

Э.Р. Менумеров, Ч.Ф. Якубов, канд. техн. наук,
И.Э. Аметов, канд. хим. наук, Симферополь, Украина

ПОВЫШЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ СОТС РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРИРОДЫ ПРИСАДКАМИ ИЗ АНТИОКСИДАНТОВ

The opportunity of increase of oxidizing stability of vegetable oils is considered with the help anti-oxidants. The choice optimum anti-oxidant for metalworking fluids is made on the basis of vegetable oils. In research was used anti-oxidant alpha-tocopherol. Also practically is proved necessary and sufficient quantity anti-oxidant in sunflower oil, as basic oil for metalworking fluids.

Наряду с интенсификацией современных производственных процессов возрастают и требования экологической безопасности. Так, традиционно используемые при металлообработке СОТС на основе минеральных масел являются одними из основных загрязнителей окружающей среды и влекут за собой финансовые затраты предприятий, связанные с утилизацией, хранением, транспортировкой и т.д. Это обстоятельство формирует поиск новых решений в области механической обработки материалов с применением СОТС. Одним из таковых представляется возможность использования в качестве СОТС масел растительного происхождения, которые по своей природе являются безвредными для окружающей среды и человеческого организма, а также имеют более высокие трибологические характеристики, чем минеральные масла [1,2,3].

Тем не менее, в процессе эксплуатации растительных масел в качестве СОТС выявляется ряд недостатков, одним из которых является их низкая окислительная стойкость. С одной стороны, при повышенных температурах трибологические характеристики растительных масел значительно ухудшаются, что обусловлено процессами термоокислительной деструкции [1]. С другой, СОТС на основе растительных масел попадая на узлы станка, инструмент, деталь, стружку и т.д. с течением времени высыхают и требуют проведения специальных мероприятий по очистке загрязненных поверхностей.

Существует ряд решений данной проблемы. Одним из таковых является возможность получения стойких к окислению растительных масел путем изменения их состава, на основе генной инженерии [4]. В этом случае состав масел изменяется в сторону увеличения количества насыщенных кислот и снижения количества ненасыщенных, где последние интенсифицируют процессы их полимеризации. Во втором повышении окислительной стойкости растительных масел достигается путем добавления различных присадок, таких как глицерин или антиоксиданты [3,5].

Предлагаемые методы генной инженерии слишком дороги и изменение состава масел приводит к изменению их трибологических свойств. Добавление глицерина к маслам требуется в больших количествах (до 15%), что приводит к повышению их стоимости и ухудшению их трибологических свойств (уменьшается содержание ПАВ в виде триглицеридов). В этом плане присадки на основе антиоксидантов представляются оптимальным решением проблемы окислительной стойкости. Однако большинство предлагаемых антиоксидантов являются токсичными.

В данной работе исследуется возможность использования в качестве антиоксидантной присадки к СОТС на основе растительных масел витамина Е (α -токоферола), как наиболее безопасного и не уступающего по своим антиокислительным свойствам дорогим синтетическим антиоксидантам. Также предложен метод выбора оптимального содержания антиоксиданта в растительном масле.

Процесс термоокислительной деструкции для различных растительных масел протекает по-разному. В зависимости от вида масла термоокислительная деструкция может проявляться в виде полимеризации (высыхания масла с образованием пленки) или разложения масла на составные компоненты. Причиной термоокислительной деструкции является взаимодействие растительных масел с кислородом воздуха.

Так, растительные масла по отношению к действию кислорода воздуха разделяются на высыхающие, полувсыхающие и невымсыхающие.

К высыхающим растительным маслам относятся: льняное, маковое, ореховое, конопляное, подсолнечное, соевое, древесное (тунговое) и др. К полувсыхающим относятся: хлопковое, маисовое, рапсовое, масло липового дерева и др. К невымсыхающим - миндальное, касторовое, оливковое, кокосовое, пальмовое, фисташковое и многие другие.

