

NGHIÊN CỨU LỰA CHỌN PHỤ GIA CHỐNG OXI HÓA CHO MỠ BÔI TRƠN PHÂN HỦY SINH HỌC GỐC DẦU THỰC VẬT

Đến Tòa soạn 7-02-2007

PHẠM THỊ THUÝ HÀ¹, HOÀNG TRỌNG YÊM²

¹Additives and Petroleum Products Company (APP)

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

The use of vegetable oil triglycerides as base oil in biodegradable lubricating grease has been limited due to their susceptibility to oxidative degradation. With the growing concern in seeking environmental safety lubricating grease, shortcomings of vegetable oils in oxidation stability were resolved by adding effective antioxidants. The paper presents the results of research for antioxidant effects on vegetable oil based lubricating greases. Three antioxidants such as alkyl phenol, alkyl diphenylamine and ZDDP were chosen to study. Their individual and synergism effects on grease were well discussed. The ability of improving oxidation stability of vegetable oil based grease was decreased as follows: diphenylamine > dialkyldithiophosphate zinc (ZDDP) > alkyl phenol. The package of diphenylamine and ZDDP with the ratio 1:1 respectively was indicated to be most effective for the grease composition because of their synergism action. Vegetable oil based APP PSHH with 3 percents of mixture ZDDP/diphenylamine with the ratio 1/1 has the decrease of oxygen pressure by ASTM D 942 less than this one of mineral grease PLC L3 (6 Psi against 20 psi respectively).

I - MỞ ĐẦU

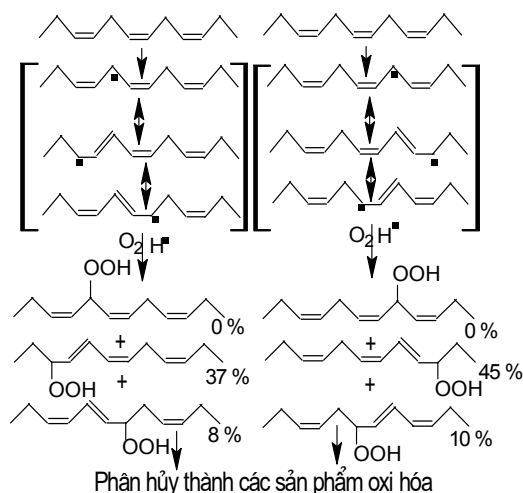
Mỡ bôi trơn phân hủy sinh học (MBT PSHH) gốc dầu thực vật (DTV) trên cơ sở xà phòng liti của axit 12-hydroxystearic (12-StOH) gồm ba thành phần chính là DTV, 12-hydroxystearat liti (12-StOLi) và các phụ gia (PG). Độ bền chống oxi hóa của MBT nói chung quyết định bởi dầu gốc, đối với MBT PSHH chính là DTV. So với MBT gốc khoáng, MBT PSHH có độ bền chống oxi hóa kém hơn. Đó là do phần lớn các DTV trừ dầu dừa và dầu cọ đều có hàm lượng axit béo không no tương đối cao. Sự oxi hóa DTV xảy ra theo cơ chế tạo gốc tự do peroxit và phụ thuộc vào độ linh động của hydro trong mạch hydrocarbon của axit béo. Hydro trong nhóm metylen trong cấu trúc allyl sẽ hoạt động hơn so với hydro trong nối đôi thông

thường hay trong mạch hydrocarbon no và càng hoạt động hơn nếu nhóm metylen nằm ở giữa hai nối đôi (hệ bis-allyl) do gốc tự do tạo thành được bền hóa bởi sự phân bố điện tử pi đều trong toàn hệ. Hydroperoxit, aldehyt, axit béo, este và các polime là sản phẩm oxi hóa của DTV (hình 1) [1].

Phụ gia chống oxi hóa cho MBT gồm hai loại: phụ gia bắt gốc tự do cắt phản ứng chuỗi (amin, phenol...) và phụ gia phân hủy peroxit (dialkyldithiophosphat kẽm (ZDDP), dialkyl dithiocacamat antimon...).

