

Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов

*Е.В. Полункин¹, Т.М. Каменева¹, В.С. Пилявский¹,
Р.С. Жила¹, О.А. Гайдай¹, П.А. Трошин²*

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 583-06-15;

²Институт проблем химической физики РАН,
Россия, 142432 Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

Показано, что галогенированные фуллерены перспективны как полифункциональные присадки к нефтепродуктам, которые могут одновременно улучшать их антиокислительные и противозадирные эксплуатационные характеристики.

Фуллерены и их производные интересны как фундаментальной, так и прикладной науке благодаря их многофункциональности [1]. В результате реакций присоединения фуллерены могут образовывать различные неорганические и органические аддукты. Типичными представителями неорганических аддуктов на основе фуллерена C_{60} являются галогениды (фториды $C_{60}F_n$, хлориды $C_{60}Cl_n$, бромиды $C_{60}Br_n$). В настоящей работе приведены результаты исследований особенностей свободнорадикального процесса окисления бензилового спирта в присутствии галогенированных производных фуллерена C_{60} . Полученные результаты позволяют оценить потенциальные возможности этих соединений как электроноакцепторов и в дальнейшем использовать их в качестве антиоксидантов.

Нами впервые исследовано влияние нанокарбоновых кластеров различных производных фуллерена C_{60} на противозадирные свойства углеводородного моторного топлива и перспективного топлива на основе этанола.

В авиационных и автомобильных двигателях внутреннего сгорания наиболее уязвимыми в отношении износа деталями являются прецизионные фрикционные сопряжения топливоподающей аппаратуры. Смазкой для таких деталей служит само топливо. Однако в связи с постоянным ужесточением требований к экологическим показателям выбросов при сгорании моторных топлив (уменьшение содержания серы, тяжелых металлов, полициклических ароматических соединений) у высокоочищенных топлив снижаются смазывающие свойства, в первую очередь противозадирные. В результате при работе на таких топливах резко уменьшается надежность и повышается аварийность авиационных и автомобильных двигателей.

В мировой практике для улучшения трибологических характеристик смазочных материалов в качестве присадок применяют металлокомплексные соедине-

ния, среди которых наибольшее распространение получила промышленная присадка ДФ-11, представляющая собой бис(О,О-диалкилдитиофосфат)цинка. Однако такие присадки содержат атомы серы, фосфора и тяжелых металлов, которые повышают токсичность отработанных газов при сгорании топлива в двигателях.

Известно применение в качестве противозадирных присадок к смазочным материалам дисперсий функциональных наноразмерных частиц различного происхождения (дисульфид и трисульфид молибдена, вольфрама, наночастицы меди). Такие соединения содержат атомы тяжелых металлов, что приводит к повышенному нагарообразованию на деталях двигателей и увеличению токсичности выбросов.

В настоящее время установлено [2–8], что введение нетоксичных сферических кластеров фуллерена C_{60} в состав масел, пластичных смазок и твердосмазочных покрытий снижает силу трения, уменьшает износ и повышает противозадирную стойкость фрикционных узлов. Однако данные о влиянии различных производных фуллерена на смазывающие свойства моторных топлив в литературе отсутствуют. По-видимому, это связано с низкой растворимостью наноразмерных частиц фуллеренов в маловязких жидкостях. Так, растворимость фуллерена C_{60} в бензинах и этаноле не превышает сотых массовых долей процента. Описанные же в литературе [2, 3] эффекты улучшения смазывающих свойств в жидких и пластичных смазках наблюдались при намного больших массовых долях фуллеренов – более 0,1 %.

Экспериментальная часть

Ингибирующее действие фуллеренов C_{60} , $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}Cl_6$ изучали на примере модельной реакции окисления бензилового спирта. Цепной механизм этой реакции подробно изучен в работах [9, 10]. Бензиловый спирт, содержащий 50 % объемных долей хлор-

бензола и $1,83 \cdot 10^{-2}$ моль/л инициатора – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила, окисляли при температуре 50 °С. Бензиловый спирт марки "ч" очищали пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия и углем с последующей вакуумной дистилляцией в среде аргона. Хлорбензол очищали по известной методике [11]. На манометрической установке измеряли скорость окисления по поглощению кислорода. В отсутствие ингибитора скорость поглощения O_2 (W_0) равна $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Константу скорости иницирования ($k_i = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, 50 °С) рассчитывали, согласно данным [12].

