



## การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นสารเพิ่มคุณภาพในน้ำมันหล่อลื่น

### 5.1 งานวิจัยในอดีต

ปี ค.ศ. 1955 บริษัทเอสซีซีเรซริทแอนด์เอนจิเนียริง จำกัด ได้ศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่จะนำมาใช้เป็นสารด้านการกัดกร่อนในน้ำมันหล่อลื่น ว่าจะต้องประกอบด้วยหมู่คาร์บอนสองถึงสามหมู่ และมีหมู่ต่อไปนี้อย่างน้อยหนึ่งหรือสองหมู่รวมอยู่ด้วย คือ -SC-, (:S)OR, -SC(:S)SR, -SC(:S)NR<sub>2</sub>, -SP(:S)(OR)<sub>2</sub> หรือ -SP(:S)(SR)<sub>2</sub> สารประกอบเหล่านี้สามารถละลายได้ในน้ำมันหล่อลื่น และมักจะผสมด้วยความเข้มข้น 20-95% โดยน้ำหนัก และพร้อมกันนี้ก็ได้ศึกษาถึงวิธีการเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้ด้วย (19)

ปี ค.ศ. 1958 Morton Antler จากบริษัทเอทิล ได้ศึกษาหาสารประกอบโลหะอินทรีย์เพื่อนำมาใช้เพิ่มคุณภาพในน้ำมันหล่อลื่น และพบว่าสารประกอบอัลคิลทินและอัลคิลเจอร์มาเนียมสามารถเพิ่มคุณสมบัติการหล่อลื่นของน้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์พวกไดเอสเทอร์ได้ ส่วนเตตราเมทิลทินสามารถเพิ่มค่าดัชนีความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นได้ และสารประกอบไดบิวทิลทินซิลไฟด์สามารถนำมาใช้เป็นสารด้านการสึกหรอในน้ำมันหล่อลื่นได้เช่นกัน (20)

ต่อมาในปีเดียวกันนี้ Morton Antler ได้สังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์จากอัลคิลทินเฮไลด์กับไซเตียมซิลไฟด์ หรือไฮโดรเจนซิลไฟด์ในแอลกอฮอล์สัมบูรณ์ จะได้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันและสารป้องกันการสึกหรอในน้ำมันหล่อลื่นได้ โดยสารประกอบเหล่านี้สามารถเพิ่มค่าความเป็นกรดได้ 1.7 และเพิ่มความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นได้อีก 9% (21)

ปี ค.ศ. 1962 John O. Smith และเพื่อน ได้ศึกษาพบว่าสารประกอบเตตราฟีนิลทินและบิส(พาราฟีนอกซีฟีนิล) ไดฟีนิลทิน สามารถใช้เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์เช่น พอลิฟีนิลเอเทอร์ได้ ส่วนไดฟีนิลทิน บิส(ไตรคลอโรอะซิเตตรต) นำไปใช้เป็นสารรับแรงกดสูงในน้ำมันหล่อลื่นได้เช่นกัน (22)

ปี ค.ศ. 1976 Chugoku Marine Paints, Ltd. ได้ทดลองเพิ่มความเสถียรของน้ำมันสังเคราะห์ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ พวก

$R_n S_n [S(CH_2)_m CO_2 R']_{4-m}$  (เมื่อ  $n = 1, 2$ ,  $m = 1, 2, 3$   $R = C_{1-12}$  อัลคิล,  
 $R' = C_{1-22}$  อัลคิล) โดยเติมสารประกอบของ  $(CH_3)_2 Sn(SCH_2 CO_2 C_8 H_{17})_2$  ปริมาณ 0.01  
 โมล/กิโลกรัม ลงในน้ำมันโพลีบิวทิลีน (polybutylene) จะสามารถทำให้น้ำมันทนต่อการทำ  
 ปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิ  $175^\circ C$  เป็นเวลานานกว่า 490 นาที (เวลาที่น้ำมันซึ่งไม่ได้เติม  
 สารเติมแต่งถูกออกซิไดส์) (23)