Trong các công bố về MBT PSHH gốc DTV, dialkyl dithiocacamat antimon (tỷ lệ 4% trong MBT) [2] hoặc hỗn hợp alkylphenol và amin [3] được sử dụng làm PG chống oxi hóa. Hiệu quả của chúng chưa được nêu rõ. Zajezierska đã cho rằng amin hiệu quả hơn phenol và ZDDP [4].

Với mục đích lựa chọn PG chống oxi hóa hiệu quả để tổng hợp MBT PHSH gốc DTV, bài báo tập trung nghiên cứu tác dụng chống oxi hóa của các PG riêng biệt và tổ hợp các PG đối với MBT gốc DTV trong đó lấy MBT gốc dầu sỡ làm đại diện.



Hình 1: Oxi hóa tại mạch hydrocarbon của axit linolenic

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

Dầu sỡ là dầu thô lấy từ Hà Giang tinh chế đến chỉ số axit là 1,25 mg KOH/g với thành phần axit béo như sau: 60% C_{18:1}, 26% C_{18:2}, 2% C_{18:3}, 3% C_{16:0} và 9% C_{18:0}. LiOH.H₂O và 12-StOH đạt tiêu chuẩn để sản xuất MBT. Các PG khảo sát bao gồm ZDDP (LZ 1395 của Lubrizol), alkyl-diphenylamin (L57), alkylphenol (L135) của CIBA và hỗn hợp bis- và tris-dialkyl-4-oxi-benzylamin (phụ gia A-P) của Nga.

2. Phương pháp tổng hợp MBT PHSH [5]

Cho 12-StOH và dầu sỡ với tỷ lệ 1:6 vào nồi phản ứng; nâng nhiệt đến 85°C. Nạp dung dịch LiOH 10%, duy trì ở 95 – 100°C. Đuổi nước ở 100 – 120°C. Nâng nhiệt lên 195°C. Nạp từ từ lượng DTV còn lại vào nồi phản ứng để nhiệt độ xuống dưới 180°C. Để mở nguội đến 110°C. Nạp phụ gia. Cho hỗn hợp mỡ qua máy đồng thể

hoá. Trong suốt quá trình phải luôn duy trì khuấy. Các khảo sát tiến hành với MBT có 14% chất làm đặc.

3. Các phương pháp phân tích đánh giá

Độ nhớt và chỉ số axit xác định theo ASTM D 445 và GOST 6707-76 tương ứng. Khảo sát khả năng chống oxi hóa trên dầu sỡ thực hiện theo GOST 981-75 (sục khí oxi 99% với tốc độ 200ml/phút qua mẫu khảo sát có xúc tác đồng ở nhiệt độ 120°C trong 14 h, dòng khí ra được hấp thụ bằng dung dịch nước cất, đo chỉ số axit của dung dịch nước, chênh lệch chỉ số axit, độ nhớt và đo cặn không tan trong pentan của mẫu khảo sát). Độ bền chống oxi hóa của MBT được đánh giá theo GOST 5734-76 (phết 1 mm MBT lên tấm đồng tiêu chuẩn để ở 120°C 30 h, 72 h và 96 h, đo chênh lệch chỉ số axit) và theo ASTM D 942 (oxi hóa MBT trong bom ở 100°C trong 100 h, đo chênh lệch áp suất oxi trước và sau oxi hóa). Phổ hồng ngoại của MBT đo trên máy FT-IR-MAGNA-760 (Nicolet).

4. Tỷ lệ phụ gia khảo sát

Các phụ gia khảo sát riêng biệt được thực hiện ở tỷ lệ 2% trong MBT dầu sỡ - là tỷ lệ lớn nhất nhà sản xuất phụ gia khuyến cáo sử dụng cho MBT gốc khoáng. Đối với tổ hợp phụ gia: khảo sát các tỷ lệ phối hợp phụ gia khác nhau với 2% tổ hợp trong dầu sỡ. Khi có tỷ lệ phối hợp tối ưu khảo sát tỷ lệ sử dụng tổ hợp phụ gia trong MBT.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. So sánh hiệu quả chống oxi hóa của phụ gia alkylphenol, alkyl-diphenylamin (DPA) và ZDDP