В высыхающих растительных маслах происходит полимеризация с образованием нерастворимой пленки. Полувсыхающие растительные масла также полимеризуются, но с меньшей скоростью. Невымсыхающие масла не реагируют с кислородом при обычной температуре, однако при нагревании разлагаются на глицерин и свободные жирные кислоты, которые в дальнейшем разлагаются на низкомолекулярные кислоты и альдегиды [6].

Процесс полимеризации растительных масел заключается в соединении молекул остатков жирных кислот, входящих в состав растительных масел, друг с другом при помощи ковалентных связей с образованием новых веществ (полимера), молекулярная масса которого значительно больше, чем у исходных. Полимеризация характерна, главным образом, для соединений с кратными (двойными или тройными связями) [7]. Ненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав высыхающих и полувсыхающих растительных масел, имеют кратные связи.

Однако способность масел к полимеризации зависит не только от количества двойных связей, но и от их расположения. Механизм и скорость окислительной полимеризации (на которые в свою очередь влияют температура и наличие катализатора) будут зависеть от сопряженности или изолированности систем двойных связей друг от друга. Катализаторами могут выступать ионы молекулы кислорода и кислород, находящийся в оксидах металлов, с которым контактирует масло, а также сами ионы металлов.

Для процесса полимеризации характерно соединение двух молекул либо через углерод – углеродную связь С–С, либо через кислород с образованием простой эфирной R–O–R или перекисной R–O–O–R группы. Наличие в молекулах масла нескольких двойных связей, ведет к объединению большего количества молекул. Схема поясняет

образование полимеров с пространственной структурой, что сопровождается загустеванием, переходящим в затвердевание (рис. 1).

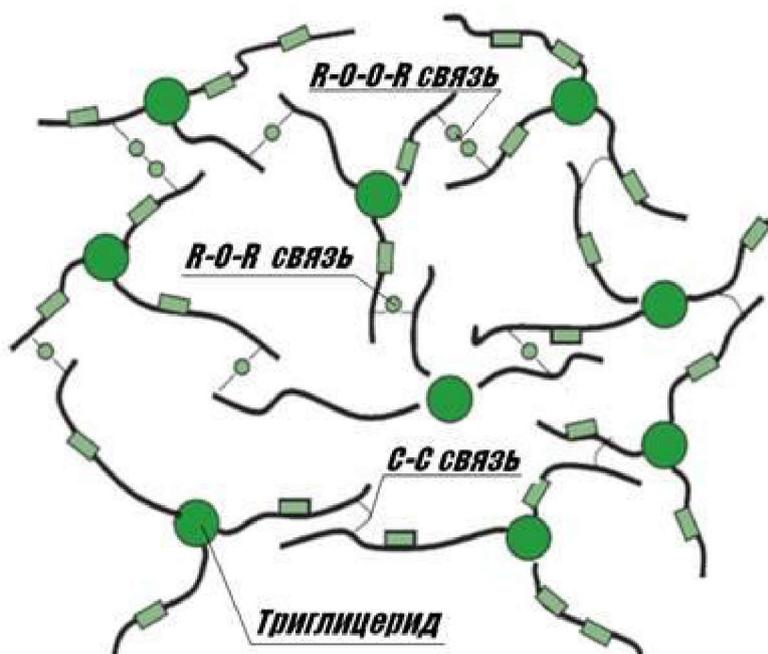


Рис.1. Схема пространственной структуры, образующейся при окислительной полимеризации высыхающего растительного масла [8]

Из представленной схемы видно, что в результате раскрытия двойных связей кислородом множество молекул триглицеридов соединяясь друг с другом образуют одну макромолекулу [8].

Таким образом, эффективность использования растительных масел при повышенных температурах снижается из-за пленкообразующих процессов происходящих под влиянием кислорода воздуха.

На сегодняшний день наиболее оптимальным способом предотвращения окислительной деструкции при высоких температурах является введение в составы растительных масел антиокислительных присадок (антиоксидантов) [3,9].