ปี ค.ศ.1979 Nikko Chemicals K.K ได้ทดลองนำสารประกอบไดออกทิลทิน-  
 ไดคาพริเลต (dioctyltin dicaprylate), ไดออกทิลทินไดลอเรต (dioctyltin  
 dilaurate), ไดออกทิลทิน ไดโอลลีเอต (dioctyltin diolate), ไดออกทิลทิน บิส  
 (ไบโนโอลิลลมาลีเอต) (dioctyltin bis monooleyl maleate) และอนุพันธ์อื่น ๆ  
 ที่คล้ายคลึงกับนี้ มาใช้เป็นสารต้านการสึกหรอในน้ำมันหล่อลื่น (24)

ปี ค.ศ.1980 (Jan) Nikko Chemical K.K. Sankyo Organic Chemical  
 Co., Ltd ได้ผลิตน้ำมันที่มีการเพิ่มคุณสมบัติด้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเพิ่มสมรรถนะในการรับ  
 แรงกดสูง โดยเติมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดโออัลคิล บอร์ดแอซิคเอสเทอร์ (ของผสมของ  
 $(8H_{17}SnCSC_{12}H_{24}O)_3 B$  กับ  $[(C_8H_{17})_2 SnCSC_{12}H_{24}O)_2]_3 B_2$ ) แล้วนำไปทดสอบกับเครื่องมือ  
 4-ball tester โดยศึกษาเปรียบเทียบกับน้ำมันที่มีสารประกอบซัลไฟด์โอเลฟิน (25)

และต่อมาในปีเดียวกันนี้ Nikko Chemical K.K Sankyo Organic Chemical  
 Co., Ltd ได้ผลิตน้ำมันที่มีสารประกอบดีบุกอินทรีย์นี้ (เพิ่มคุณสมบัติด้านปฏิกิริยาออกซิเดชันและ  
 สารรับแรงกดสูง) เป็นอุตสาหกรรม พบว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดโออัลคิล ฟอสฟอรัส  
 เอซิคเอสเทอร์  $(C_8H_{17}SnCSC_{12}H_{24}O)_3 [P(OC_4H_9)_2]_2$  70% และ  
 $(C_8H_{17})_2 SnSC_{12}H_{24}O_2 [P(OC_4H_9)_2]_2$  30% สามารถแสดงคุณสมบัติดังกล่าวได้เป็นที่  
 น่าพอใจ (26)

ปี ค.ศ.1981 Hironaka, Sciichiro ได้ทดลองตรวจสอบคุณสมบัติการเป็น  
 สารต้านการสึกหรอของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ เช่น ไดออกทิลทิน ไดคาพริเลต (dioctyltin  
 dicaprylate) โดยการใช้เครื่อง ball-on-disk friction machine โดยศึกษาถึงผลของ  
 อุณหภูมิ แรงที่กระทำและความเข้มข้นของสารประกอบเหล่านี้ว่ามีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ ความเสียหาย  
 อย่างไร นอกจากนี้เขายังพบว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้จะให้คุณสมบัติต้านทานการสึกหรอ  
 ได้ดียิ่งขึ้นเมื่อใช้ร่วมกับสารประกอบซิงค์ไดอัลคิลไดโทโอฟอสเฟต (27)

และในปีเดียวกันนี้ Hironaka, Sciichiro ได้ศึกษาพบว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์  
 เช่น สารประกอบดีบุกอินทรีย์ฟอสไฟด์ (ของผสมระหว่าง  $C_8H_{17}Sn(SC_{12}H_{24}O)_3 B$  68% กับ

$[(C_8H_{17})_2Sn(SC_{12}H_{24}O)_2]_3$  32%) สามารถนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งอเนกประสงค์ในน้ำมันหล่อลื่นได้ โดยเฉพาะสารประกอบดีบุกอินทรีย์บอเรต จะนำมาใช้เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดีมาก (28)

