665039 (2018).

11. Назаров Н. Г. Метрология. Основные понятия и математические модели. Высшая школа, 2002 — 348 с.

12. ГОСТ 981-75–1976. Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления. – Введ. с 01.07.1976 – М.: Стандартинформ, 2001. 6с.

13. И.Г. Фукс, Добавки к пластическим массам, М.: Химия, 1982, 248с.

© **М. А. Долгушева** – магистрант кафедры технологии синтетического каучука КНИТУ, dolgusheva_2017@mail.ru; **М. Ф. Галиев** – аспирант кафедры технологии синтетического каучука; galievmf@gmail.com; **Е. Н. Черезова** – д-р хим. наук проф. кафедры технологии синтетического каучука КНИТУ, cherezova59@mail.ru; **Р. М. Ахмадуллин** – канд. техн. наук, главный инженер НТЦ «AhmadullinS – Наука и Технологии», ahmadullins@gmail.com; **Л. В. Верижников** - канд.хим. наук, ведущий инженер НТЦ «AhmadullinS – Наука и Технологии», ahmadullins@gmail.com

© **M. A. Dolgusheva** – master degree student of the technology synthetic rubber department of the Kazan National International Technological University, dolgusheva_2017@mail.ru, **M. F. Galiev** - degree student of the technology synthetic rubber department of the Kazan National International Technological University, galievmf@gmail.com; **E. N. Cherezova** – doctor in chemistry, professor of the technology synthetic rubber department of the Kazan National International Technological University, cherezova59@mail.ru, **R. M. Ahmadullin** – candidate of chemical sciences. Chief Engineer of the Scientific and Technical Center «AhmadullinS - Science and Technology», ahmadullins@gmail.com; **L. V. Verizhnikov** - candidate of chemical sciences. Chief Engineer of the Scientific and Technical Center «AhmadullinS - Science and Technology», ahmadullins@gmail.com