Антиоксиданты (АО) – природные или синтетические вещества, замедляющие или предотвращающие окисление органических соединений. Это ингибиторы окисления, предотвращающие химическую реакцию масла с кислородом в условиях высоких температур и перемешивания. Ингибиторы такого типа либо связывают свободные радикалы, в частности ионы молекулы кислорода или атома металла, либо взаимодействуют с пероксидами, замедляя процесс роста вязкости масла вследствие его окисления [10].

Механизм действия АО обеспечивается обрывом реакционных цепей. Так, взаимодействие молекул АО с активными радикалами приводит к образованию устойчивых радикалов. Уже незначительное количество (0,01—0,001 %) АО снижает скорость окисления, при этом продукты окисления не обнаруживаются.

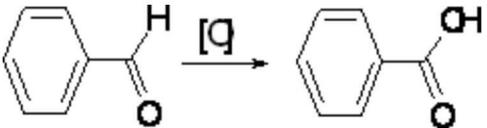
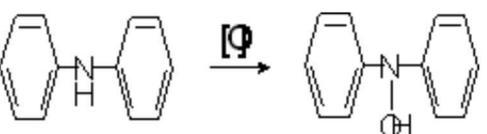
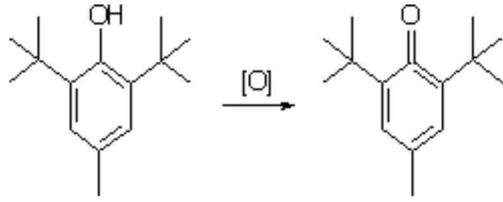
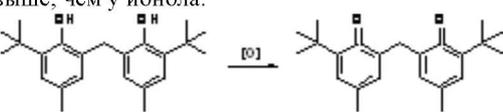
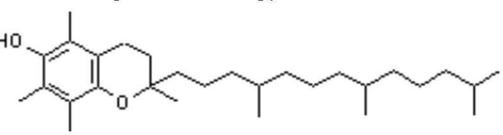
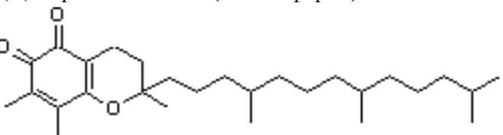
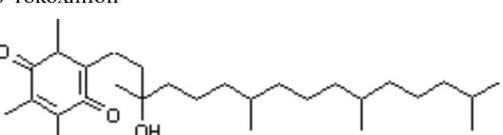
При введении АО в состав растительного масла в первую очередь происходит их химическая реакция с кислородом или активными радикалами, т.е. ингибируется процесс полимеризации масла. С течением времени, исчерпав свой ресурс антиокислительной способности (полностью окислившись) АО перестают выполнять свою восстановительную функцию.

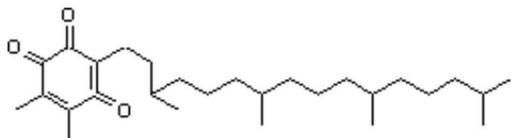
Наиболее распространенными антиокислительными присадками являются: бензойный альдегид, ароматические амины, ионол, стабилизатор-2246, витамин Е (α-токоферол) [3,11,12].

С целью выбора оптимального АО для модифицирования составов экологически чистых СОТС растительной природы был произведен анализ их антиокислительной способности и безвредности для человеческого организма и окружающей среды (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительный анализ различных присадок по антиокислительной способности и токсичности для человеческого организма

Антиоксиданты и схематический процесс их окисления	Токсичность
1	2
Бензойный альдегид после окисления превращается в бензойную кислоту. В малых количествах и альдегид, и кислота применяются в качестве консервантов. Обладает только одной активной группой, способной к окислению:	Токсичен. Раздражает глаза и верхние дыхательные пути при 10 секундном воздействии уже 0,015 мг/л. Раздражение слизистой оболочки носа замечается при первом же вдохе 0,1 мг/л [13].