Образцы $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}Cl_6$ предоставлены П.А. Трошиным. Их синтез, состав и структура описаны в статьях [13, 14]. Бромированный фуллерен $C_{60}Br_{24}$ получали бромированием фуллерена C_{60} избытком жидкого брома на протяжении 168 ч [15]. Состав $C_{60}Br_{24}$ был подтвержден элементным анализом и ИК-спектроскопией.

Испытания влияния синтезированных производных фуллерена на противозадирные свойства моторных топлив проводили по методике ASTM D2783 на четырехшариковой машине трения по показателю критической нагрузки. Этот показатель представляет собой максимальное значение осевой нагрузки, до которой не возникает металлического контакта и задиров при трении скольжения стандартизированных металлических шариков из стали ШХ15 (микротвердость 64-66 HRC, параметр шероховатости $R_a < 0,25$ мкм).

Условия испытаний – частота вращения верхнего нагруженного шарика относительно трех неподвижных нижних шариков равна 1500 мин^{-1} , время испытаний при каждой нагрузке – 10 с, $\Delta P_k = \pm 5 \text{ Н}$. Модель-

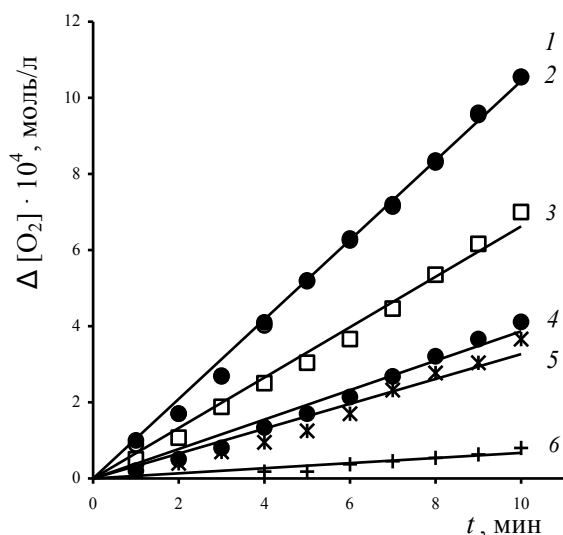
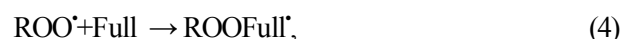
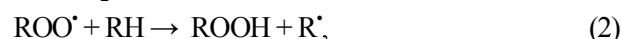
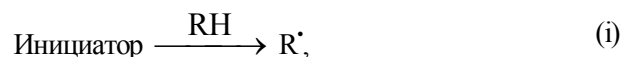


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом (4,8 моль/л в хлорбензоле) при 50 °С и $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с): 1 – в отсутствии фуллерена при $P_{O_2} = 0,1$ МПа; 2 – в отсутствии фуллерена при $P_{O_2} = 0,02$ МПа; 3 – $[C_{60}Br_{24}]_0 = 2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4 – $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 – $[C_{60}F_{36}]_0 = 2,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 6 – $[C_{60}F_{48}]_0 = 1,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л

ным углеводородным топливом служил изооктан марки "ч", а в качестве перспективного топлива на основе этанола использовали смесевой бензин Е85, наработанный совместно с компанией "Техінсервіс" (Киев, Украина). Е85 состоит из 86 % (по массе) абсолютного этанола (массовая доля составляет 99,5 % C_2H_5OH), 11,6 % газолиновой фракции марки МК-1 Green (DW-228), 2,0 % метилтретбутилового эфира и 0,4 % изобутилового спирта (ТУ У "Паливо моторне біологічне" Е-85 24.6-35523958-001:2009).

Результаты исследований и их обсуждение

Ранее было показано, что фуллерен C_{60} тормозит авто- и инициированное окисление органических субстратов (бензиловый спирт, гексаметилтриамидофосфат, метилолеат, моторные масла, биодизель и др.) [16]. Известно, что при окислении бензинового спирта образуются и участвуют в элементарных стадиях два типа свободных радикалов: алкильные R^\cdot ($C_6H_5C^\cdot OH$) и пероксильные ROO^\cdot $\{C_6H_5C(OO)^\cdot OH\}$ [9, 10, 16]. Ключевыми в процессе ингибирования фуллеренами (Full) цепного окисления органического субстрата являются реакции, уравнения которых приведены ниже:



Галогенированные фуллерены эффективно тормо-

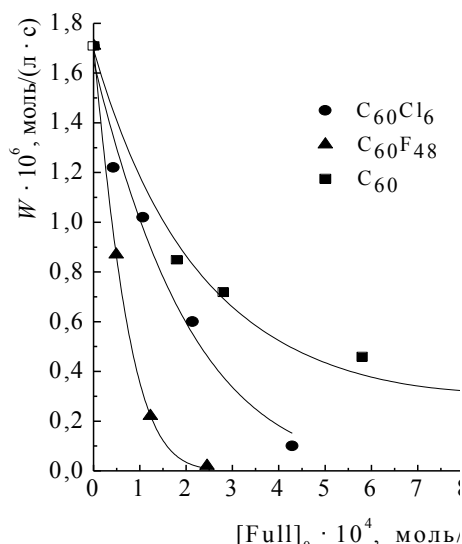


Рис. 2. Зависимость скорости окисления бензинового спирта W (4,82 моль/л в хлорбензоле) от начальной концентрации фуллеренов C_{60} , $C_{60}F_{48}$, $C_{60}Cl_6$ при $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) и 50 °С

Таблица 1. Скорости окисления бензилового спирта в присутствии фуллерена C_{60} и его экзопроизводных при $50\text{ }^\circ\text{C}$, $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с)

Фуллерен	$[\text{Full}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$[\text{Full}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$[\text{Full}] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л
	$W, 10^{-7}$, моль/(л · с)	$W, 10^{-7}$, моль/(л · с)	$W, 10^{-7}$, моль/(л · с)
Контроль	12,6	12,6	12,6
C_{60}	10	8,7	5,3
$C_{60}F_{48}$	3,5	0,3	0
$C_{60}Cl_6$	9,2	6,1	1,8

зят окисление бензилового спирта при парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,02$ МПа (рис. 1). Общая антиокислительная активность галогенированных фуллеренов возрастает в ряду: $C_{60}F_{48} > C_{60}Cl_6 > C_{60}$ (рис. 2, табл. 1).

Для исследования механизма ингибирования процесса окисления субстрата предстояло определить, с какими радикалами взаимодействуют галогенированные фуллерены ($C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$). Обнаружено, что начальная скорость при инициированном окислении бензилового спирта (W) обратно пропорциональна концентрации фуллерена и прямо пропорциональна скорости инициирования цепей окисления (W_i). Однако, зависимость скорости W от парциального давления кислорода (P_{O_2}) в присутствии C_{60} , $C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}F_{36}$ – нелинейна (рис. 3). Эти закономерности являются кинетическим тестом одновременного взаимодействия ингибитора с алкильными и пероксильными радикалами. При этом зависимость скорости окисления бензилового спирта от P_{O_2} в присутствии исследуемых соединений описывается уравнением [16]:

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = A + BP_{O_2}^{-1}, \quad (6)$$

$$\text{где } A = \frac{2k_4[\text{InH}]_0}{k_2[\text{RH}]}, \quad (7)$$

$$B = \frac{2k_5[\text{InH}]_0}{k_1\gamma}, \quad (8)$$

где коэффициент Генри $\gamma = [O_2]/P_{O_2}$.

Рассмотрим особенности ингибирующего действия галогенированных фуллеренов при окислении бензилового спирта на примере $C_{60}Cl_6$. Анализ уравнения (6) и экспериментальных данных (рис. 3) свидетельствует

о том, что фуллерен $C_{60}Cl_6$ действительно взаимодействует с R^\bullet и ROO^\bullet , поскольку параметры $A \neq 0$ и $B \neq 0$. Аналогичные результаты были получены для $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.

С учетом величин $A = (0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$, $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{RH}]_0 = 4,82$ моль/л и $k_2 = 6,6$ л/(моль · с) [10] оценим константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов с $C_{60}Cl_6$ по уравнению (7): $k_4 = 4,46 \cdot 10^2$ л/(моль · с).

Если величина $B = \text{tg } \alpha = (7,98 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$, $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л, коэффициент Генри $\gamma = (10,86 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$ моль / (л · МПа), $k_1 = 7,9 \cdot 10^8$ л / (моль · с) [17], то из уравнения (8) получим константу скорости взаимодействия алкильных радикалов с $C_{60}Cl_6$: $k_5 = 1,5 \cdot 10^7$ л / (моль · с). Следует отметить, что наиболее эффективными антиоксидантами, которые взаимодействуют с алкильными радикалами, являются стабильные нитроксиды 2,2',6,6'-тетраметилпиперидинового ряда: $k_5 = 0,8-2,0 \cdot 10^7$ л / (моль · с) (метилметакрилат, $50\text{ }^\circ\text{C}$) [12].