ปี ค.ศ.1984 Wakisono Tetsuo และเพื่อน ได้ทดลองผลิตน้ำมันเกียร์ที่มีการลดแรงเสียดทานลง โดยผสมน้ำมันพื้นฐานกับไดโพลีเมอร์บางตัว แล้วเติมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีกำมะถันและฟอสฟอรัสในโมเลกุล ซึ่งมีสูตรเป็น  $R_mSn(SR_1)_{4-m}$  ( $R =$  อัลคิล หรือ  $-(CH_2)_nCOOR^2$ ,  $R^2 =$  อัลคิล, อัลคอกซีอัลคิล หรือ benzyl,  $m = 1-3$ ,  $n = 1$  หรือ 2) เช่น ไดออกทิลทินบิส(โทโอไกลโคลิด แอซิด ออกทิลเอสเทอร์) และเติมซิลฟูโดลส์โอเลฟินกับฟอสฟอรัส แอซิดลงไปด้วย จะทำให้น้ำมันเกียร์นี้สามารถลดแรงเสียดทานลงได้อีก 13% (29)

## 5.2 สมมติฐานเมื่อใช้เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เนื่องจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ initiation, propagation และ termination ซึ่งในขั้นตอนทั้งสามนี้จะมี hydroperoxide radical ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในเนื้อน้ำมันกับออกซิเจนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย การจะยับยั้งไม่ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ก็คือ การทำลาย หรือป้องกันการเกิด hydroperoxide radical นั้นเอง (ดูรายละเอียดในบทที่ 3) เพราะฉะนั้นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่จะนำมาใช้เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ได้ ควรจะต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. สามารถละลายในน้ำมันหล่อลื่นได้ดี
2. ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในเนื้อน้ำมัน
3. แตกตัวเป็นฟรีเรดิคัลได้ง่าย และให้ฟรีเรดิคัลที่มีความเสถียรมากกว่าฟรีเรดิคัล

ที่เกิดจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

4. สามารถทำลาย hydroperoxide radicals ที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว
5. เป็นสารที่มีความอยู่ตัวสูง

ในการศึกษาครั้งนี้ ได้หยิบยกสารประกอบดีบุกอินทรีย์ต่อไปนี้มาศึกษา คือ เตตราฟีนิลทินและอนุพันธ์, เตตราบิวทิลทินและอนุพันธ์, เตตราออกทิลทินและอนุพันธ์ และสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต สาเหตุที่นำสารประกอบเหล่านี้มาศึกษาเพราะ

1. เคยมีการนำสารประกอบเหล่านี้บางตัว เช่น เตตราฟีนิลทินและอนุพันธ์, เตตราบิวทิลทินและอนุพันธ์ และเตตราออกทิลทินและอนุพันธ์ มาศึกษาเป็นสารเพิ่มคุณภาพใน

น้ำมันหล่อลื่น เช่น สารป้องกันการกัดกร่อน, ป้องกันการสึกหรอ, สารรับแรงกดสูง และ สารป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นต้น (30)

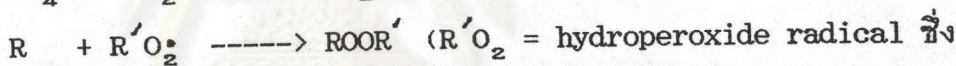
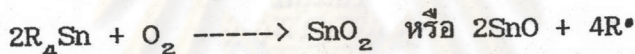
2. เคยมีการใช้สารประกอบซิงค์ไดไฮโอคาร์บาเมต เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในอุตสาหกรรมยาง พลาสติก และน้ำมัน แต่การใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันนั้นต้องประสบกับปัญหา การละลายของสารในน้ำมัน การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดเอทิล ไดไฮโอคาร์บาเมตนั้น เราสามารถเพิ่มจำนวนหรือขนาดของหมู่อัลคิลหรืออัลริลที่เกาะติดกับอะตอมของดีบุกได้ เพื่อให้ สารประกอบนั้น ๆ ไม่มีขั้ว (non polar) มากขึ้น จะได้ละลายในน้ำมันได้ดีขึ้นด้วย