	
<p>Ароматические амины, в частности, дифениламин:</p> 	<p>Ядовиты. Клиническая картина симптомов: - головные боли, исхудание; - пищеварительное расстройство; - расстройство мочеотделения; - кожные заболевания; - раздражение слизистых оболочек [13].</p>
<p>Ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) в результате окисления превращается в ароматический кетон (2,6-дитретбутил-4-метилфенилкетон). Его действие [14] как антиоксиданта относительно слабое (в 2,5 раза слабее, чем у стабилизатора 2246), что обусловлено наличием только одной активной группы, способной к окислению:</p> <p>1</p>	<p>Не токсичен.</p> <p>2</p>
	
<p>В стабилизаторе 2246 [2,2'-метилен-бис(4-метил-6-третбутилфенол)] две активные группы, способные к окислению, вследствие чего его активность, как антиоксиданта в 2,5 раза выше, чем у ионола:</p> 	<p>Не токсичен.</p>
<p>Витамин Е (α-токоферол) природный жирорастворимый АО, содержит фенольное кольцо с системой сопряженных двойных связей. Имеет четыре активные группы:</p>  <p>5,7,8-триметилтокоол (α-токоферол)</p>  <p>o-токохинон</p>  <p>α-токоферилхинон</p>	<p>Не токсичен.</p>



7,8-диметилтокотрион-1,5,6

Как видно из приведенного анализа, наиболее подходящим реагентом из всех рассмотренных АО является витамин Е (α -токоферол). В составе данного АО содержится четыре активные группы, склонные к процессу окисления. Кроме того, в присутствии свободных радикалов витамин Е способен к димеризации (образованию новых веществ), восстанавливая их при этом до нереакционноспособных частиц. Наряду с этим витамин Е термостабилен и устойчив в присутствии кислорода даже при температуре 200°C, являясь абсолютно безвредным для человеческого организма и окружающей среды [15]. Способность же витамина Е после окисления проявлять свойства поверхностно-активных веществ, что связано с появлением кислорода в фенольном кольце, в свою очередь благоприятно сказывается на трибологических характеристиках растительных масел смешанных с данным АО.

Итак, можно предположить, что витамин Е обладая значительными антиокислительными свойствами (не уступая дорогим синтетическим) является абсолютно безвредным и полностью отвечает критериям экологической направленности данных научных исследований.

Начальным этапом исследований влияния АО на окислительную стойкость растительных масел было определение оптимального количества АО в растительном масле. В качестве растительного масла использовалось подсолнечное, как наиболее распространенное в Украине (95% в общем объеме всех растительных масел), а именно образец чистого подсолнечного масла и смеси подсолнечного масла с АО в пропорциях от 1% АО в масле до 10%. Затем образцы масла и каждой из смесей наносились тонким слоем на стандартные стекла при помощи валика. Подготовленные образцы сушились при температуре $170 \pm 5^\circ\text{C}$ (для ускорения процесса полимеризации). Процесс сушки контролировали прокатыванием по поверхности образца металлического шарика. Скорость пленкообразования определялась временем от момента нанесения слоя растительного масла до момента, когда шарик не оставляет следа при прокатывании. Результаты исследования представлены в виде гистограммы (рис. 2).

Как видно из проведенных исследований, необходимым и достаточным является 3%-ное содержание витамина Е в подсолнечном масле. Повышение количества антиоксиданта не приводит к заметному увеличению времени индукции. По сравнению с чистым подсолнечным маслом время торможения процесса окисления 3% смесью масла с АО составило около 7 мин.

Таким образом, на основе произведенных теоретических и экспериментальных исследований, показана возможность повышения окислительной стойкости растительных масел, в частности подсолнечного с помощью антиоксидантов. А применение в качестве антиоксиданта недорогого, природного и экологически безвредного витамина Е, открывает возможность его использования в качестве основных антиокислительных присадок к СОТС на основе растительных масел.