Các kết quả khảo sát độ bền chống oxi hóa của MBT dầu sỡ với các PG chống oxi hóa riêng biệt trong bảng 1 cho thấy ở giai đoạn đầu của sự oxi hóa (30 h) mức độ oxi hóa đối với ba loại PG khảo sát là như nhau: sự chênh lệch chỉ số axit trước và sau oxi hóa của cả ba mẫu không có nhiều khác biệt với 3,65 đơn vị đối với mẫu có alkylphenol và mẫu có DPA và 3,2 đơn vị đối với mẫu có ZDDP.

Bảng 1: Sự thay đổi chỉ số axit của MBT dầu ở sau quá trình oxi hóa lớp mỏng theo GOST 5734-76

Phụ gia trong MBT dầu sở, tỷ lệ 2%	Chỉ số axit của MBT theo thời gian oxi hóa, mg KOH/g			Cảm quan MBT sau oxi hóa 72 giờ
	0 h	30 h	72 h	
Alkylphenol	2,3	5,95	11,36	Giòn cứng ở mức cao
DPA	2,0	5,65	6,00	Mịn, dẻo
ZDDP	5,7	8,90	12,20	Giòn cứng vừa phải

Ở giai đoạn sau, với 72h oxi hoá, sự khác biệt giữa các PG thể hiện rất rõ thông qua sự thay đổi chỉ số axit. Chỉ số axit tăng nhiều nhất với mẫu mỡ chứa alkylphenol (9,06 mg KOH/g), mẫu chứa ZDDP có sự thay đổi chỉ số axit thấp hơn (6,5 mg KOH/g) nhưng không bằng mẫu chứa DPA với sự chênh lệch chỉ có 4,06 mg/KOH sau 72h oxi hóa. Cảm quan của mỡ sau khi oxi hóa cũng minh chứng cho sự khác biệt trên. Mẫu chứa alkylphenol có vẻ ngoài cứng, giòn với hiện tượng tạo nhựa. Mẫu chứa ZDDP cũng bị cứng và tạo nhựa nhưng mức độ ít hơn. Chỉ có mẫu DPA là vẫn giữ nguyên độ mịn dẻo của mỡ dù chỉ số axit của mẫu có bị tăng lên. Như vậy, ngoài sự oxi hóa tạo axit tự do, sự oxi hóa tạo nhựa cũng đã xảy ra với hai mẫu chứa alkylphenol và ZDDP.

Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của các mẫu mỡ với thời gian oxi hóa khác nhau: 0h, 30h và 72h cho thấy mẫu có chứa DPA có phổ hồng ngoại ở 3 thời điểm oxi hóa khác nhau gần như chồng khít lên nhau. Sự thay đổi diện tích pic 1745 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động của liên kết C=O) đối với mẫu này cũng là ít nhất chỉ có 0,134 đơn vị sau 72 h oxi hóa so với 0,45 của mẫu chứa ZDDP và 0,445 của mẫu chứa alkylphenol.

Với mẫu oxi hóa 30h diện tích pic 1745 cm^{-1} của alkylphenol và DPA là như nhau, sự thay đổi chỉ số axit cũng vậy. Có thể nói rằng alkylphenol và DPA có mức độ chống oxi hóa gần như nhau, nhưng do alkylphenol có tính bền nhiệt kém nên sau 72h alkylphenol đã không giữ được tác dụng như DPA.

Như vậy có thể thấy rằng alkylphenol kém hiệu quả nhất do PG này có tính bền chịu nhiệt rất kém. Sau đó đến ZDDP. Phụ gia DPA có tính bền chịu nhiệt hơn cả nên có khả năng kéo dài

tác dụng hơn hai PG còn lại.

2. Hiệu quả chống oxi hóa của các PG và tổ hợp PG đối với dầu sở và MBT dầu sở

Do sự oxi hóa MBT chủ yếu liên quan đến dầu gốc, nên các khảo sát lựa chọn tổ hợp PG được tiến hành trên dầu sở theo phương pháp GOST 981-75 để thấy rõ bản chất của sự oxi hóa DTV.

