

ции окисления при повышенных температурах. Окисление легче всего идёт по месту присоединения боковых цепей или соприкосновения циклов, т. е. по месту третичного атома углерода. Наличие четвертичного атома углерода, особенно в конце боковой цепи, увеличивает стойкость углеводорода против окисления. Присоединение кислорода сопровождается разрывом кольца. Чем выше молекулярная масса, больше число циклов, короче и разветвлённое боковые цепи, тем легче идёт окисление, главными продуктами которого являются кислоты и оксикислоты. Итак, наиболее стабильны по отношению к кислороду, а, следовательно, в составе моторных масел и наиболее желательны, нафтены с небольшим числом циклов и длинными боковыми цепями.

2. Ароматические углеводороды в целом менее склонны к окислению, чем нафтены. Такие углеводороды, как нафталин, антрацен, фенантрен, практически не окисляются воздухом. По мере увеличения молекулярной массы, числа циклов стойкость к окислению уменьшается. Наличие боковых цепей резко увеличивает возможность окисления. Так же, как и у нафтеновых углеводородов, легче всего окисление идёт при наличии в цепи третичного атома углерода. Углеводороды с длинными боковыми цепями, особенно с концевым четвертичным атомом углерода, окисляются труднее. Системы с конденсированными бензольными кольцами более устойчивы, чем углеводороды рядов дифенил- и трифенилметана. Окисление идёт, как правило, без разрыва ароматического кольца. Поэтому за счёт окисления боковых цепей образуются в основном кислоты, а ароматические ядра окисляются до фенолов, фенолокислот и ароматических кислот, которые в дальнейшем уплотняются в смолистые продукты.

3. Гибридные нафтеноароматические системы с боковыми парафиновыми цепями активно реагируют с кислородом и образуют за счёт нафтеновых колец и боковых цепей преимущественно кислые продукты окисления, а за счёт аро-

матической части молекулы — продукты конденсации. При окислении углеводородов этого типа или смесей углеводородов различного строения в первую очередь действие кислорода направляется на боковые цепи, затем окисляются нафтеновые кольца и уже под конец ароматические.

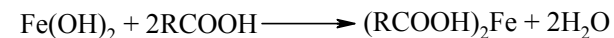
4. При окислении смесей углеводородов ароматические углеводороды оказывают тормозящее действие на реакции окисления нафтенов. Это объясняется тем, что продукты окисления ароматических углеводородов — фенолы — обладают антиокислительными функциями.

Таким образом, наилучший групповой состав масла с точки зрения его химической стабильности отвечает смеси малоциклических нафтеновых, ароматических и гибридных углеводородов с длинными боковыми насыщенными цепями.

Накопление в масле различных продуктов окисления вызывает весьма вредные последствия. Они сводятся к следующему:

1. Низкомолекулярные кислоты интенсивно корродируют металлы и особенно цветные (свинец, кадмий и др.).

2. Высокомолекулярные кислоты в присутствии кислорода и воды реагируют с образующимся в этих условиях гидратом закиси железа:



Соли высших кислот плохо растворяются в маслах, выпадают в осадок и в виде шлама накапливаются на смазываемых поверхностях и в циркуляционной масляной системе. Кроме того, эти соли катализируют первичные реакции окисления.

3. Накопление кислот, а также воды в трансформаторном масле крайне отрицательно отражается на его основной эксплуатационной характеристике — пробивном напряжении, так как при этом растёт его электропроводность.

4. Высокомолекулярные продукты реакций (смолы, асфальтены, карбены) отлагаются в маслоподающей системе, засоряют её и являются одной из причин нагарообразования в цилиндрах двигателей и компрессоров. Нагары в