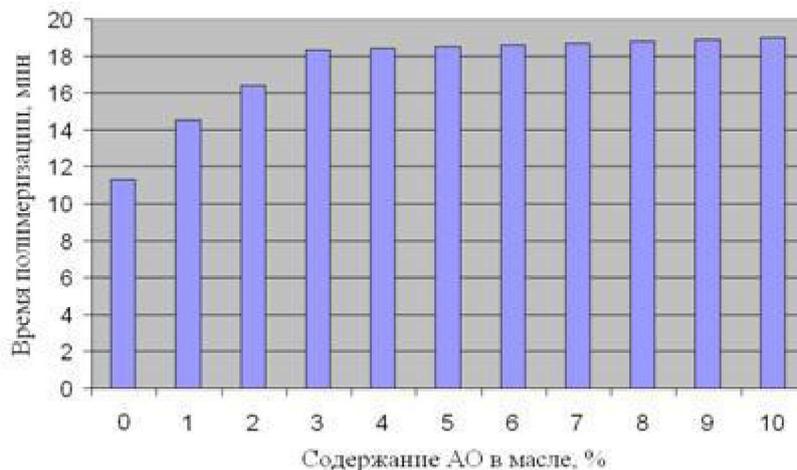


Рис. 2. Время полимеризации различных смесей подсолнечного масла с АО.

Список литературы: 1. Якубов Ч.Ф. Упрочняющее действие СОТС при обработке металлов резанием, Симферополь, 2008. 2. Рабочие процессы высоких технологий в машиностроении. / под ред. А.И. Грабченко. – Харьков, ХГТУ, 1999. - 436с. 3. Herdan J.M. Rolling fluids based of vegetable oils / Einsatz in der spanenden Fertigungstechnik / University of Stuttgart, 2001. –С. 194–195. 4. Schmidt, H.-G., Witten.: Komplexeester aus pflanzlichen Ölen. Aus Praxis und Forschung Tribologie + Schmierungstechnik, 41. Jahrgang, 1/ 1994. 5. Д.У. Абдулгасис, Ф.Я. Якубов, У.А. Абдулгасис, И.Э. Аметов. Совершенствование функциональных свойств СОТС на основе растительных масел // Ученые записки Крымского государственного инженерно-педагогического университета. Выпуск 4. – Симферополь: Доля, 2003. 6. Беззубов Л.П. Химия жиров. М.: Пищевая промышленность, 1975. 7. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1986. С. 257 -263. 8. В.Г. Сысюк, А.С. Бубнова, Н.Г. Угрю, Л.И. Зель, Н.А. Тимченко. Высыхание или полимеризация. – «Полимеры-Деньги-Наука». 2006, №6 (№20). 9. Binggeli M. New ester based metalworking fluids / Einsatz in der spanenden Fertigungstechnik / University of Stuttgart, 2001. –С. 198–210. 10. Halliwell B. Antioxidant defense mechanisms: from the beginning to the end (of the beginning). Free Radical Research, 1999. 11. Костецкий Б.И., Никулин Г.В. Роль кислорода при действии добавок поверхностно-активных веществ в процессах трения, смазки и износа металлов. – ДАН СССР. Т. 181. 1968, №2. 12. Технологические свойства новых СОЖ для обработки резанием. / под ред. М.И. Клушина. – М.: «Машиностроение», 1979. 13. Вредные вещества в промышленности. / под ред. Н.В. Лазарева. – Ленинград, 1963. 14. Крысин А.П., Григорьев И.А. Новые высокоэффективные антиокислительные присадки к смазочным маслам. – «Машиностроитель». 2005, №3. 15. Колотилова А.И., Глушанков Е.П. Витамины (химия, биохимия и физиологическая роль). Л., Изд-во Ленинград. университета, 1976.

Поступила в редколлегию 15.03.09