Долю обрыва цепей окисления на ингибиторе с участием пероксильных радикалов определяли по уравнению [16]:

$$\beta = \frac{k_4[\text{ROO}^\bullet]}{k_4[\text{ROO}^\bullet] + k_5[\text{R}^\bullet]} = \frac{A}{A + BP_{O_2}^{-1}}. \quad (9)$$

Величины A и B , вычисленные из графика (рис. 3), подставляли в уравнение (9) и в результате найдены процентные доли участия фуллерена $C_{60}Cl_6$ в обрыве цепей окисления по пероксильным радикалам: $\beta = 27,3\%$ (0,1 МПа) и $7,3\%$ (0,02 МПа).

Полученные константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}Cl_6$ по алкильным и пероксильным радикалам, а также рассчитанные по уравнению

Таблица 2. Константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами при $50\text{ }^\circ\text{C}$

Ингибитор	$k_4, 10^2$, л/(моль · с)	$k_5, 10^7$, л/(моль · с)	$\beta, \%$	
			$P_{O_2}, 0,1$ МПа	$P_{O_2}, 0,02$ МПа
C_{60}	1,43	1,3	23,4	6
$C_{60}F_{48}$	1,3	8,9	3,8	0,78
$C_{60}F_{36}$	2,72	1,7	28,6	7,8
$C_{60}Cl_6$	4,46	1,5	27,3	7,3

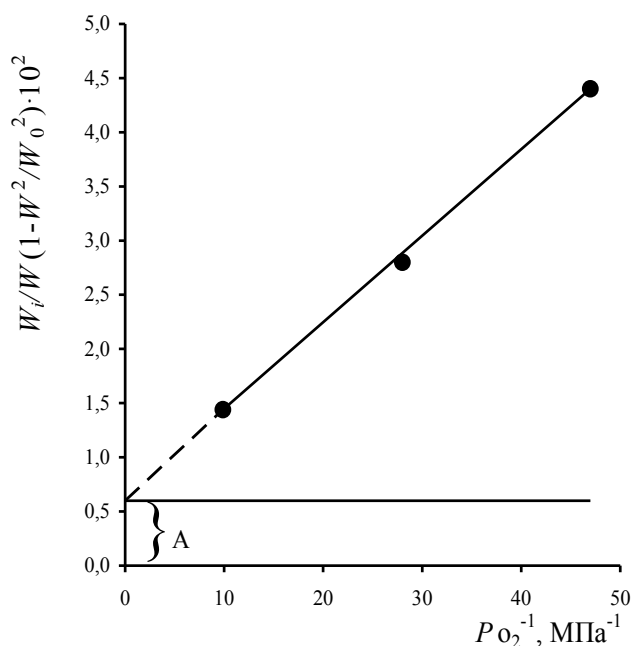


Рис. 3. Зависимость параметра $W_i/W(1-W^2/W_0^2)$ от $P_{O_2}^{-1}$ при инициированном окислении бензилового спирта в присутствии фуллерена $C_{60}Cl_6$ ($2,14 \cdot 10^{-4}$ моль / л) и $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

(9) доли участия соответствующих фуллеренов в обрыве цепей окисления с пероксильными радикалами при различных P_{O_2} представлены в табл. 2.

Значения констант скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта по алкильным радикалам позволяют отнести галогенированные фуллерены к сильным ингибиторам. Величины же констант скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта по пероксильным радикалам близки к соответствующим константам ингибиторов слабого действия (на уровне сти-

рола и фенилциклогексена).

Установлено, что $C_{60}Cl_6$ активнее взаимодействует с пероксильными радикалами (k_4), чем свободный фуллерен C_{60} . По отношению к алкильным радикалам наиболее эффективен (k_5) $C_{60}F_{48}$. Исходя из полученных данных, антиокислительные характеристики исследованных фуллеренов при инициированном окислении бензилового спирта снижаются в рядах (табл. 2): по пероксильному радикалу $C_{60}Cl_6 > C_{60}F_{36} > C_{60} > C_{60}F_{48}$; по алкильному радикалу $C_{60}F_{48} > C_{60}F_{36} > C_{60}Cl_6 > C_{60}$.

Данные о процентной доле участия исследованных фуллеренов в обрыве цепей окисления бензилового спирта с пероксильными радикалами при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа свидетельствуют о том, что $C_{60}F_{48}$ взаимодействует фактически только с алкильными радикалами в отличие от других исследованных фуллеренов.

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния металлокомплексной присадки и производных фуллерена на противозадирные свойства моторных топлив на основе углеводородного сырья и на основе этанола.