Kết quả khảo sát (bảng 2) cho thấy.

Dầu sở khi bị oxi hóa không tạo cặn không tan như dầu khoáng. Sự oxi hóa chủ yếu dẫn đến sự polime hóa nổi đôi thể hiện ở sự tăng độ nhớt rất lớn (sự thay đổi có thể lên đến 291 cSt đối với dầu sở không có phụ gia); sự tạo thành axit hữu cơ tự do (thể hiện ở sự thay đổi chỉ số axit) và sự oxi hóa hoàn toàn đến axit tan trong nước (thể hiện ở sự xuất hiện chỉ số axit của dung dịch nước dùng hấp phụ sản phẩm oxi hóa).

- PG A-P là PG rất hữu hiệu cho mỡ dầu khoáng (chỉ cần dùng 0,5% cho tác dụng tốt hơn nhiều so với 2% DPA) nhưng hầu như không có tác dụng đối với dầu sở. Có thể là do PG này không tan tốt trong triglycerid của DTV.

- 2% DPA đã có tác dụng chống oxi hóa đáng kể đối với dầu sở thể hiện ở giá trị chênh lệch độ nhớt ở 40°C (giảm đi gần 5 lần so với mẫu không có phụ gia), chênh lệch chỉ số axit trong dầu giảm đi hơn một nửa, nhưng axit tan trong nước thì giảm không đáng kể.

- ZDDP có khả năng chống oxi hóa tốt nhất đối với dầu sở so với DPA và A-P nhưng giữa ZDDP và DPA sự khác biệt không quá lớn.

- Tổ hợp alkylphenol/DPA (1:1) không cho thấy có sự cộng hưởng như các tài liệu công bố. Tác dụng chống oxi hóa của tổ hợp này không bằng 2% DPA. Có thể thấy rằng ở 120°C ,

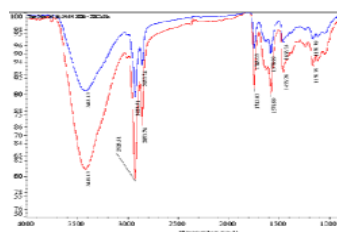
alkylphenol không bền nhiệt nên mất mát và 1% DPA thì chưa đủ hiệu quả để chống oxi hóa cho DTV.

- Tổ hợp PG tốt nhất là ZDDP/DPA với tỷ lệ

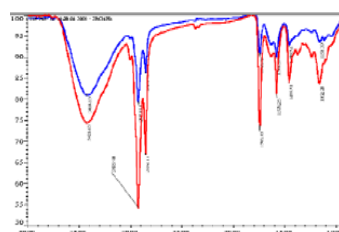
1/1 có sự chênh lệch độ nhớt chỉ còn 14 đơn vị, axit hữu cơ xuất hiện không đáng kể và axit tan trong nước cũng rất thấp (chỉ số axit còn 0,706 mg KOH/g).

Bảng 2: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của PG và tổ hợp PG lên độ bền oxi hóa của dầu sỡ

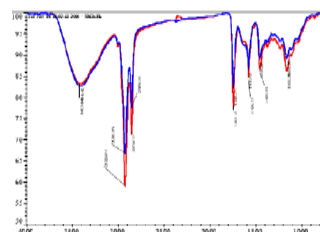
Tỷ lệ PG khảo sát trong dầu sỡ	Trước oxi hóa		Sau oxi hóa			
	η ở 40°C, cSt	Chỉ số axit của mẫu dầu, mg KOH/g	η ở 40°C, cSt	Chỉ số axit của mẫu dầu, mg KOH/g	Chỉ số axit của dung dịch nước, mg KOH/g	Cặn không tan trong pentan
Kh#ng cã phõ gia	39,0	2,30	330,0	20,00	6,80	Không
2% DPA	44,5	1,90	106,6	9,80	4,06	Không
1% DPA	43,8	3,04	179,9	15,32	6,60	Không
1% ionol						
2% borin	45,0	1,94	314,3	18,13	6,24	Không
2% ZDDP	45,1	4,00	100,7	10,10	4,30	Không
0,75% DPA, 1,25% ZDDP	44,4	2,50	81,4	7,01	3,54	Không
1,00% DPA, 1,00% ZDDP	43,7	2,23	57,8	2,79	0,71	Không
1,25% DPA, 0,75 ZDDP	43,9	2,21	75,7	5,10	2,52	Không