3. สารประกอบดีบุกอินทรีย์นั้น ถ้าแตกออกเป็นฟรีเรดิคัล จะสามารถเพิ่มความเสถียร ของฟรีเรดิคัลได้โดยการเลือกหมู่อัลคิลหรืออัลริลที่ไม่เลกุลมีกิ่งก้านสาขามาก ๆ นั้นเอง

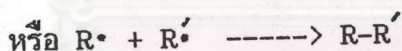
4. ในการแตกตัวเป็นฟรีเรดิคัลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ถ้าทำให้เกิดโลหะดีบุก ด้วย โลหะดีบุกจะสามารถทำหน้าที่ในการหล่อลื่นชิ้นส่วนต่าง ๆ ได้ด้วย

เมื่อพิจารณาโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในการจะยับยั้งปฏิกิริยา ออกซิเดชันแล้ว น่าจะเป็นดังนี้ คือ

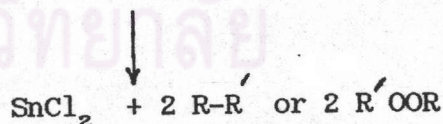
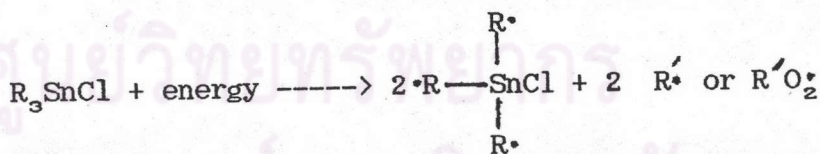
1.

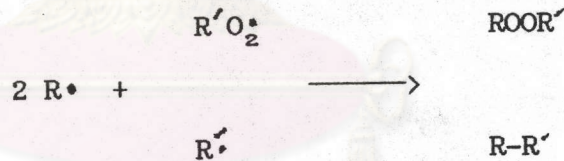
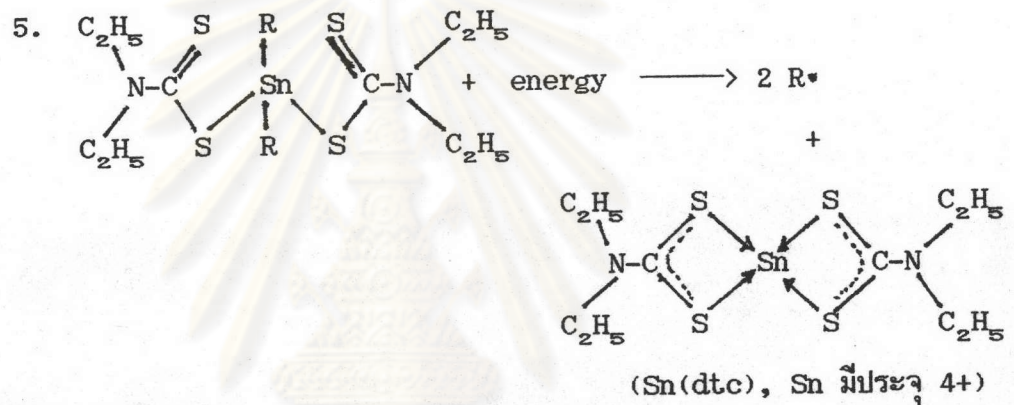
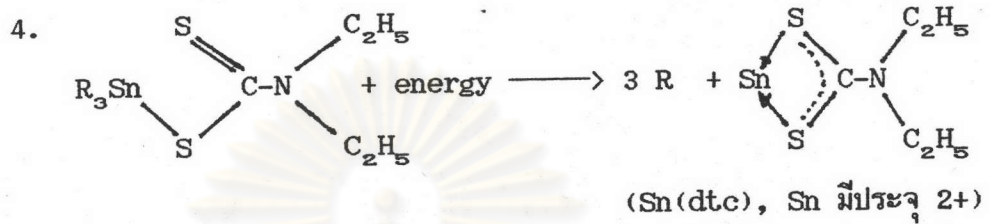
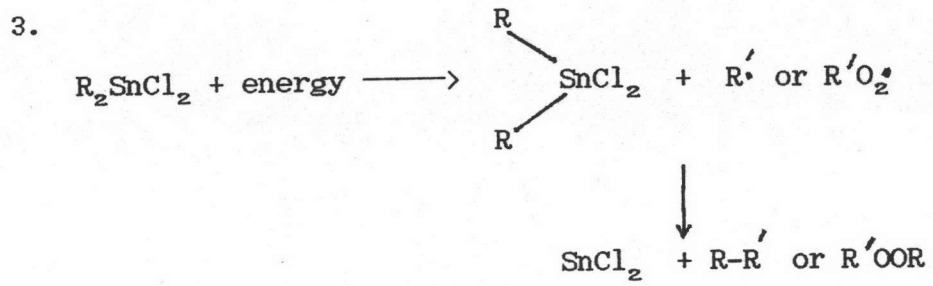