Из сопоставления полученных значений критической нагрузки при трибологических испытаниях моторных топлив с различными присадками (табл. 3) видно, что фуллерен C_{60} существенно не влияет на противозадирные свойства углеводородных и этанольных топлив. Гидроксилированный фуллерен также не влияет на противозадирные свойства топлив. Малоэффективна в полярной среде этанольного топлива и промышленная присадка бис(О,О-диалкилдитиофосфат) цинка.

Наиболее эффективно на противозадирные свойства исследованных топлив влияет галогенированный фуллерен: при оптимальной массовой доле этого со-

Таблица 3. Влияние производных фуллерена на противозадирные свойства моторных топлив

Присадка	Массовая доля присадки, %	Критическая нагрузка, Р _к , Н	
		в изооктане	в этанольном топливе Е85
Без присадки	—	80	100
Фуллерен C_{60}	0,001–предельная растворимость	80	120
Гидроксилированный фуллерен $C_{60}(OH)_n$	0,02–предельная растворимость	—	100
Галогенированный фуллерен $C_{60}F_{48}$	0,01	200	200
	0,02	500	300
	0,05	500	500
	0,1	—	500
	Бис(О,О-диалкилдитиофосфат) цинка (ДФ-11)	0,01	150
	0,02	300	—
	0,05	400	—
	0,1	500	150
	0,5	600	300
	0,75	600	300
	1,0	550	230

єдинення 0,02 % наблюдалось пятикратное повышение критической нагрузки задира в углеводородных и этанольных средах. При дальнейшем повышении концентрации данной присадки в топливах противозадирное действие не увеличивалось.

Таким образом, галогенированные производные фуллерена C₆₀ перспективны как многофункциональные присадки (противозадирного и антиокислительного действия) к нефтяным и/или этанольным моторным топливам, применяемым в авиационных и автомобильных двигателях внутреннего сгорания.

1. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др., *Фуллерены – основа материалов будущего*, Киев, АДЕФ-Украина, 2001.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., *Успехи физ. наук*, 1993, **163** (2), 33–60.
3. Bhushan B., Gupta D.K., Van Cleef G.W. et al., *Tribol. Trans.*, 1993, **36** (4), 573–580.
4. Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef G.W. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62** (25), 3253–3255.
5. Gupta B.K., Bhushan B., *Lubr. Engineering*, 1994, **50** (7), 524–528.
6. Shigematsu K., Abe K., *Pat.* 5229966, JP, Publ. 25.02.92.
7. Higashihara H., Shigematsu K., *Pat.* 6024720, JP, Publ. 06.07.92.

8. Точильников Д.Г., Гинзбург Б.М., *Журн. техн. физики*, 1999, **69** (6), 102–105.
9. Шендрик А.Н., Мыщык Н.П., Опейда И.А., *Кинетика и катализ*, 1977, **18** (4), 1077.
10. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **4** (8), 855–858.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др., *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
13. Troshin P.A., Popkov O., Lyubovskaya R.N., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2003, **11** (2), 163–182.
14. Gakh A.A., Tuinman A.A., Adcock J.L. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116** (2), 819–820.
15. Tebbe F.N., Harlow R.L., Chase D.B. et al., *Science*, 1992, **256** (5058), 822–825.
16. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М., *Каталіз і нефтехімія*, 2007, (15), 97–100.
17. Могилевич М.М., Плис Е.М., *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*, Москва, Химия, 1990.

Поступила в редакцию 16.11.2011 г.

Антиокиснювальні й протизадирні властивості галогенових фулеренів

Є.В. Полункін¹, Т.М. Каменева¹, В.С. Пилявський¹,
Р.С. Жила¹, О.О. Гайдай¹, П.А. Трошин²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 583-06-15;

²Інститут проблем хімічної фізики РАН,
Росія, 142432 Чорноголовка, просп. Академіка Семенова

Показано, що галогеновані фулерени перспективні як поліфункціональні присадки до нафтопродуктів, які можуть одночасно поліпшувати їх антиокиснювальні й протизношувальні експлуатаційні характеристики.

Antioxidant and antiwelding properties of halogenated fullerenes

E.V. Polunkin¹, T.M. Kameneva¹, V.S. Piljavsky¹,
R.S. Zhyla¹, O.A. Gaidaj¹, P.A. Troshin²

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 583-06-15;

²Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Akad. Semenov avenue, 1,
Chernogolovka the Moscow region, 142432, Russia

It has been shown that halogenated fullerenes are promising as polyfunctional additives for petroleum products which can in parallel improve their antioxidative and antiwear operational characteristics.