a. 2% ZDDP



b. 2% DPA

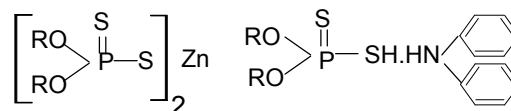


c. 2% tổ hợp ZDDP/DPA (1/1)

Hình 1: Phổ hồng ngoại của các mẫu MBT dầu sỡ với ZDDP, DPA và ZDDP/DPA (1/1)

Kết quả đo phổ hồng ngoại của các mẫu mỡ dầu sỡ trước và sau oxi hóa theo phương pháp GOST 981-75 trong 96 h (hình 2) cho thấy: tổ hợp ZDDP/DPA với tỷ lệ 1/1 trong MBT có phổ hồng ngoại trước và sau oxi hóa hầu như chồng khít nhau (hình 2c) trong khi phổ hồng ngoại của mẫu chứa 2% DPA và 2% ZDDP có sự thay đổi rõ rệt (hình 2a và 2b). Có thể giải thích như sau: ZDDP không bền nhiệt như DPA nên độ bền của MBT khi dùng ZDDP riêng biệt không

bằng trường hợp dùng DPA. Tuy nhiên, khi dùng ZDDP kết hợp với DPA, ZDDP có tính axit, phần axit của ZDDP sẽ tạo muối với DPA thành hỗn hợp hai muối kẽm và amin:

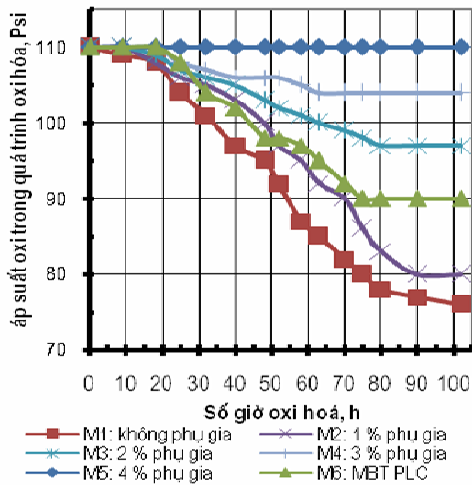


Như vậy, tổ hợp PG ZDDP/DPA với tỷ lệ 1/1 hiệu quả hơn cả so với các tổ hợp PG truyền

thống đã sử dụng cho MBT. Ngoài ra, tổ hợp PG này kết hợp hai cơ chế tác dụng: bắt gốc tự do và phân hủy peroxit.

3. Khảo sát tỷ lệ sử dụng của tổ hợp phụ gia ZDDP/DPA (1/1) đối với MBT gốc DTV

Kết quả khảo sát khả năng chống oxy hóa của các tỷ lệ tổ hợp phụ gia đối với MBT dầu sỡ theo phương pháp ASTM D 942 được trình bày trên hình 3. Khi tỷ lệ sử dụng tổ hợp phụ gia tăng lên từ 1 đến 4% trong MBT sự giảm áp suất oxi sau quá trình oxy hóa cũng giảm dần: từ 30 Psi ở mẫu 1% phụ gia tới không thay đổi ở mẫu 4% phụ gia. Các mẫu 2%, 3% và 4% phụ gia đã có sự giảm áp suất oxi thấp hơn nhiều so với mẫu MBT đa dụng gốc khoáng PLC L3. Khi tăng tỷ lệ phụ gia sử dụng, qua quá trình oxy hóa cũng quan sát thấy thời gian để áp suất oxi cân bằng (không thay đổi nữa) giảm dần: 90 h với mẫu 1%, 80h với mẫu 2%, 65 h đối với mẫu 3% và mẫu 4% đã có áp suất oxi ổn định trong suốt quá trình oxy hóa.