เกิดจากการรวมตัวของออกซิเจนกับสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอน)



2.





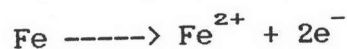
เนื่องจาก  $R'O_2 \cdot$  และ  $R' \cdot$  เป็นฟรีเรดิคัลที่เกิดจากการรวมตัวของออกซิเจนกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมัน เมื่อมาจับกับฟรีเรดิคัลที่เกิดจากสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ทำให้ได้ผลผลิตเป็น  $ROOR'$  และ  $R-R'$  ซึ่งมีความเสถียรมากกว่า  $ROOR$  และ  $R-R$  จึงสามารถยับยั้งปฏิกิริยาในขั้นตอน propagation ไม่ให้เกิดต่อไป ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงสิ้นสุดลงได้

5.3 สมมติฐานเพื่อใช้เป็นสารป้องกันสนิม

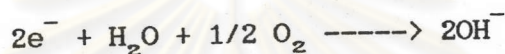
สนิม คือ ออกไซด์ของเหล็ก มีสูตรทางเคมีทั่ว ๆ ไป คือ  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  สนิม

จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้จะต้องมีความชื้นและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ กลไกการเกิดสนิมยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด แต่สมมติฐานที่ยอมรับกันมากที่สุด มีดังนี้

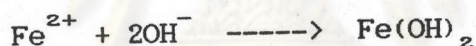
ในอากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์สูง น้ำจะเกิดการควบแน่นกลายเป็นหยดน้ำเกาะอยู่ตามรูหรือช่องว่างของโลหะ ซึ่งของเหลวนี้จะทำให้เกิดเซลล์ไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้น โดยเนื้อเหล็กจะประพจน์ตัวเป็นขั้วลบและให้อิเล็กตรอน



เมื่อมีออกซิเจนมากเกินพอ และสารละลายเป็นกลาง ที่ขั้วบวกจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ทั้งไอออนของเหล็กและไฮดรอกซิลไอออนจะเคลื่อนตัวอยู่ในสารละลายน้ำ แล้วทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์ขึ้น

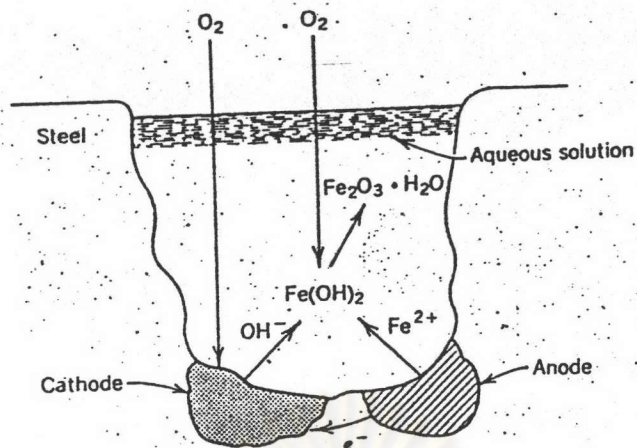


ในกรณีที่มีความชื้นและออกซิเจนมากพอ เฟอร์รัสไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อ เกิดเป็นไฮเดรตเฟอร์ริกออกไซด์ขึ้น