Hình 3: Kết quả đo độ bền chống oxy hóa các mẫu MBT dầu sỡ với tỷ lệ sử dụng tổ hợp ZDDP/DPA (1/1) khác nhau theo ASTM D 942

Có thể thấy rằng tất cả các tỷ lệ phụ gia khảo sát đã có tác dụng chống oxy hóa (khi so sánh với MBT dầu sỡ không phụ gia) và tỷ lệ từ 2 – 4% ZDDP/DPA (1/1) thích hợp chống oxy hóa cho MBT gốc dầu sỡ để mỡ dầu sỡ có khả năng chống oxy hóa tương đương MBT gốc khoáng

4. Áp dụng tổ hợp PG chống oxy hóa

ZDDP/DPA (1/1) trong sản xuất MBT PHSH gốc DTV

Tổ hợp ZDDP/DPA (1/1) với tỷ lệ sử dụng 3% đã được áp dụng để sản xuất thử nghiệm MBT PHSH với dầu gốc là hỗn hợp DTV ve – đậu tương trên dây chuyền công nghệ sản xuất MBT của Công ty APP với quy mô 1500 kg/mẻ. MBT sản xuất thử nghiệm được kiểm tra độ bền chống oxy hóa theo phương pháp ASTM D 942 so sánh với MBT gốc khoáng L3 của PLC trên thị trường. Kết quả cho thấy sự giảm áp suất oxi sau 100 h oxy hóa ở 100°C của MBT PHSH là 6 Psi – bền hơn so với MBT gốc khoáng (với giá trị tương ứng là 20 Psi).

IV - KẾT LUẬN

1. Hiệu quả chống oxy hóa đối với MBT dầu sỡ giảm dần trong dãy sau đây: alkylphenylamin > ZDDP > alkylphenol, trong khi đối với dầu sỡ quan sát thấy ZDDP # DPA.

2. Đối với MBT gốc DTV (đại diện là dầu sỡ) hiệu quả chống oxy hóa của tổ hợp PG ZDDP/DPA (1/1) với tỷ lệ sử dụng từ 2 – 4% có khả năng chống oxy hóa tốt hơn so với các tổ hợp PG truyền thống áp dụng cho MBT gốc khoáng là hỗn hợp alkylphenol/DPA (1/1) hoặc PG A-P. Đó là do sự tăng độ bền nhiệt của tổ hợp PG do sự tạo thành hỗn hợp muối ZDDP và muối dialkyldithiophosphat amin. Ngoài ra, tổ hợp PG có sự cộng hưởng do tác dụng theo cả hai cơ chế bắt gốc tự do và phân hủy peroxit

3. Tổ hợp PG ZDDP/DPA (1/1) với tỷ lệ sử dụng 3% được kiểm chứng trên MBT PHSH sản xuất thử nghiệm trên hỗn hợp DTV ve-đậu tương với kết quả kiểm tra theo ASTM D 942 tốt hơn nhiều so với MBT gốc khoáng trên thị trường (thay đổi áp suất oxi là 6 Psi so với 20 Psi).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lipid Oxidation Research Analyzes Degradation Compounds in Vegetable Oils. Minnesota Impacts, January 5, 2004.
- A. Adhvaryu, C. Sung, S. Z. Erhan. Fatty acids and antioxidant effects on grease

- microstructures, *Industrial Crops and Products*, 21, 285 - 291 (2005).
3. Liwen Hui, Jin Bao Yin, Yao Zhiqin. Biodegradable Lubricating Grease, 29 Jan.2003.
 4. A. Zajeziarska. *Nafta-Gaz*, 59 (7-8), 355 - 360, Instytut Gornictwa naphlawego i gazonictwa, J. CA Section 51 (2003).
 5. Pham Thi Thuy Ha, Do Huy Dinh, Le Kim Dien, Vu An. APP-PHSH3 - The First Biodegradable grease in Vietnam for Wheel bearing application. *Proceeds Inter. Confer. on Automotive Technology for Vietnam*, Hanoi, October 22 - 24 (2005).