การเกิดไฮเดรตเฟอร์ริกออกไซด์นี้อาจจะมีโมเลกุลของน้ำมากกว่าหนึ่งโมเลกุลก็ได้ ขึ้นกับปริมาณของออกซิเจนและความชื้นที่มากเกินพอ จึงนิยมเขียนสูตรทั่วไปของไฮเดรตเฟอร์ริกออกไซด์ หรือ สนิม เป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ดังรูปที่ 5.1

จากกลไกการเกิดสนิมดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า จะยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดสนิมมิให้เกิดขึ้นได้ จะต้องป้องกันไม่ให้ผิวหน้าของเหล็กสัมผัสกับออกซิเจนและความชื้น สารเคมีที่จะนำมาใช้ป้องกันสนิมจึงต้องมีคุณสมบัติดังนี้ คือ



รูปที่ 5.1 ปฏิกิริยาการเกิดสนิม

1. สามารถเกิดเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ เคลือบอยู่ที่ผิวหน้าของเหล็กได้
2. ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีกว่าเหล็ก
3. สามารถทำลายฤทธิ์กรดที่เกิดจากผลผลิตพลอยได้ของน้ำมันหล่อลื่นให้ลดลงเพื่อป้องกันการกัดกร่อนเนื้อเหล็ก

สารเคมีที่นิยมมาใช้เป็นสารป้องกันสนิมในน้ำมันหล่อลื่น ได้แก่

- อลิฟาติกเอสเทอร์ที่มีโมเลกุลยาว ๆ
- ซัคซิไมด์ (succinimides) ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก
- ซิลฟอนเนต
- เอมีนฟอสเฟต
- เอทอกซีเลตฟีนอล

อนึ่ง การนำสารประกอบดีบุกอินทรีย์มาใช้เป็นสารป้องกันสนิมนั้น สารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้จะต้องสามารถเกิดเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ เคลือบอยู่ที่ผิวหน้าของเหล็กได้ โดยเหล็กเมื่อมีการเคลื่อนที่จะเกิดการเสียดสีกับเนื้อน้ำมันตลอดเวลา ผิวหน้าของเหล็กจะเกิด partially polar ( $\sigma^+$ ) เกิดขึ้น ในขณะที่สารประกอบดีบุกอินทรีย์เองก็จะเกิด partially polar ขึ้นด้วยเช่นกัน โดยอะตอมของดีบุกจะเกิดเป็น  $\sigma^+$  ขณะที่โมเลกุลของสารอินทรีย์เกิดเป็น  $\sigma^-$  ส่วนนี้จึงหันเข้าหาอะตอมของเหล็ก ( $\sigma^+$ ) แล้วเคลือบอยู่ที่ผิวหน้าของเหล็ก โดยหันส่วนที่เป็น  $\sigma^+$  ของอะตอมดีบุกออก เมื่อมีออกซิเจนอยู่ด้วยอะตอมของดีบุกซึ่งเป็น  $\sigma^+$  ก็จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นออกไซด์ของดีบุกแทน ออกซิเจนจึงไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับเหล็กได้ สนิมจึงไม่เกิดขึ้น

แต่ถ้าใช้น้ำมันหล่อลื่นนี้ไปนาน สารประกอบดีบุกอินทรีย์ถูกใช้หมดไป ออกซิเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับเหล็กได้ จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำมันทิ้ง แล้วเติมน้ำมันใหม่เข้าไปแทน



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย