

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ им.  
АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА

---

*На правах рукописи*

**АЛИЕВА ФАТМАХАНЫМ ХЕЙБАР КЫЗЫ**

**ЭФИРЫ И ГЕТЕРОАТОМНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)  
ВИЦИНАЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В  
КАЧЕСТВЕ ОСНОВ И КОМПОНЕНТОВ  
СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ  
(синтез, свойства, применение)**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Баку - 2013

**Работа выполнена в Институте Нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.**

**Научный консультант:** Академик НАН Азербайджана,  
доктор химических наук,  
профессор **Мамедьяров М.А.**

**Официальные оппоненты:** Член-корр. НАН Азербайджана,  
доктор технических наук,  
профессор **Самедова Ф.И.**

Член-корр. НАН Азербайджана,  
доктор химических наук,  
профессор **Салахов М.С.**

доктор химических наук,  
профессор **Рустамов М.А.**

**Ведущая организация:** Институт химии присадок  
им.акад.А.М.Кулиева НАН Азербайджана  
Лаборатория  
«Многофункциональные присадки  
для моторных масел»

Защита состоится «25» октября 2013г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета Д.01.031 в Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ1025, Азербайджанская Республика, г. Баку, пр.Ходжалы,30).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им.акад. Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2013 г.

**Ученый секретарь  
Диссертационного Совета,  
д.х.н., профессор**

**М.Д. Ибрагимова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы:** Интенсивно развивающаяся современная техника ставит весьма жесткие требования к смазочным материалам. Остро стоит вопрос об обеспечении эксплуатации техники в условиях экстремальных изменений температурных режимов. В настоящее время выпускаемые в промышленном масштабе не только нефтяные масла, но и синтетические масла на базе эфиров пентаэритрита и эфиров терминальных дикарбоновых кислот не полностью удовлетворяют требованиям современной и перспективной техники. Поэтому важное теоретическое и практическое значение имеет создание новых типов синтетических масел.

Имеющиеся литературные источники в области эфирных синтетических масел в основном охватывают эфиры с терминальным расположением эфирных групп. Между тем, существуют эфиры с гем- и вицинальным расположением эфирных групп. Ввиду этого синтез и испытание указанных эфиров в качестве основы синтетических масел представляют большой научный и практический интерес.

Одновременно следует отметить, что в литературе мало сведений о корреляции между химической структурой и свойствами синтетических масел. Исходя из этого, проведение широких корреляционных исследований имеет важное теоретическое и практическое значение.

Общеизвестно, что свойства любого химического соединения, зависит от природы химической структуры. В области синтетических масел исследований в этом направлении, к сожалению очень мало. Поэтому проведение подобных исследований в области масел, в особенности в области синтетических масел имеет важное теоретическое и практическое значение.

Диссертация выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХП НАН Азербайджана в 1986-2012 гг. по проблеме «Исследование и разработка метода получения синтетических авиационных масел на базе алифатических и циклических эфиров» - гос. регистрация №76011213; «Разработка методов получения основ синтетических масел специального назначения на базе производных циклических и гетероциклических соединений, способных работать в экстремальных условиях» - гос.

регистрация № 81049012; «Создание синтетических масел, отвечающих требованиям перспективной техники» - гос. регистрация №631 89228; «Создать и внедрить новые сорта смазочных материалов улучшенного качества на минеральной и синтетической основе с применением эффективных присадок и функциональных добавок» - гос. регистрация №01880011826; «Синтез гетероатомпроизводных сложных эфиров и исследование их в качестве смазочных масел» - гос. регистрация №0104 Az 0005 678 618.

**Целью работы** является синтез и исследование корреляции между химической структурой и вязкостно-температурными, и эксплуатационными свойствами эфиров вицинальных дикарбоновых кислот (ВДК);

-используя метод енового синтеза разработан способ получения вицинальных дикарбоновых кислот присоединением малеинового ангидрида (МА) к  $\alpha$ -олефинам ( $C_6-C_{10}$ ) и циклоолефинам;

- разработка методов направленного синтеза эфиров вицинальных дикарбоновых кислот с разнообразной химической структурой;

- химическая модификация синтезированных эфиров, а также их азот-, фосфор-, сера-, бор- и кремнийсодержащих производных и изучение возможности их применения в качестве компонента к смазочным маслам;

-создание различных композиций масел с целью улучшения вязкостно-температурных характеристик при отрицательных температурах и других свойств минеральных масел, расширение ассортимента перспективных смазочных материалов;

**Научная новизна:** Синтезированы и предложены в качестве основ синтетических смазочных масел ранее не описанные в литературе эфиры вицинальных дикарбоновых кислот.

В результате проведенных исследований выявлена и научно обоснована корреляционная зависимость между химической структурой синтезированных соединений и их эксплуатационными свойствами, что создает возможность прогнозировать свойства масел, и позволяет проводить эксперименты более целенаправленно и селективно.

В результате исследований установлено:

-с увеличением числа углеродных атомов от 5 до 10 спиртового радикала в молекуле эфиров вязкость, температура застывания и температура вспышки повышаются. При замене алифатических спиртовых фрагментов на циклические или ароматические заметно

снижается не только низкотемпературные показатели, но и индекс вязкости;

- введение в молекулу оксипропилированного или оксиэтилированного спиртового радикала приводит к повышению вязкости эфира при 100<sup>0</sup>С (от 2,68 – 4,37 мм<sup>2</sup>/с до 1,89-3,58 мм<sup>2</sup>/с), и индекс вязкости (от 106-152 до 141-170);

- комплексные эфиры, содержащие в составе свободные гидроксильные группы, обладают более высокой вязкостью при 100<sup>0</sup>С, высокой низкотемпературной текучестью, низким индексом вязкости, и удовлетворительным значением температуры застывания. Вместе с тем наличие в структуре эфиров свободной ОН-группы ухудшает их термоокислительную стабильность.

- на смазывающие свойства заметное влияние оказывает природа и количество полярных центров, а также пространственная конформация молекулы. Комплексные эфиры, содержащие в молекуле три и четыре сложноефирные группы, и эфиры ВДК циклической структуры по своим смазывающим свойствам превосходят не только другие эфиры ВДК, а также промышленные ДОС и ПЭТ.

- введение в состав молекулы гетероатомов (Si, N, P, B, S) оказывает существенное влияние на свойства эфиров: азотсодержащие эфиры обладают более высокими показателями вязкости; Si- производные эфиров ВДК обладают более высокими показателями индекса вязкости и низкотемпературных свойств. Эфиры, содержащие в своем составе атомы фосфора и серы, проявляют более высокие смазывающие свойства, чем исходные эфиры.

**Практическая значимость.** Синтезировано и идентифицировано более ста ранее неописанных в литературе соединений. Разработаны новые композиции смазочных масел для бытовых часов, составлены технологический регламент и ТУ; разработана новая основа низкозастывающих синтетических смазочных масел для приборов времени спецназначения. Созданы новые композиции топлив, где в качестве антиокислительных добавок использованы эфиры, применение которых снижает осадкообразование. Азотсодержащие производные ВДК проявляют ингибирующие свойства и использованы для получения высокоэффективных консервационных жидкостей.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на Бакинских Международных конференциях по нефтехимии им.Ю.Г.Мамедалиева (Баку,1994, 1998, 2000, 2012), на VI

Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2006), на научной конференции, посвящ. 100-летию академика М.Ф.Нагиева, (Баку, 2008); на научной конф., посвящ. 100-летию академика В.С.Алиева (Баку, 2008); на VII Международной конференции по нефтехимии, посвящ. 80-летию ИНХП (Баку, 2009); на XXV и XXVI Международных конгрессах Химии, проведенной в Турции (Эрзурум, 2011 и Мулла, 2012), на научной республиканской конференции посвященной 100-летию академика А.К.Кулиева (Баку, 2012), на IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Россия, Звенигород, 2012).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 56 научных трудах и защищены 7 патентами.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка использованных литературных источников, включающего 367 наименований и приложений. Содержание работы изложено на 288 страницах компьютерного текста, содержащего 76 таблиц и 32 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель, научная новизна, практическая ценность работы и защищаемые положения, приведены сведения об апробации, публикациях, структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** посвящена критическому анализу современного состояния синтетических сложноэфирных масел, гетероатомных производных дикарбоновых кислот и практических областей применения.

**Во второй главе** приведены показатели качества исходных веществ, результаты синтеза ангидридов ВДК и их сложных эфиров, гетероатомных (азот-, фосфор-, сера-, бор-, кремний-) производных. Определены физико-химические свойства, элементный состав полученных соединений. ИК-спектроскопией доказаны их структуры. В этой главе приведены результаты исследований по созданию смазочных композиций на базе сложных эфиров ВДК с синтетическими углеводородными и минеральными маслами.

**В третьей главе** обсуждаются результаты исследований полученных соединений в качестве смазочных масел. Изучены вязкостно-температурные, термоокислительные, термические,

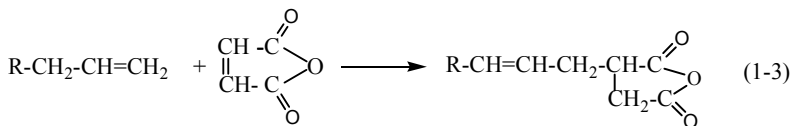
смазывающие и др. свойства в соответствии с существующими общепринятыми требованиями к качеству смазочных масел.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований корреляционной зависимости между химической структурой и вязкостно-температурными, термоокислительными, смазывающими свойствами синтезированных соединений. Выявлен ряд закономерностей, дающие возможность заранее прогнозировать свойства полученных эфиров.

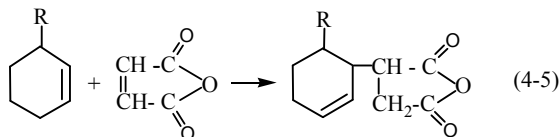
**В пятой главе** приводятся результаты испытаний полученных эфирных синтетических масел, выбор области их практического применения в качестве: дисперсионной среды смазок, основы приборных масел, присадок к дизельному и реактивному топливам, ингибиторов консервационных жидкостей и другие возможные области применения.

### 1. Синтез ангидридов vicинальных дикарбоновых кислот

Реакцией енового синтеза малеинового ангидрида с линейными  $\alpha$ -олефинами, а также с циклическими олефинами, в частности циклогексеном ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) и  $\alpha$ -метил-циклогексеном ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{-CH}_3$ ) были синтезированы ангидриды vicинальных дикарбоновых кислот.



где R =  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ;  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ;



где R = H (4);  $\text{CH}_3$  (5)

Реакция проведена во вращающемся автоклаве при температурах от 180 до 270<sup>0</sup>C при соотношении малеиновый ангидрид: олефины от 1:1 до 1:5, в течение 6÷14 часов. С повышением температуры от 160<sup>0</sup>C до 250<sup>0</sup>C выход конечного продукта увеличивается от 48 до 98%, после 250<sup>0</sup>C выход уменьшается на 5-8%.

При изменении продолжительности реакции от 6 до 14 часов

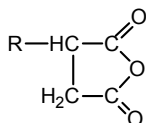
при 240<sup>0</sup>С и соотношении реагирующих компонентов 1:2 выход продукта реакции остается не стабильным, так как после 8 часов часть целевого продукта подвергается разложению.

Структура синтезированных индивидуальных алифатических и циклических ангидридов ВДК подтверждена элементным и спектральными анализами.

Физико-химические свойства синтезированных ангидридов приведены в таблице 1.

Таблица 1

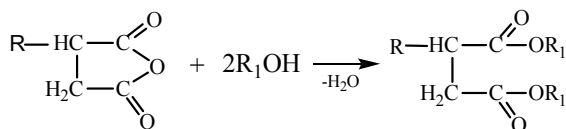
Физико-химические показатели ангидридов ВДК



№	R	Выход, масс %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Т. кип., <sup>0</sup> С/2мм рт.ст.	Элементный состав, %		Брутто-формула	ММ	Т <sub>заст.</sub> <sup>0</sup> С	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
					С	Н				
1	н-С <sub>6</sub> Н <sub>11</sub>	75	1,4703	152-154	$\frac{65,46}{65,93}$	$\frac{7,81}{7,69}$	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182	-44	1,0060
2	н-С <sub>8</sub> Н <sub>15</sub>	73	1,4688	160-162	$\frac{67,94}{68,57}$	$\frac{8,69}{8,57}$	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	210	-46	1,0020
3	н-С <sub>10</sub> Н <sub>19</sub>	69	1,4682	196-198	$\frac{70,11}{70,59}$	$\frac{9,36}{9,24}$	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	238	-	1,0003
4		65	1,4980	150-152	$\frac{67,3}{66,7}$	$\frac{7,1}{6,67}$	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	180	-	0,9341
5		65,3	1,4750	168-170	$\frac{67,1}{68,0}$	$\frac{7,3}{7,21}$	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	194	-	0,9320

## 2. Этерификация ангидридов ВДК

На основе ангидридов ВДК и алифатических спиртов с числом углеродных атомов С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub>, а также циклических, в том числе и ароматических спиртов синтезирован ряд сложных эфиров по следующей схеме:



R=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>; C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>; ц-С<sub>6</sub>H<sub>9</sub>; α-СН<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>H<sub>8</sub>



Изучены физико-химические показатели синтезированных эфиров, с выходом 85-97% масс.от теор. Как показали исследования, этерификация с циклическими спиртами протекает труднее, чем с алифатическими, что позволяет объяснить более высокую продолжительность реакции этерификации.

Эфиры ВДК представляют собой светло-желтую жидкость, хорошо растворяются в органических растворителях. Выявлено, что выход эфиров циклогексенлянтарной кислоты (ЦГЯК) ниже, чем выход соответствующих эфиров гексенлянтарной кислоты (ГЯК).

## **2.1 Исследование вязкостно-температурных свойств**

Изучены вязкостно-температурные свойства эфиров полученных на основе ангидридов гексенил - (ГЯК), октенил - (ОЯК), деценил - (ДЯК), циклогексенил - (ЦГЯК) и  $\alpha$ -метил-циклогексенлянтарных кислот (МЦГЯК) и алифатических, циклических, а также ароматических спиртов (таблица 2).

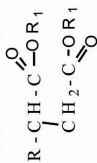
Как видно из данных таблицы 2, с увеличением числа углеродных атомов спиртового радикала, вязкость, температура застывания и температура вспышки эфиров увеличиваются.

Полученные данные показывают, что вязкостно-температурные свойства синтезированных эфиров ВДК обуславливаются природой и конформацией спиртового радикала. Наличие разветвленной структуры, а также циклических фрагментов снижает гибкость молекулы, и это особенно заметно при низких температурах. Следует однако, отметить, что почти во всех случаях уровень низкотемпературной вязкости исследованных эфиров с алифатическими спиртовыми радикалами не превышает  $2225 \text{ мм}^2/\text{с}$ , что вполне соответствует требованиям к синтетическим смазочным жидкостям. При этом исключение составляют лишь эфиры, содержащие циклические спиртовые радикалы.

Вицинальным эфирам циклических дикарбоновых кислот (ЦГЯК и м-ЦГЯК) присуща такая же зависимость вязкостно-температурных свойств, что и для эфиров вицинальных алифатических дикарбоновых кислот. Но по сравнению с ними эфиры циклических дикарбоновых кислот обладают более высокой вязкостью и температурой застывания.

Таблица 2

## Вязкостно-температурные свойства симметричных эфиров АЯК



№	R	R <sub>1</sub>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при °С						Индекс вязкости	Температура, °С		
			100	50	0	-10	-20	-30		-40	заст.	выпш.
6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,42	3,21	25,76	56,26	101,2	290,3	511,56	119,2	-72, дв	168
7	- "" -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,65	3,83	32,55	61,33	111,5	301,2	575,63	101,5	-70	172
8	- "" -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,54	7,07	53,39	70,3	179,8	542,4	1342,70	125,0	-66	212
9	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	3,04	8,09	63,33	121,8	283,79	650,41	1470,63	152,2	-64	223
10	- "" -	втор-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,08	8,48	-	-	-	2225,28	-	142,0	-62	240
11	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5,52	27,52	1891,2	4392,44	27699,3	-	-	33,5	-34	228
12	- "" -	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	5,68	28,61	1984,05	4585,86	28560,8	-	-	36,5	-36	230
13	- "" -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3,53	12,09	211,93	641,88	2697,9	16112,9	-	76,0	-36	246
14	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2,18	5,52	35,25	66,32	148,9	364,98	712,32	118,0	-66	210
15	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2,40	6,00	32,52	66,64	152,2	394,22	718,65	133,6	-66	214
16	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5,65	28,02	1999,93	4665,5	32352,6	-	-	33,6	-34	232
17	- "" -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3,68	12,85	215,3	647,7	2785,36	17752,6	-	80,9	-32	248
18	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2,59	7,08	36,20	67,55	151,26	370,2	855,62	112,9	-62	218
19	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2,96	8,24	55,58	72,22	165,4	402,32	906,72	138,1	-62	222
20	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5,92	30,12	2008,82	4988,74	34210,1	-	-	37,3	-30	240
21	- "" -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3,88	13,55	288,74	702,2	2987,5	19984,4	-	96,7	-32	254
22	n-C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2,47	6,66	-	-	864,1	-	9463,0	106,2	-60	208
23	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3,27	9,79	-	-	916,4	-	9994,3	120,0	-57	210
24	- "" -	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,78	11,3	-	-	1012,7	-	10825,0	149,9	-54	212
25	- "" -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,85	12,6	-	-	1118,5	-	11101,4	118,2	-52	212
26	- "" -	изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,11	13,9	-	-	1205,8	-	12460,4	117,5	-60	220
27	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>19</sub>	4,48	15,51	-	-	-	-	-	120,2	-36	220
28	- "" -	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4,69	16,28	-	-	-	-	-	124,3	-36	236
29	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	4,27	16,49	-	-	-	-	10888,5	67,5	-52	212
30	- "" -	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	4,55	18,31	-	-	-	-	12765,4	65,8	-46	218
31	- "" -	n-C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	4,95	21,31	-	-	-	-	12948,6	60,8	-42	230
32	- "" -	изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,16	15,92	-	-	-	-	15025,5	53,2	-44	228

## 2.2. Определение термоокислительной стабильности

Термоокислительную стабильность синтезированных эфиров, а также гетероатомных производных ВДК изучали в объеме. Испытание проводилось при 200<sup>0</sup>С в течение 10 часов. Данные приводятся в таблице 3.

Определена стабильность моногептилового эфира ГЯК. Приращение вязкости моноэфира высокое (96,44%), кислотность не определена поскольку очень высокая, тем не менее коррозия на пластинке алюминиевого сплава АК-4 отсутствует, а на стальной пластинке марки ШХ-15 соответствует 0,102 мг/см<sup>2</sup>. Испаряемость этого моноэфира составляет 5%. Результаты окисления моноэфиров однозначно доказывают наличие кислотных групп в составе масла, что и является источником образования кислых продуктов уплотнения. Однако это не влияет на повышение коррозии на металлах. Определение термоокислительной стабильности эфиров ЦГЯК показало, что термоокислительная стабильность диэфиров ЦГЯК (23, 24) довольно высокая (табл. 3). Так, например, н-дигептиловый эфир ЦГЯК (24) кислоты не корродирует пластинки ШХ-15 и АК-4 при испытании. Приращение вязкости при 100<sup>0</sup>С этого эфира составляет 67,64%. Количество полученного осадка после окисления, нерастворимого в изооктане, не превышает 0,09%. Циклические эфиры ГЯК (12, 13) по всем параметрам термоокислительной стабильности уступают эфирам с алифатическим спиртовым радикалом. Увеличивается кислотное число (9,09 мгКОН/г (13) против 0,55 мгКОН/г (8)), количество осадка не растворимого в изооктане составляет 1,16% масс против 0,06% масс., соответственно. Появляется коррозия на пластинках ШХ-15.

Несмотря на наличие (С=С) двойной связи в молекуле, после окисления отсутствует резкое приращение вязкости эфиров (табл.3). Анализ ИК- и ПМР<sup>1</sup>Н спектров сложных диэфиров ВДК до и после окисления дает основание предположить, что в их структуре С=С связь алкенильного фрагмента экранирована и доступ к ней кислорода при окислении затруднен. Вероятно окисление протекает за счет третичного атома углерода, находящегося в α-положении. По показанию спектров эфиров ВДК выяснилось, что после окисления за счет разрыва α-С–Н связи образуется радикал, взаимодействие которого с молекулярным кислородом приводит к образованию пероксидных радикалов, рекомбинация которых приводит к получению молекулярных продуктов реакции.

Таблица 3

## Термоокислительная стабильность симметричных эфиров ГЯК

№	R <sub>1</sub>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 100 <sup>0</sup> С		Приращ. вязк., %	Кис. число, мгКОН/г	Осадок не раств. в изоокт., % масс	Коррозия, мг/см <sup>2</sup>		Испар., % масс
		до окис.	после окис.				АК-4	ШХ- 15	
*	н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	6,18	12,14	96,44	-	0,302	отс	0,102	5,0
8	н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2,54	3,10	22,05	0,55	0,06	отс	отс	0,94
9	н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,04	3,71	22,03	4,49	0,0860	отс	отс	3,83
10	изо-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2,93	3,57	21,84	1,4	0,11	отс	отс	3,63
12	CH <sub>3</sub> - 	5,42	7,33	35,28	16,46	0,84	отс	-0,509	7,33
13	 -CH <sub>2</sub> -	3,53	3,95	11,89	9,09	1,16	отс	0,608	1,70
23	н-С <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3,39	6,82	72,86	5,86	0,05	0,004	0,001	1,74
24	н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,85	6,45	67,64	3,9	0,09	отс	отс	1,67
**	н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,04	5,50	81	3,3	0,02	отс	отс	1,54
**	н-С <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3,55	5,68	60	1,2	0,03	отс	отс	2,1

Примечание: 1. \* моногептиловый эфир ГЯК 2. \*\* АЯК ( $\alpha$ -олефины 40-140<sup>0</sup>С)

### 2.3 Исследование смазывающих свойств синтезированных эфиров

Результаты исследований трибологических свойств эфиров ВДК приводятся в таблице 4.

Таблица 4

## Смазывающие свойства эфиров ГЯК и ЦГЯК

Данные	Эфиры												
	8	9	11	12	13	22	23	24	25	26	30	ДОС	Эфир ПЕТ
Индекс задира, И <sub>з</sub> , Н	26	26	25	27	26	28	28	29	29	29	30	25,6	29
Критическая нагрузка, Р <sub>к</sub> , кгс	56	56	56	56	56	60	60,5	71	60	61	67	50	50
Нагрузка сваривания, Р <sub>с</sub> , кгс	135	135	135	135	135	150	150	150	150	150	150	-	-
Диаметр пятна износа, D <sub>и</sub> , мм	1,0	0,95	0,72	0,69	0,79	1,0	0,99	1,04	1,01	0,99	1,1	0,69	0,79

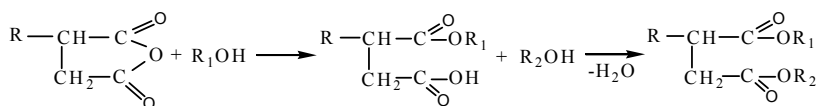
Как видно из данных табл. 4, симметричные эфиры ГЯК, ЦГЯК и МЦГЯК имеют высокий индекс задира (26-30), у этих эфиров высокие показатели критической нагрузки (Р<sub>к</sub>) и нагрузки сваривания (Р<sub>с</sub>).

Установлено, что длина алкенильного радикала вицинальных диэфиров не оказывает существенного влияния на противоизносные свойства. Среди вицинальных диэфиров лучшими противоизносными свойствами обладают эфиры, полученные на основе

ангидридов ЦГЯК и МЦГЯК. По всей вероятности это объясняется пространственной конформацией цикленового фрагмента, что способствует образованию более прочной защитной пленки на поверхности трущихся тел.

### 3. Синтез несимметричных и оксиалкилированных эфиров ВДК

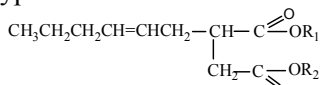
Ступенчатой этерификацией с учетом степени активности молекулы спирта были синтезированы несимметричные эфиры ВДК, в молекуле которых содержатся две разные спиртовые группы, например, алифатического и алициклического, а также алифатического и ароматического типа.



Исследование зависимости вязкостно-температурных свойств от природы химической структуры синтезированных несимметричных и смешанных эфиров приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Вязкостно-температурные свойства несимметричных эфиров ГЯК



№	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при °С			Индекс вязкости	Температура, °С	
			100	50	-40		застыв.	вспыш.
33	н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	н-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3,01	8,51	2331,46	125,8	-62	224
34	ц-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,24	5,40	11783,5	125,6	-66	202
35	ц-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2,76	7,69	2534,52	123,0	-66	224
36	ц-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	н-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3,52	11,07	4474,98	114,0	-58	236
37	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2,78	8,03	3906,34	105,6	-60	226
38	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	н-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,08	9,42	4034,0	103,0	-58	232
39	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,12	14,98	4826,49	87,4	-52	228
40	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2,60	6,82	3335,24	128,58	-62	224
41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	н-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2,86	7,92	3449,25	124,28	-62	236
42	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,22	9,40	4175,9	123,7	-60	240
43	* н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,34	10,96	-	84,1	-48	202
44	* н-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	н-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	4,13	15,05	-	81,5	-42	214
45	** н-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	н-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3,15	9,62	2488,65	113,7	-54	232

Примечание: 1.\*- смесь спиртов ангидрида МЦГЯК;

2.\*\*- смесь спиртов ангидрида ГЯК

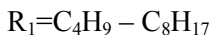
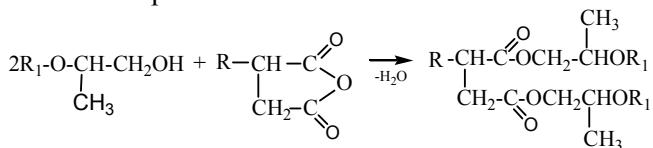
Ведение алифатического радикала в молекулу дибензилового эфира ВДК (41) влияет на вязкость при 100<sup>0</sup>С, существенно улучшает низкотемпературную текучесть, понижает температуру застывания и повышает индекс вязкости.

Эфиры, синтезированные смесью различных спиртов, по своим вязкостно-температурным свойствам отличаются от несимметричного эфира, полученного этими же спиртами поэтапно (эфир 45). Это объясняется тем, что при реакции со смесью, в первую очередь, в реакцию этерификации вступает наиболее активная молекула спирта и в результате, полученный продукт представляет собой смесь из двух симметричных эфиров.

Конформационное состояние молекулы является в принципе одним из определяющих факторов свойства полученных эфиров. Так, например, несимметричные эфиры, содержащие в составе молекулы наряду с циклическим спиртовым радикалом и алифатический радикал (эфир 35 и 42), обладают более высокими показателями термоокислительной стабильности, чем соответствующие дициклические эфиры.

В случае дициклогексилового эфира (11) замещение одного циклического фрагмента на алифатический улучшает испаряемость (5,2% масс. у эфира (35) против 7,33% масс. у эфира 12). В отличие от симметричного эфира коррозия отсутствует на обеих пластинках, почти в 2,5 раза уменьшается кислотное число (5,2 мгКОН/г (35) против 16,46 мгКОН/г у (12)). Значительно уменьшается количество нерастворимого осадка в изооктане (0,84% масс. у эфира (12) против 0,1% масс у эфира (35)).

Симметричные эфиры ВДК представляют собой маловязкие жидкости (вязкость при 100<sup>0</sup>С 1,42 до 5,92 мм<sup>2</sup>/с), и это ограничивает области их применения. Для получения эфиров, обладающих более высокой вязкостью при 100<sup>0</sup>С с сохранением при этом уровня низкотемпературных характеристик, синтезировали оксипропилированные и оксиэтилированные эфиры, выход которых составил 62-82% от теор.



Алкоксиизопропиловые эфиры ВДК отличаются от других симметричных эфиров наличием различных функциональных групп: в этих эфирах имеются две сложноэфирные и две простые эфирные группы, которые, несомненно, оказывают влияние на их свойства. Результаты исследований вязкостно-температурных свойств алкоксиизопропиловых эфиров приведены в табл.6.

Таблица 6

Вязкостно-температурные свойства алкоксиизопропиловых эфиров ВДК

№	R <sub>1</sub>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при °С			ИВ	Температура, °С	
		100	50	-40		заст.	вспыш.
46	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,68	6,82	2002,48	150,7	-66	190
47	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3,01	8,16	2160,04	141,12	-64	218
48	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,05	12,69	3926,83	144,8	-56	258
49*	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> - C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	3,50	9,86	1736,77	158,2	-61	264
50**	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3,98	11,87	12463,2	164,0	-48	222
51**	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4,44	13,32	12658,4	162,3	-48	234
52**	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4,82	14,13	-	170,0	-46	240
53**	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	4,98	14,86	-	167,2	-42	248

Примечание: 1. \*оксипропилированный эфир смеси спиртов ГЯК

2. \*\* оксиэтилированные эфиры ЦГЯК

Диалкоксиизопропиловые эфиры ГЯК по сравнению с эфирами с алифатическим спиртовым радикалом, характеризуются более высокой вязкостью при 100<sup>0</sup>С (2,68-4,05 мм<sup>2</sup>/с против 1,65-3,04 мм<sup>2</sup>/с, соответственно), более высокой температурой вспышки (190-258<sup>0</sup>С против 172-223<sup>0</sup>С) и индексом вязкости (например, у диалкоксидибутилового эфира 150,7 против 106,5 пунктов у дибутилового эфира, соответственно).

Несмотря на то, что вязкость при -40<sup>0</sup>С у алкоксиизопропиловых эфиров выше, чем у соответствующих алифатических эфиров, температура застывания почти остается на уровне, а с удлинением спиртового радикала разница уменьшается. Это можно объяснить наличием в молекуле этих эфиров простых эфирных связей и разветвленной структурой изопропилного фрагмента, расположенного между двумя эфирными связями.

Изучены вязкостно-температурные свойства оксиэтилированных эфиров ЦГЯК. Данные приводятся в табл.6.

У оксиэтилированных эфиров (50-53) увеличивается вязкость, индекс вязкости, температура вспышки. Оксиэтилирование спирта приводит к повышению температуры застывания, что можно

объяснить увеличением углеродной линейной цепи спиртового радикала при оксиэтировании.

Определена термоокислительная стабильность оксипропилированных эфиров ГЯК. Оксипропилированные эфиры, также как и симметричные эфиры, не подвергают коррозии пластинки АК-4 и ШХ-15. Количество осадка, нерастворимого в изооктане (0,013 – 0,72%), низкое. В оксипропилированных эфирах увеличение спиртового радикала мало влияет на показания термоокислительной стабильности.

Определено, что приращение вязкости эфира, полученного смесью оксипропилированных спиртов (49) намного ниже (52,57%), чем у индивидуальных эфиров, например, у эфира (48) оно соответствует 84,69%. Количество осадка, нерастворимого в изооктане, уменьшается от 0,72% масс (48) до 0,013% масс (49).

Данные трибологических характеристик несимметричных и оксипропилированных эфиров ГЯК приведены в таблице 7.

Таблица 7

Смазывающие свойства несимметричных и оксипропилированных эфиров ГЯК

Данные	№ Эфиров							
	35	Ц-С <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	37	38	40	41	47	48
Индекс задира, I <sub>з</sub> , Н	26	26	25	25	26	26	26	26
Критическая нагрузка, Р <sub>к</sub> , кГс	56	56	56	56	56	56	56	56
Нагрузка сваривания, Р <sub>с</sub> , кГс	135	135	133	135	126	126	137	137
Диаметр пятна износа, D <sub>и</sub> , мм	0,88	0,86	0,87	0,85	0,80	0,79	0,70	0,73

Структурная модификация почти не влияет на трибологические свойства этих эфиров. Диаметр пятна износа у несимметричных эфиров с увеличением числа углеродных атомов в спиртовом радикале уменьшается (например, у эфира (35) диаметр пятна износа соответствует 0,88 мм, а у эфира с н-гептиловым радикалом – 0,86мм). Это закономерно, так как при получении несимметричных эфиров нарушается симметрия эфирных молекул, тем самым повышается полярность молекул и, следовательно, облегчается адсорбция молекул эфира на поверхность трущихся металлов.

Оксиалкилированные эфиры ГЯК, в отличие от симметричных



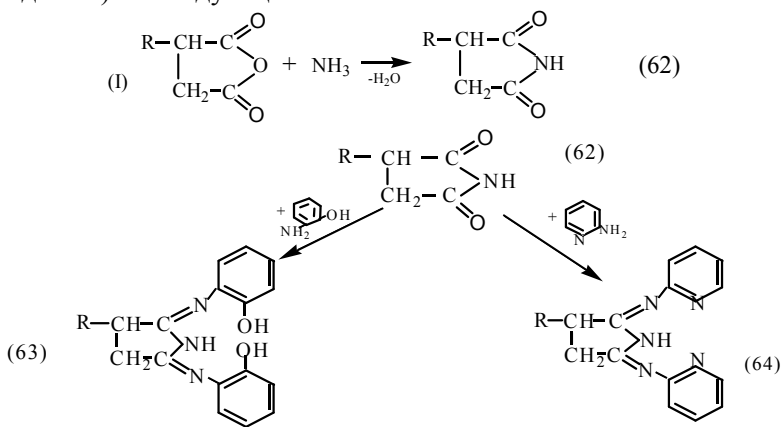
эфиров, в составе молекулы содержат два полярных центра, такие как простые и сложные эфирные группы, и за счет этих групп обладают более высокими показателями как противозадирных, так и противоизносных свойств.

#### 4. Синтез азотсодержащих производных ВДК

Известно, что азотсодержащие производные дикарбоновых кислот, в том числе полиалкенилентарных кислот, применяются в качестве присадок к смазочным маслам (сукцинимидные присадки). Поэтому представлял интерес ввести в структуру синтезированных нами вицинальных диэфиров атомов азота.

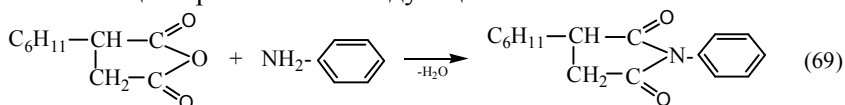
В качестве исходного ангидрида ВДК взяты ангидриды ГЯК и ЦГЯК, а в качестве аминов использованы амины различной структуры; ароматические (бензиламин, анилин, о-аминофенол) и алифатические (диэтиламин, полиэтиленполиамин) амины, а также аммиак.

На основе имида ГЯК (62) (выход составил ~85%) были получены Шиффовы основания (63) и (64). С этой целью имид ГЯК подвергали конденсации с о-аминофенолом (или о-аминапиридином) по следующей схеме:

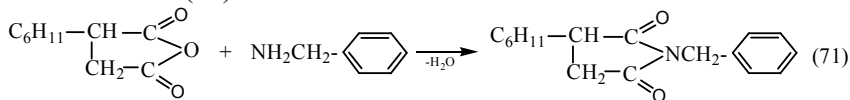


Проведена реакция между ангидридом ГЯК и алифатическими, ароматическими аминами, а также моноэтанол амином.

Реакция протекает по следующей схеме:



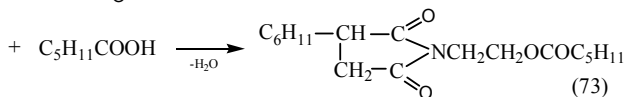
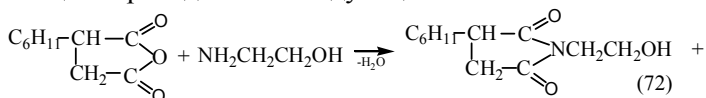
По аналогичной методике, проводили реакции между ангидридом ГЯК и полиэтиленполиамином (ПЭПА)- (70), бензиламином (71)



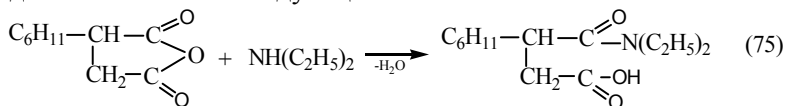
В случае синтеза с ПЭПА (70) получено соединение, представляющее собой густую жидкость светло-коричневого цвета, а с бензиламин (71) представляет жидкость желтого цвета.

Взаимодействием ангидрида ГЯК с моноэтаноламином в соотношении 1:1 получена вязкая жидкость светло-коричневого цвета (72). Далее, имид моноэтаноламина ГЯК этерифицировали капроновой и пеларгоновой кислотами. Получили капроновый (73) и пеларгоновый (74) эфиры моноэтанолимида ГЯК с выходом 67,8 и 53,7%, соответственно.

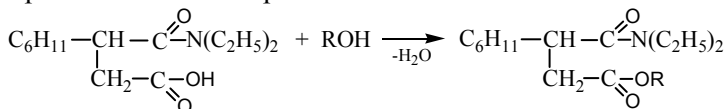
Реакцию проводили по следующей схеме:



Азотсодержащие моноэфиры синтезированы взаимодействием ГЯК с диэтиламином по следующей схеме:



Полученный моноамид этерифицировали с алифатическими, а также ароматическим спиртами:



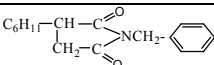
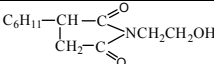
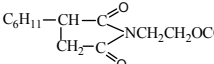
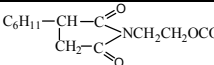
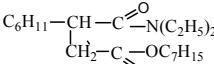
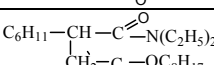
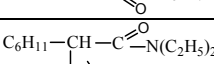
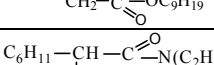
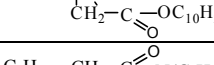
R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>(76); C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(77); C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>(78); C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>(79); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>(80)

Полученные эфиры монодиэтиламида ГЯК представляют собой прозрачную жидкость, соломенного цвета.

Определены вязкостно-температурные свойства синтезированных азотсодержащих соединений, данные которых, приводятся в таблице 8.

Таблица 8

## Вязкостно-температурные свойства азотсодержащих производных ГЯК

№	Вещество	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при °С			ИВ	Температура, °С	
		100	50	-40		застыв.	вспыш.
71		5,22	33,4	-	-127,2	-22	196
72		9,53	80,23	-	-34,6	-28	152
73		5,51	25,50	-	59	-38	133
74		7,5	51,3	*13036,28	-10,5	-24	181
76		2,6	7,2	1659,2	-58	196	105
77		3,6	10,5	4031,1	-56	198	152
78		3,7	11,5	4171,9	-54	201 204	132,4
79		3,79	11,7	4203,5	-52	210	141,4
80		3,92	14,7	**4560,8	-34	212	51,9
	ДОС ТУ6-06-11-88	≥ 3,2	8,89	*** <10000	-60	>216	-
	36/1 КУ А (ТУ38.201384-78)	≥ 3,5	-	<12500	<-60	> 195	-

Примечание: \*вязкость при -30°С; \*\*вязкость при -20°С;  
\*\*\*вязкость при -54°С

Как видно из данных, все эти азотсодержащие производные ВДК по своим вязкостно-температурным показателям не соответствуют требованиям, предъявляемым к синтетическим маслам. Поэтому эти соединения нами были использованы в качестве компонента к смазочным маслам. Азотсодержащие моноэфиры ГЯК, полученные на основе ангидрида ГЯК, диэтиламина и одноатомных спиртов (табл.8) в зависимости от химической структуры имеют хорошие показатели вязкостно-температурных свойств. По своим вязкостно-температурным

свойствам указанные эфиры могут быть применены в качестве основ, и компонентов смазочных масел.

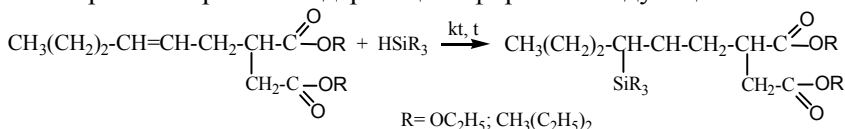
При введении вместо алифатического спиртового радикала ароматического (80) (в частности бензилового) ухудшаются лишь низкотемпературные свойства.

Азотсодержащие производные ЦГЯК представляют собой либо кристаллические, либо смолообразные вещества.

### 5. Кремнийсодержащие производные ГЯК

В молекуле ангидрида ГЯК имеются два активных центра: ангидридное кольцо и двойная связь алкенильной части. Для синтеза кремнийпроизводных ГЯК использовали второй активный центр.

На базе сложных эфиров ГЯК и алкил-, алкоксисиланов синтезированы кремнийсодержащие эфиры по следующей схеме:



Реакцию проводили в присутствии катализатора Спайера (0,1 н раствор H<sub>3</sub>PtCl<sub>6</sub> в изопропиловом спирте) при 80<sup>0</sup>С в течение 16 часов. Si-содержащие эфиры представляют собой жидкость желтого цвета. Выход 78,5% -80,3% от теор. Силированные эфиры отличаются от диэфиров содержанием С-Si-связи и обладают повышенной вязкостью при 100<sup>0</sup>С (табл.9).

Таблица 9

Вязкостно-температурные свойства кремнийсодержащих эфиров ГЯК

№	Вещество	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при <sup>0</sup> С		Температура, <sup>0</sup> С		ИВ
		100	50	Заст.	Вспыш.	
90	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-CH}\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	4,09	10,61	-72 дв.	223	210
91	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-CH}\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_6\text{H}_{13} \end{array}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_6\text{H}_{13} \end{array}\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	4,28	13,14	-72	247	170,2
92	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-CH}\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	6,12	17,89	-70	228	172,5

93	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_{13}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_{13}$	6,35	18,14	-68	232	178,2
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$	1,89	4,55	-68	174	106,5
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_{13}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_{13}$	2,28	5,92	-66	206	107
	Ди(2-этилгексил)себацат ДОС (ТУ 6-06-11-88) (ГОСТ 8728-88)	не менее 3,2	не менее 8,89	не выше -60	не ниже 216	-

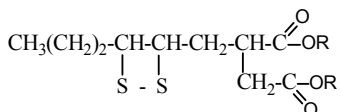
Индекс вязкости кремнийсодержащих эфиров намного выше, чем у соответствующих диэфиров (например, для эфира (90) – 210 пунктов против 106,5 для дибутилового эфира ГЯК), они обладают более низкой температурой застывания.

В результате исследований показана возможность получения высококачественных основ и компонентов смазочных масел на базе кремнийсодержащих производных диэфиров ГЯК.

## 6. Серосодержащие соединения ГЯК

Для сульфирования синтезированных сложных эфиров ГЯК использовали элементарную серу. Реакцию проводили в присутствии толуола при температуре 110-115<sup>0</sup>С в течение 8-8,5 часов. Сульфидированные диэфиры ГЯК, жидкости с запахом сероводорода.

По данным ИК-спектра сульфидированные эфиры имеют следующую формулу:



где R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (94); C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(95); C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>(96); C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(97); C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>(98); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>(99)

Выход сульфидированных эфиров 75,4% - 94,2% от теор.

Исследованы вязкостно-температурные свойства сульфидированных эфиров ГЯК (табл.10).

Таблица 10.

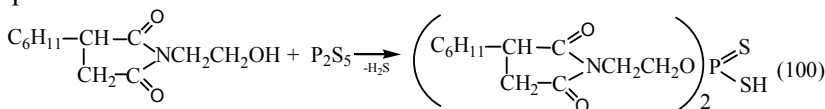
## Вязкостно-температурные свойства сульфидированных эфиров ГЯК

№	Вещество	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при °С			ИВ	Т <sub>заст.</sub> , °С	Т <sub>всп.</sub> , °С
		100	50	-40			
94	S-дибутиловыйэфир ДЯК	4,57	16,34	2432,4	122,6	-48	208
95	S-дигексиловыйэфир ГЯК	2,8	7,3	1574,6	118,0	-56	204
96	S-дигептиловыйэфир ГЯК	3,1	8,6	2226,5	140,5	-54	204
97	S-диоктиловыйэфир ГЯК	5,15	16,47	2402,3	155,0	-52	220
98	S-дидециловыйэфир ГЯК	6,89	25,8	4896,6	136,0	-46	256
99	S-ди-метил-циклогексиловый эфир ГЯК	6,73	39,91	-	12	-20	234

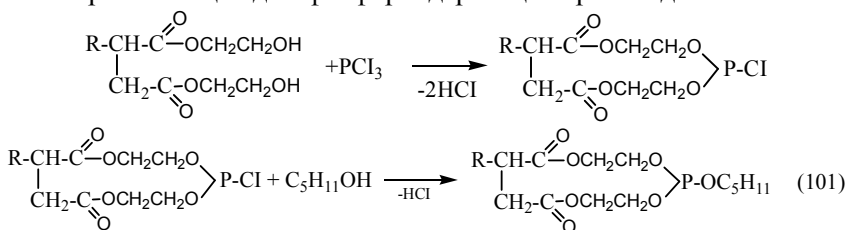
Вязкость при 100°С у сульфидированных сложных эфиров более высокая, чем у исходных диэфиров. Например, вязкость при 100°С у дигептилового эфира ГЯК (8) 2,54 мм<sup>2</sup>/с, а у соответствующего сульфидированного эфира (96) 3,1 мм<sup>2</sup>/с, при 50°С 7,07 мм<sup>2</sup>/с против 8,6 мм<sup>2</sup>/с, при минус 40°С 1342,7 мм<sup>2</sup>/с против 2226,36 мм<sup>2</sup>/с. Температура застывания повышается от минус 66°С до минус 54°С. Резко увеличивается индекс вязкости (от 125 до 140,5 пунктов у сульфидированного).

## 7. Синтез фосфорсодержащих производных ГЯК

На основе моноэтанолимида ГЯК и Р<sub>2</sub>С<sub>5</sub> синтезировано фосфорсодержащее производное ГЯК. Получено хорошо растворяющееся в ацетоне смолообразное вещество темного цвета с запахом меркаптана.



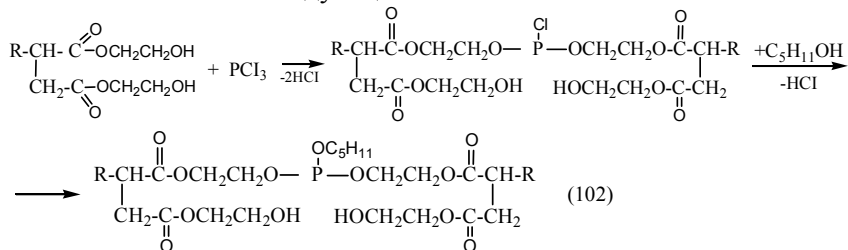
На основе диэтиленгликолевого эфира и РСl<sub>3</sub> было синтезировано еще одно фосфорсодержащее производное ГЯК:



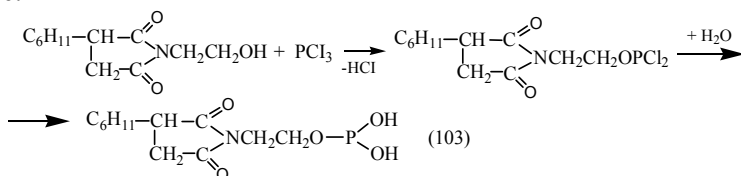
Реакция происходила экзотермически. Выделялся HCl. Выделение хлороводорода определяли по лакмусовой бумаге.

Реакцию диэтиленгликолевого эфира ГЯК с РСl<sub>3</sub> проводили в

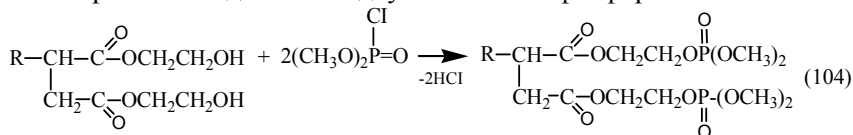
соотношении 2:1 по следующей схеме:



Синтезирован фосфорсодержащий эфир ГЯК взаимодействием ангидрида ГЯК, с моноэтаноламином и  $\text{PCl}_3$ . Полученное темно-желтого цвета соединение подвергли гидролизу по следующей схеме:



Взаимодействием диэтиленгликолевого эфира с диметоксичлорангидридом фосфорной кислоты  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{ClP=O})$  было синтезировано соединение с двумя атомами фосфора:



Вязкостно-температурные свойства фосфорсодержащих производных ГЯК приведены в таблице 11.

Таблица 11

Вязкостно-температурные свойства фосфорсодержащих производных ГЯК

№	Вещество	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с			ИВ	T <sub>заст.</sub> <sup>0</sup> С
		100 <sup>0</sup> С	50 <sup>0</sup> С	-40 <sup>0</sup> С		
1	2	3	4	5	6	7
100	$  \left( \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH-C(=O)-NCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{-C(=O)-NCH}_2\text{CH}_2\text{O}  \end{array} \right)_2 \text{P(=S)SH}  $	54,75	1127,85	-	12,04	-5
101	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH-C(=O)-OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{-C(=O)-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \text{P-OC}_5\text{H}_{11}  $	3,77	14,64	6821,85*	32,5	-48





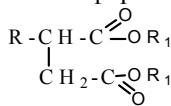
## 9. Корреляционная зависимость между химической структурой и эксплуатационными свойствами синтезированных соединений



### 9.1. Вязкостно-температурные свойства эфиров ВДК

Проведены исследования корреляционной зависимости вязкостно-температурных свойств от химической структуры для эфиров *n*-гекс-2-енил-янтарной (ГЯК), циклогекс-2-енил-янтарной (ЦГЯК) и бензилянтарной кислоты (БЯК), которые отличались природой бокового радикала янтарной кислоты. Данные приводятся в таблице 12.

Таблица 12

Вязкостно-температурные свойства эфиров производных янтарных кислот



№	R	R <sub>1</sub>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 0°С			Температура 0°С		ИВ	
			100	50	-20	-40	застыв.		вспыш.
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2,12	5,44	146,7	662,5	-66	202	98,0
		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2,28	5,92	149,3	703,12	-66	206	107,0
8		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2,54	7,07	179,8	1342,7	-66	212	125,0
9		<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,04	8,09	283,79	1470,6	-64	223	152,2
10		изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2,99	8,73	447,86	3386,04	-56	234	117
22		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2,47	6,66	864,1	9463,0	-60	208	106,2
23		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3,27	9,79	916,4	9994,3	-57	210	120,0
24		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,78	11,3	1012,7	10825,0	-54	212	149,9
25		<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,85	12,6	1118,5	11101,4	-52	212	118,2
26		изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,11	13,9	1205,8	12460,4	-60	220	117,5
I.		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1,80	3,8	718,8	-	-52	-	-
II.		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2,93	9,3	710,0	-	-57	-	80
III.		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	3,32	10,9	762,0	-	-53	-	75
IV.		изо-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,82	14,9	2862,1	-	-47	-	19,6

По своим вязкостно-температурным свойствам эфиры замещенных янтарных кислот (ГЯК, ЦГЯК и БЯК) при температуре 100°С и 50°С мало отличаются друг от друга, а по своей низкотемпературной текучести отличаются резко. Лучшей низкотемпературной текучестью обладают эфиры ГЯК (8-10). Эфиры ГЯК имеют подвижную молекулярную структуру, поэтому при снижении температуры легко происходит внутримолекулярное вращение. Исходя из этого, эфиры ГЯК обладают хорошими низкотемпературными свойствами.

Циклическая структура, вследствие присущей ей жесткой конформации, не позволяет молекуле при снижении температуры свертываться в клубок, ей недостает гибкости, чтобы иметь хорошую низкотемпературную текучесть, чем и объясняется ухудшение низкотемпературных свойств у соответствующих эфиров, замещенных янтарных кислот в ряду: ГЯК > ЦЯК > БЯК.

## **9.2. Динамическая вязкость синтезированных эфирных масел**

Одним из основных показателей, характеризующих смазочные масла вообще, синтетические в частности, является динамическая вязкость, которая позволяет более точно охарактеризовать качества масла в условиях эксплуатации в широком диапазоне температур. Динамическую вязкость сложных эфиров ГЯК определяли на ротационном вискозиметре REOTEST-2. Измерение проводили в температурном диапазоне от минус 30°C до плюс 10°C при различных скоростях вращения (от 9 до 243 оборот/мин).

Объектом исследования служили сложные эфиры ГЯК, которые содержали алифатические, циклические, а также ароматические эфирные группы.

Введение циклических групп, а также ОН содержащих групп в состав спиртового фрагмента повышает показатель динамической вязкости, особенно при отрицательных температурах.

Динамическая вязкость резко уменьшается в зависимости от скорости вращения. Так, например, при +10°C если вязкость при скорости 9 оборот./мин в эфире (I) 1,54 Па.с (рис.1), то при скорости 243 оборот/мин она уменьшается до 0,12 Па.с (в 12,8 раз).

Резкое увеличение показаний вязкости наблюдается при температуре минус 30°C. При отрицательной температуре динамическая вязкость диметилциклогексилового эфира ГЯК (12) повышается более резко, чем у дибензилового эфира ГЯК (13). Например, при -30°C вязкость у эфира (12) 20,34 Па.с при скорости вращения 9 оборот/мин, а у эфира (13) она соответствует 2,83 Па.с (рис.2).

Введение в молекулу симметричного эфира с циклической структурой алифатического спиртового фрагмента понижает показатель динамической вязкости; например, при -30°C вязкость симметричного эфира (12) снижается от 20,34 Па.с до 2,47 Па.с у несимметричного эфира (38).

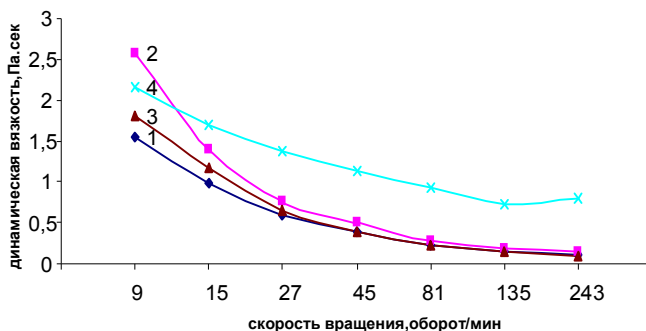


Рис.1 Зависимость динамической вязкости эфиров ВДК от скорости вращения при +10<sup>0</sup>С  
 1-динониловый эфир ГЯК, 2-диметилциклогексил (ГЯК),  
 3-дибензил (ГЯК), 4-диэтиленгликоль (ГЯК)

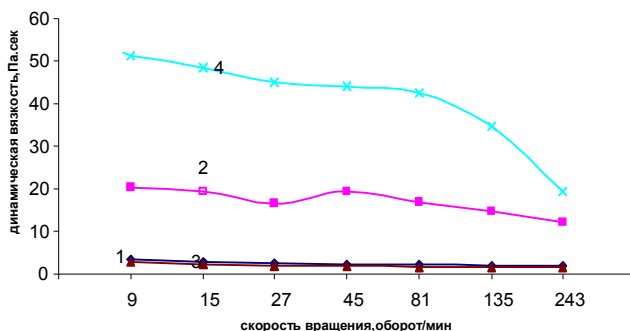


Рис.2 Зависимость динамической вязкости эфиров ВДК от скорости вращения при -30<sup>0</sup>С  
 1-динониловый эфир ГЯК, 2-диметилциклогексил (ГЯК),  
 3-дибензил (ГЯК), 4-диэтиленгликоль (ГЯК)

Симметричный эфир, содержащий в составе молекулы свободные гидроксильные группы – диэтиленгликоль (ГЯК) (60), тоже имеет высокое значение вязкости, но изменение от скорости менее резкое (2,16 Па.с при 9 оборот/мин и 0,81 Па.с при скорости 243 оборот/мин, в 2,67 раз). Сказанное наглядно видно из рис.2. Показания остальных эфиров почти идентичны.

Полученные данные показывают, что уровень динамической вязкости с увеличением скорости вращения конформационное

состояние молекулы нивелируется. Эфир (48), полученный этерификацией ангидрида ГЯК с оксипропилированным октанолом, содержащий в составе молекулы две сложноэфирных и две простые эфирные группы, и комплексный эфир (61), у которого четыре сложноэфирные группы, имеют одинаковые показатели вязкости.

Введение циклических групп, а также ОН содержащих групп в состав спиртового фрагмента повышают показатель динамической вязкости, особенно при отрицательных температурах, изменение зависимости динамической вязкости от скорости вращения выявляется более резко.

Изучена динамическая вязкость гетероатомных производных ГЯК. Как выяснилось, все эти соединения ГЯК так же, как и эфиры ГЯК, являются неньютоновскими жидкостями.

### 9.3 Термогравиметрические свойства эфиров ГЯК и их гетероатомных производных

Изучена кинетика термоокислительной деструкции (ТОД) сложных эфиров ГЯК с целью определения кинетических параметров и описания механизма ТОД конкретных эфиров для выявления взаимосвязи между теплофизическими параметрами и структурой фрагментов эфиров.

Для описания механизма термодеструкции было использовано новое уравнение:

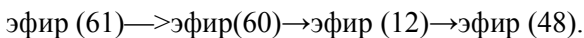
$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{cases} k_1(1-\alpha)^n & 0 \leq \tau \leq \tau_i \\ k_2(1-\alpha)^{\beta_1}\alpha^{\beta_2} & \tau_i \leq \tau \leq \tau_k \end{cases}$$

где  $k$  - константа скорости реакции деструкции,  $\beta_1, \beta_2$  - параметры модели:  $\beta_1=0,5, \beta_2 = -0,5$  при  $0 < \alpha < 1$ ,  $n$  - порядок реакции.

Для каждого из исследуемых эфиров ГЯК был выбран определенный температурный интервал ( $T$ ) для изучения кинетики ТОД.

Сопоставлялась ТОД эфиров ГЯК, содержащих симметричные сложноэфирные группы: эфир -(12), эфир -(60), эфир -(61) и содержащий оксипропилированный радикал - эфир (48).

Исследуемые эфиры имеют симметричные  $R_1, R_2$ , радикалы, а их энергия активации ТОД убывает в следующей последовательности:



Наиболее термостойким к окислительной деструкции оказался эфир (61) со сложноэфирными группами:  $R_1=R_2=CH_2CH_2OCOC_5H_{11}$ . Выявлено, что из-за нарушения симметрии в структуре сложных эфиров ВДК происходит снижение их термостабильности. При замене в сложном комплексном эфире ГЯК одной сложноэфирной группы  $R_1=CH_2CH_2OCOC_5H_{11}$  на другую  $R_2 = n-C_8H_{17}$  (55) происходит существенное снижение параметров термоокислительной деструкции ( $E_a=24,61$  ккал/моль,  $T_{1/2}=354^\circ C$ ,  $E_{дис}=76,87$  ккал/моль). Очевидно, это происходит из-за нарушения симметрии в структуре сложного эфира, в результате чего облегчается доступ кислорода к «слабым» связям при нагревании.

Также проводили ДТА анализ для гетероатомных производных ГЯК.

Сравнение термоаналитических параметров полученных гетероатомных производных ГЯК показало, что в начальные периоды термических превращений, характеризующихся параметром  $T_{10\%}$ , различаются в зависимости от структуры молекул.

Среди азотсодержащих производных ГЯК более высокой стабильностью обладает бензилимид (71) ГЯК ( $T_{10\%}=270^\circ C$ ,  $T_{90\%}=545^\circ C$ ). Начало разложения нонилового эфира, содержащего в составе диэтиламидовый фрагмент (78), соответствует  $250^\circ C$ ,  $T_{90\%}=370^\circ C$ . Заменой нонилового спиртового фрагмента на бензиловый (80) повышается стабильность эфира ( $T_{10\%}=295^\circ C$ ,  $T_{90\%}=495^\circ C$ ).

Введение в состав молекулы эфира атома серы (96) почти не оказывает влияния на температуру начала разложения ( $T_{10\%}=285^\circ C$  у сульфидированного эфира (96),  $T_{10\%}=290^\circ C$  у диоктилового эфира (9) ГЯК). Однако, с углублением процесса сульфидированный эфир (96) несколько уступает по термоаналитическим параметрам эфиру (9). В эфире (90), синтезированном введением в состав молекулы триэтоксисиланового фрагмента, начало разложения соответствует  $196^\circ C$ , а  $T_{50\%}=305^\circ C$ ,  $T_{90\%}=525^\circ C$ .

Таким образом, как видно из приведенных данных, гетероатомные производные ГЯК обладают достаточно высокой термической стабильностью.

#### **9.4. Термоокислительные свойства эфиров ГЯК**

Результаты по термоокислительной стабильности синтезированных эфиров, а также гетероатомных производных ГЯК

приводены в табл.13.

Во всех случаях коррозия на пластинках алюминиевого сплава АК-4 отсутствует. Незначительная коррозия обнаружена на стали марки ШХ-15. По термоокислительным свойствам циклический эфир (12) также уступает диэфирам с алифатическими спиртовыми радикалами (9), так как имеет повышенную кислотность (16,46 мг КОН/г) и более высокое значение испаряемости (7,33%). Это связано, как уже было сказано, со структурой спиртового радикала, который является вторичным и поэтому менее стабилен, чем алифатические первичные спирты, что было доказано также гравиметрическим анализом.

Таблица 13  
Данные термоокислительной стабильности эфиров ГЯК

№	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 100 <sup>0</sup> С		Приращ. Вязк., %	Кислот. число, мгКОН/г	Осадок не раств. в изоокт., % масс	Коррозия, мг/см <sup>2</sup>		Испаря. (% масс)
	до окисл.	после окисл.				АК-4	ШХ-15	
8	2,54	3,10	22,05	0,55	0,06	отс	отс	0,94
9	3,04	3,71	22,03	4,49	0,086	отс	отс	3,83
12	5,42	7,33	35,28	16,46	0,84	отс	0,509	7,33
13	3,53	3,95	11,89	9,09	1,16	отс	0,608	1,70
48	3,24	5,97	84,25	3,43	0,67	отс	отс	10,3
33	3,13	3,93	25,5	4,80	0,01	отс	0,115	1,66
38	3,18	4,66	46,2	8,69	0,11	отс	отс	5,66
41	3,25	5,2	60,0	5,3	0,24	отс	отс	2,70
54	8,74	13,89	58,7	7,31	1,08	отс	-0,542	4,66
55	4,92	7,10	44,3	нейтр.	1,430	отс	0,098	3,00
24*	3,85	6,45	67,64	3,9	0,09	отс	отс	1,67

Примечание: \* дигептиловый эфир ЦГЯК

В несимметричных эфирах термоокислительная стабильность выше, чем у симметричных. Оксипропилированный эфир (48) уступает эфиру (9) по количеству осадка, нерастворенного в изооктане (0,67% масс против 0,126% масс) и по испаряемости (10,3% масс против 3,83% масс соответственно).

Известно, что наличие гидроксильной группы в молекуле эфира отрицательно влияет на его термоокислительную стабильность. Исходя из этого, были изучены термоокислительные свойства комплексных эфиров ГЯК, содержащих свободную гидроксильную группу (54). Этот эфир отличается большим

значением количества осадка, нерастворимого в изооктане (1,08% масс), и коррозией на пластинках ШХ-15 (0,542 мг/см<sup>2</sup>). Комплексные эфиры, не содержащие в молекуле свободные гидроксильные группы (55) обладают более лучшими термоокислительными свойствами.

Введение в молекулу ВДК циклогексенового кольца (эфир 24) в отличие от диэфира ГЯК(9) приводит к увеличению приращения вязкости (67,64% у (24) 22,05% у эфира (8), соответственно), кислотного числа (3,9 мгКОН/г против 0,55 мгКОН/г). При этом повышается испаряемость (1,67% против 0,94%). В эфире (24) как и в эфире (8) отсутствует коррозия на обеих пластинках.

Таким образом, полученные данные доказывают, что определяющим фактором химических свойств, в частности термической и термоокислительной стабильности, является химическая структура испытуемых соединений.

### **9.5. Смазывающие свойства эфиров ВДК**

Одним из важнейших эксплуатационных свойств смазочных масел являются трибологические свойства, которые непосредственно связаны с химической структурой молекулы.

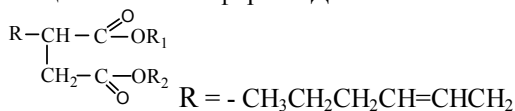
С целью изучения зависимости противоизносных и противозадирных свойств эфиров ВДК от их химической структуры, были выбран ряд сложных эфиров с различной структурой: эфиры с алифатическими, циклическими, ароматическими спиртовыми радикалами как симметричного, так и несимметричного строения. Также оксипропилированные и комплексные эфиры ГЯК, отличающиеся от диэфиров числом полярных групп (табл. 14).

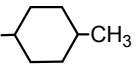
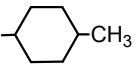
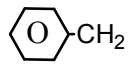
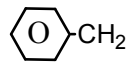
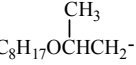
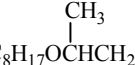
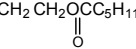
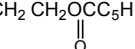
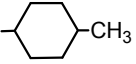
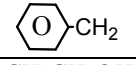
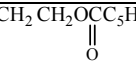
Исследования корреляционной зависимости между химической структурой и смазывающей способностью ряда эфиров ВДК показало, что при сравнении диэфиров с алифатическими (9), циклическими (12) и ароматическими (13) спиртовыми фрагментами, т.е. диэфиров, отличающихся между собой природой спиртового радикала, основное различие отмечается в результатах износа.

Максимальный износ (0,95 мм) имеет эфир, когда оба спиртовые радикала представляют алифатический радикал (9) нормального строения. Минимальный износ (0,69 мм) выявлен в случае, когда радикалами являются циклические фрагменты (12). Эфиры с ароматическими фрагментами (13) занимают промежуточ-

Таблица 14

Смазывающие свойства эфиров ВДК



№	- R <sub>1</sub>	- R <sub>2</sub>	И <sub>зад.</sub>	P <sub>к</sub> , кГ.с.	P <sub>с</sub> , кГ.с.	д изн. при нагрузке 40 кГ/мм
9	н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	26	56	135	0,95
12			25	56	135	0,69
13			26	56	135	0,79
48			26	56	137	0,73
60	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	30	71	141	0,75
61			32	75	147	0,70
33	н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	н-С <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	29	56	135	0,83
38		н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	25	56	135	0,85
41		н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	26	56	126	0,79
54	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	29	71	141	0,70
55		н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	32	75	141	0,68
24	н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub> эфир ЦГЯК		29	71	150	1,05
30	н-С <sub>7</sub> H <sub>15</sub> эфир метил-ЦГЯК		30	67	150	1,1
Ди(2-этилгексил)себацат (ДОС)			25,6	50	130	0,69
Эфир пентаэритрита и СЖК С <sub>5</sub> -С <sub>9</sub>			29	50	130	0,79
Диоктиладипинат (ДОА)			21	46,5	123,5	-

ное положение (0,79 мм). Структурная форма на остальные параметры смазывающих свойств заметного влияния не оказывает. Смазывающие свойства эфиров улучшаются в следующей последовательности: от 9→13→12.

Циклогексановое кольцо по молекулярному объему и по гибкости превосходит ароматическое кольцо, чем и можно



объяснить лучший показатель диаметра пятна износа ( $d_{\text{изн}}$ ) у эфира (12) по сравнению с эфиром (13).

Нагрузочная способность и противоизносные свойства смазочного слоя в первую очередь зависят от химического строения, наличия в их составе активных групп и связей. В эфирах 9, 12, 13 число активных групп (сложноэфирных) одинаково, чем и объясняются идентичные показатели нагрузки сваривания ( $P_c$ ), критической нагрузки ( $P_k$ ) и индекса задира ( $I_{\text{зад}}$ ).

Введение в молекулу эфира двух различных алифатических радикалов, т.е. нарушение симметрии молекулы, несколько улучшает смазывающие свойства. В частности, улучшается индекс задира: например, у несимметричного эфира ГЯК (33) с разными алифатическими спиртовыми радикалами  $I_{\text{зад}}=29$  против 26 у симметричного (9) и уменьшается диаметр пятна износа ( $d_{\text{изн}}=0,95$  мм у симметричного эфира (9), 0,83 мм у несимметричного (33) эфира).

Алкоксиизопропиловые эфиры ГЯК (48), обладают лучшими смазывающими свойствами, чем их структурные аналоги (9). Введение в структуру сложных эфиров ГЯК (9) алкокси-фрагментов (эфир 48) заметно снижает диаметр пятна износа (от 0,95 мм до 0,73 мм соответственно), что объясняется увеличением числа полярных групп.

Исследование синтезированных комплексных эфиров, содержащих в молекуле три или четыре сложноэфирные группы показало, что они по всем показателям превосходят эфиры, как симметричного, так и несимметричного строения, а также алкоксиизопропиловые эфиры ГЯК.

Если построить ряд от диэфиров ГЯК с алифатическим радикалом до диэфиров комплексного строения, то смазывающие свойства улучшаются в такой последовательности:

$$9 < 13 < 12 < 48 < 54 < 55$$

Смазывающие свойства диэфиров ГЯК можно сравнить со свойствами диоктилсебацата (ДОС) и диоктиладипината (ДОА). Эти эфиры отличаются по структуре: в молекуле ДОС и ДОА эфирные группы находятся в терминальном положении, а в эфирах ГЯК в вицинальном (табл.15).

Все эфиры ГЯК по данным  $P_k$  превосходят ДОС и ДОА. При сравнении комплексных эфиров ГЯК, содержащих три (55) или четыре (61) полярных центра, с эфиром пентаэритрита (ПЭ),

имеющего также четыре полярных сложноэфирных групп, оказалось, что комплексные эфиры ГЯК превосходят по смазывающим свойствам эфир ПЭ по всем показателям.

Исследованы смазывающие свойства эфиров ЦГЯК и МЦГЯК. Дигептиловые эфиры циклогексенил- и метилциклогексенилантарных кислот обладают повышенными показателями индекса задира ( $I_{\text{зад}} = 29$  у эфира (24) и 30 у эфира (30), критической нагрузки (71 кГс и 67 кГс, соответственно), а по нагрузке сваривания они превосходят все испытываемые эфиры, а также эфиры ДОС, ДОА, и пентаэритрита (у обоих - 150 кГс). По показанию диаметра пятна износа они уступают исследуемым эфирам.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующий вывод, что на улучшение смазывающих свойств влияет: гибкость спиртового радикала, нарушение симметрии молекулы, число полярных центров и их расположение.

Таким образом, проведенные исследования показали, что химическая структура эфиров ВДК является одним из определяющих факторов изменения эксплуатационных свойств смазочного масла.

## **10. Создание смазочных композиций на базе сложных эфиров вицинальных дикарбоновых кислот**

Изучена возможность получения новых основ с улучшенными вязкостно-температурными свойствами при низких температурах и ряда других характеристик, путем приготовления композиций на базе эфиров вицинальных дикарбоновых кислот, синтетических углеводородных масел и неополиолов.

Изучена возможность получения высокоиндексных масел путем добавления синтетических эфирных масел к минеральным, т.е. получения так называемых полусинтетических масел. С этой целью эфиры ВДК добавили к минеральным маслам М-8 и Т-46 в количестве 2-50 %. Полученные результаты приведены в табл.15.

В результате добавления эфиров ВДК к минеральным маслам удалось получить новые композиции масел, которые по своим качествам (по индексу вязкости, температуре застывания и др.) значительно превосходят минеральные масла.

Изучена возможность получения композиций, добавляя гетероатомные производные ВДК к минеральным маслам.

В результате исследований выявлено, что композиции,

полученные на базе минеральных масел с добавлением диэфиров, а также гетероатомных производных ВДК обладают более высокими эксплуатационными свойствами.

Азотсодержащие производные ВДК улучшают термоокислительную стабильность масел Т-46 и М-8, серо и фосфорсодержащие производные ВДК повышают смазывающие свойства.

Таблица 15

Вязкостно-температурные характеристики композиций

Композиции	Соотношение, %		Вязкость, мм <sup>2</sup> /с			Температура, °С		Индекс вязкости
	эфир ВДК	Минерал. масло	100°С	50°С	20°С	заст.	вспыш.	
ВДК	100	-	3,37	9,95	31,24	-56	237	125
Т-46	-	100	9,15	54,8	319,54	-10	195	60
107	10	90	8,96	36,53	185,7	-34	212	131,5
108	30	70	7,26	28,36	103,09	-36	214	132,6
109	50	50	5,84	20,4	65,7	-50	218	136,0
М-8	-	100	6,72	31,25	154,7	-6	204	85
110	10	90	5,9	23,02	103,6	-14	207	116,8
111	30	70	5,1	18,68	54,3	-14	212	118,6
112	50	50	4,6	15,96	45,02	-18	216	123,0
МБП -12			-	19-24	-	-24	-	-
МЗП -6				23-28		-24		
МЦ -3			-	27-32	-	-20	-	-

Композиции, созданные на основе минерального масла Т-30 с добавлением 3, 5, 7, 10% бензилимида ВДК, рекомендованы в качестве консервационной жидкости, так как обладают высокой ингибирующей способностью.

При добавлении 0,004% эфиров различной структуры к дизельным топливам улучшаются термоокислительные свойства; при окислении (120°С) в течение 4 часов количество осадка уменьшается до нуля.

## ВЫВОДЫ

1. Методом енового синтеза на основе малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефинов (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) алифатической и циклической структуры синтезированы и изучены индивидуальные ангидриды алкенил- и циклоалкенилэнтарных кислот. Установлено, что природа нафтенового кольца в циклических олефинах отрицательно

сказывается на результатах процесса. По реакционной способности взаимодействие с МА олефины составили следующий ряд:  $C_6H_{11} > C_8H_{15} > C_{10}H_{20} > C_6H_9 > CH_3-C_6H_8$ . Выход ангидридов при этом достигает 65-75% от теор.

2. Изучены реакции этерификации синтезированных ангидридов ВДК со спиртами различной структуры в присутствии разных катализаторов. Синтезировано и идентифицировано более 60 эфиров различной структуры.

3. Определены физико-химические, вязкостно-температурные, термоокислительные (ТОС), смазывающие свойства синтезированных соединений, в том числе 56 композиций, полученных на их основе. Показано, что в большинстве случаев синтезированные эфиры и композиции на их основе превосходят соответствующие показатели промышленных синтетических масел эфиров пентаэритрита и диоктилсебагината (ДОС).

4. Исследована возможность повышения вязкостно-температурных и эксплуатационных свойств полученных эфиров путем их модификации. Установлено, что введение в структуру молекулы эфиров оксипропилированных или оксиэтилированных фрагментов приводит к повышению уровня вязкости при  $100^{\circ}C$  (от 1,89-3,58 до 2,68-4,37  $mm^2/c$ ), индекса вязкости (от 106,5-136,5 до 150,7-158,2 пунктов) у оксипропилированных эфиров ГЯК; (от 2,47-3,78 до 3,98-4,98  $mm^2/c$ ) и (от 106,2-149,9 до 164-170 пунктов) соответственно, у оксиэтилированных эфиров ЦГЯК.

5. Определено, что эфиры ЦГЯК обладают более высокой вязкостью, температурой застывания и вспышки, чем соответствующие эфиры ГЯК (вязкость при  $100^{\circ}C$  от 2,47 до 4,69  $mm^2/c$ , температура застывания от минус  $60^{\circ}C$  до минус  $36^{\circ}C$ , температура вспышки  $208-236^{\circ}C$  соответственно у эфиров ЦГЯК, против от 2,12 до 3,58  $mm^2/c$ , от минус 66 до минус  $44^{\circ}C$  и  $202 - 252^{\circ}C$  у соответствующих эфиров ГЯК).

6. Синтезированы и исследованы гетероатомсодержащие (азот, кремний, сера, фосфор и бор) производные ангидридов ВДК:

- синтезированы и исследованы азотсодержащие эфиры ГЯК; выявлено, что они обладают более высоким показателем вязкости и индекса вязкости, чем исходные эфиры (2,6-3,79  $mm^2/c$  вязкость при  $100^{\circ}C$  и 105 – 141,4 пунктов индекса вязкости у азотсодержащих эфирах ГЯК, 2,54-3,58  $mm^2/c$  вязкость при  $100^{\circ}C$  и 125-136 пунктов индекса вязкости у соответствующих исходных эфирах);

- введение атома кремния в структуру эфиров приводит к повышению вязкости при 100<sup>0</sup>С от 1,89-2,28 до 4,09-4,28 мм<sup>2</sup>/с, индекса вязкости от 106,5-107 до 170-210, а также к понижению температуры застывания от минус 66 до минус 72<sup>0</sup>С дв..

-серосодержащие производные эфиров ГЯК, обладают более высоким уровнем вязкости при 100<sup>0</sup>С (от 2,28-3,58 до 4,57-6,89 мм<sup>2</sup>/с), высоким индексом вязкости (107-152 пунктов) и лучшими смазывающими свойствами, чем соответствующие исходные эфиры;

- фосфор - и борсодержащие производные ГЯК, являются более вязкими веществами, чем соответствующие исходные эфиры;

7. Установлено, что как эфиры, так и их гетероатомные производные ГЯК являются неньютоновскими жидкостями (динамическая вязкость этих соединений зависит от скорости вращения);

8. Созданы и исследованы в качестве смазочных масел различные композиции на основе эфиров ВДК и нефтяных, синтетических углеводородных масел и циклических полиолов. Введение эфиров ВДК в пределах 5-20% к нефтяным маслам (М-8 и Т-46) повышает индекс вязкости от 87 до 106 ед. и температуру вспышки от 205 до 235<sup>0</sup>С, а температуру застывания снижает от минус 18 до минус 32<sup>0</sup>С;

9. Исследование корреляционной зависимости между химической структурой синтезированных соединений и их реологическими и эксплуатационными свойствами показало, что:

-существенное влияние на реологические свойства оказывает конформационное состояние молекулы. Лучшими низкотемпературными показателями обладают эфиры, содержащие алифатический фрагмент или атом кремния;

-установлено: карбоксильная группа в молекуле эфира отрицательно влияет на термоокислительные свойства основы (повышается количество нерастворимого осадка в изооктане и резко повышается кислотное число).

-замена алифатического фрагмента алкенильной части в молекуле ГЯК на циклогексеновый приводит к ухудшению термоокислительной стабильности эфира: повышается кислотное число, увеличивается испаряемость и появляется коррозия на обеих пластинка.

- увеличение в молекуле числа сложноэфирных групп от 2 до 4 положительно сказывается на смазывающих свойствах.

- полученные результаты по структурной корреляции позволяют создать научную концепцию относительно прогнозирования желаемых вязкостно-температурных и эксплуатационных свойств, путем направленного синтеза эфиров.

10. На основании исследований решена задача по оптимизации создания смазочных композиций на базе эфиров ВДК и минеральных масел, разработано математическое планирование процесса в виде уравнения регрессии второго порядка.

11. Некоторые из числа синтезированных эфиров ВДК прошли испытание с положительными результатами в различных организациях (ВНИИП г.Москва, НИИ Часпром г.Москва, ИХП НАНА и др.):

- в качестве дисперсионной среды перспективных, высокотемпературных смазок взамен эфира пентаэритрита в составе смазки ЛЗ-31;

- в качестве основы приборных масел;

- в качестве моторных и моторно-трансмиссионных масел;

- в качестве дисперсионной среды вибродемпфирующих смазок для малошумных подшипников качения;

- в качестве антиокислительной присадки к дизельным топливам.

- азотсодержащие производные ВДК рекомендованы в качестве высококачественных ингибиторов консервационных жидкостей.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях**

1. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Эфиры вицинальных дикарбоновых кислот как основы синтетических масел // Химия и технология топлив и масел, 1994, №4, с.26-27

2. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Исследование динамической вязкости синтетических масел при низких температурах / Материалы I Бакинской международной конференции по нефтехимии. Баку, 1994, март, с.125

3. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Алкоксиизопропиловые эфиры вицинальных дикарбоновых кислот как основа смазочных масел // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1995, №7-8, с.78-80

4. Патент РФ №1814284. Диалкоксиизопропиловые эфиры n-гекс-2-енилэтарной кислоты в качестве основы синтетических масел. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х.// Б.И. №15, 1997

5. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Сейидов Ф.Т. Синтез и

исследование ангидридов замещенных янтарных кислот // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1997, №9-10, с.37-39

6. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н., Набиев Ф.А. Синтез эфиров циклических неополиолов и неокислот, исследование их в качестве основы синтетических смазочных масел / Материалы III международной конференции по нефтехимии. Баку, 1998, 5-6 октября, с.182

7. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н., Кули-заде Ф.А. Синтез циклических эфиров алкенилянтарной кислоты и исследование их в качестве основы синтетических смазочных масел / Материалы III международной конференции по нефтехимии. Баку, 1998, 5-6 октября, с.47

8. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Кули-заде Ф.А. Синтез циклических сложных эфиров вицинальных дикарбоновых кислот и исследование их в качестве синтетических смазочных масел // Азербайджанский химический журнал, №1, 1999, с.21-24

9. Патент I № 2007 0222 Азербайджана. Приборное масло. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х./ Б.И. №2. 2000

10. Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Простые и сложные олигоэфиры как основа смазочных масел // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2000, №3, с.32-36

11. Алиева Ф.Х. Синтез комплексных эфиров алкенилянтарных кислот / Материалы IV международной конференции по нефтехимии. Баку, 2000, с.34.

12. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Абдуллаева М.М. Комплексные эфиры вицинальных дикарбоновых кислот // Neft-kimya və neft emalı prosesləri 2000, №1, s.40-43

13. Алиева Ф.Х. Изучение реакции дегидроконденсации дигептилового эфира алкенилянтарной кислоты // Азербайджанский химический журнал, 2001, №3, с.43-45

14. Алиева Ф.Х. Структурные особенности эфиров вицинальных дикарбоновых кислот как основа синтетических масел / Материалы VI международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск, 5-9 сентября, с.486-488, 2006

15. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Бромберг Л.Е., Гусейнова Л.Н. Композиции на основе эфирных и минеральных масел / “Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə VI ənənəvi Beynəlxalq Elmi Konfransın materialları, 6-7 dekabr, 2007

16. Алиева Ф.Х., Велиева Ф.Х., Гусейнова Л.Н. Оптимизация состава композиций, полученных на основе эфирных синтетических и минеральных масел // Neft kimyası və neft emalı prosesləri, 2007, №4 (31), с.106-109

17. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Изучение взаимосвязи между химической структурой и стабильностью синтетических масел на базе эфиров алкенилянтарной кислоты // Нефтехимия, 2008, №3 Т.48., с.238

18. Алиева Ф.Х. Новые типы синтетических смазочных масел на основе эфиров алкенилэнтарных кислот // Нефтехимия и процессы нефтепереработки, 2008, №2 (34), s. 17-31

19. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Новые эфиры в качестве синтетических смазочных масел // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2008, № 4, с.20-26

20. Алиева Ф.Х. Сложные эфиры дикарбоновых кислот – как основа авиационных масел // Milli Aviasiya Akademiyasının elmi məsələləri, cild 10, 2008, №3-7.с.3-6

21. Мамедьяров М.А., Джанибеков Н.Ф., Алиева Ф.Х. Хелатные соединения металлов на основе имидов алкенилэнтарной кислоты // Доклады НАН Азерб. , 2008, Т. LXIV, №2, С.77-81

22. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Синтез оснований Шиффа N-производных алкенилэнтарных кислот / Материалы научной конференции, посвящ. 100-летию академика М.Ф.Нагиева, Баку, 2008, с.202

23. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Композиции, полученные на основе эфиров алкенилэнтарных кислот и углеводородных масел / Материалы научной конференции, посвящ. 100-летию академика М.Ф.Нагиева, Баку, 2008, с.203

24. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Химическая модификация эфиров алкенилэнтарных кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки №3-4, 2008, С. 154-164

25. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Влияние химической структуры на смазывающую способность эфиров гексенилэнтарной кислоты // Нефтехимия, 2009, Т.49, №3, с.278

26. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Химическая структура и вязкостно-температурные свойства эфиров алкенилэнтарных кислот // Химия и технология топлив и масел, 2009, №2, с. 24-27

27. Алиева Ф.Х. Новые композиции трансмиссионных масел на базе эфиров алкенилэнтарных кислот // Доклады НАН Азерб. 2009, №1, с.142

28. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А. Химическая структура и динамическая вязкость и основ синтетических масел на базе эфиров алкенилэнтарной кислоты / Материалы VII Межд. Конф. по нефтехимии, посвящ. 80-летию ИНХП, Баку, 2009, С.172

29. Алиева Ф.Х., Ахмедбекова С.Ф. Структурные специфичности эфиров гексенилэнтарной кислоты / Professor A.Ə. Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” respublika konfransının materialları, Bakı, 2009, 24-25 noyabr, s.162.

30. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Новые типы эфирных синтетических смазочных масел и перспективы их применения / Сборник статей, посвящ. 80-летию ИНХП Баку. Елм. 2009, с.194-215.

31. Azərb.patenti, İ№ A20100099, 2010. Dienlərin polimerləşməsi üsulu. Məmmədیارov M.Ə., Əliyeva F.X., Canibəyov N.F., Nəsirov F.Ə.



32. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Исмаилов Э.Г., Мартынова Г.С., Ахмедбекова С.Ф. Взаимосвязь структуры и теплофизических свойств эфиров алкенилянтарной кислоты по данным ТГА и ИК– спектроскопии // Нефтепереработка и нефтехимия, 2010, №8, с.16-19

33. Azərb.Patenti A 20100188, 2010. 2-trietoksisilan heks-2-enil kəhrəba turşusunun efirləri sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi. Məmmədyarov M.Ə., Əliyeva F.X., Vəliyev M.H. Azərbaycan sənaye mülkiyyəti rəsmi bülleteni, №3, 28.09.2013

34. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х., Кулизаде Ф.А. Синтез гетероатомных производных синтетических смазочных масел сложноэфирного типа и исследование их в качестве перспективных смазочных материалов // Сборник трудов ИНХП НАНА. Нефтепереработка, нефтехимия, катализ. Баку, ЕЛІМ, 2010, с.56-68

35. Алиева Ф.Х. Влияние на динамическую вязкость эфиров ГЯК – основ синтетических масел их химической структуры //Химия и технология топлив и масел, 2011, №3, с.34-37

36. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Синтез и исследование серосодержащих производных эфиров алкенилянтарной кислоты в качестве смазочных масел./ Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 13.1(49),2012 ,s.63-67

37. Azərb.patenti № a 20110113. Heks-2-enil kəhrəba turşusunun dietilamid monoefirləri – sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi. Məmmədyarov M.Ə., Əliyeva F.X. Azərbaycan sənaye mülkiyyəti rəsmi bülleteni, №1, 2013.

38. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Синтез ангидридов алкенилянтарных кислот и их азот производных / 25.Uluslar arası Kimya Kongresi, Türkiyə, Erzurum, 26iyun-3-iyul, Orqanik kimya, s.142

39. Алиева Ф.Х., Ахмедбекова С.Ф., Керимов Э.А. Исследование структуры серусодержащих сложных эфиров алкенилянтарной кислоты./ Gənc alimlərin I Elmi festivalı, Bakı, 13-15 iyul 2011-ci il, s. 491

40. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Гусейнова Л.Н., Бромберг Л.Е. Исследование характеристик синтетических масел эфирного типа в зависимости от расположения эфирных групп // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2012, №10, с. 49-54

41. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Бромберг Л.Е., Асадова М.А. Исследование динамической вязкости синтетических масел на базе азотпроизводных эфиров алкенилянтарной кислоты / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının tezisləri, Bakı, 2012, s.69

42. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Смазочные композиции на базе эфиров циклических неополиолов и вицинальных дикарбоновых кислот / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının tezisləri, Bakı, 2012, s.73

43. G.F.Məmmədova, V.M.Abbasov, M.Ə.Məmmədyarov, F.X.Əliyeva

Alkenilkəhrəba turşusunun azotlu törəmələri əsasında konservasiya mayelərinin işlənilməsi hazırlanması / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının tezisləri, Bakı, 2012, s.71

44. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Азотсодержащие производные эфиров алкенилэнтарных кислот в качестве основы и компонентов смазочных масел //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, т.13, №4 (52), с.341-350

45. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Синтез кремнийсодержащих эфиров алкенилэнтарных кислот./ XXVI Uluslar arası Kimya Kongresi, Fethiyye, 2012, 1-6 oktyabr

46. Мамедова Г.Ф., Мамедьяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х. Азотсодержащие производные алкенилэнтарной кислоты в качестве компонентов консервационных жидкостей / XXVI Uluslar arası Kimya Kongresi, Fethiyye, 2012,1-6 oktyabr

47. М.А.Мамедьяров, Алиева Ф.Х., Алиева С.Г. Эфиры алкенилэнтарной кислоты в качестве антиокислительной присадки к топливам / Материалы VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии, 3-6 октября 2012, с.120.

48. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Функционально-замещенные полиэфиры 2,2,6,6-тетра-метилолциклогексанола и алкенилэнтарного ангидрида-высокотемпературные компоненты к смазочным маслам /Материалы VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии, 3-6 октября 2012, с.117.

49. Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н., Мамедов Ф.Ф.Азотсодержащие производные алкенилэнтарных кислот в качестве антиокислительных присадок нефтяных масел / Материалы VIII Бакинской Международ. конф. по нефтехимии, 3-6 октября 2012, с.119.

50. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Новые типы синтетических масел, отвечающие требованиям современной техники / (Пленарный доклад) Материалы VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии, 3-6 октября 2012, с.35.

51. Мамедьяров М.А., Ахмедбекова С.Ф., Алиева Ф.Х. Исследование структуры гетероатомсодержащих эфиров алкенилэнтарной кислоты /IV Российская Конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, 17-21 сентября, 2012, с.451-453.

52. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н. Новые типы эфирных синтетических масел (настоящее и перспектива) // Перспективные направления исследований в области нефтепереработки и нефтехимии (Сборник обзорных статей ИНХП НАНА), Баку, 2013, с.369-408.

53. Məmmədyaşov M.Ə., Abbasov V.M., Əliyeva F.X., Məmmədova G.F. Alkenilkəhrəba turşusunun azot saxlayan mürəkkəb efiirləri əsasında hazırlanmış yeni tipli konservasiya mayeləri /H.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya mühəndisliyi konfransının materialları, Qafqaz

Universiteti, 17-21 aprel, 2013, s. 39

54. Алиева Ф.Х., Ахмедбекова С.Ф., Бромберг Л.Е. Исследование взаимодействия ангидрида алкенилянтарной кислоты с аминами различной структуры // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, №3, с.23-26.

55. Заявка на патент Азербайджана №а20130045. Эфиры n-гекс-2-енилянтарной кислоты в качестве антиокислителей к дизельным топливам. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Алиева С.Г., Гулиева Э.М. Положительное решение первичной экспертизы 29.04.2013

56. Заявка на патент Азербайджана № а20130066. Бензилимиды алкенилян-тарных кислот в качестве компонентов консервационных жидкостей. Мамедьяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х, Гасанов Э.К., Абдуллаев Э.Ш., Мамедова Г.Ф. Положительное решение первичной экспертизы 11.06.2013

## Fatmaxanın Xeybər qızı Əliyeva

### “(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) vitsinal quruluşlu dikarbon turşularının efirləri və heteroatomlu törəmələri - sürtkü yağlarının əsası və komponenti kimi ”

(sintezi, xassələri, tətbiqi)

#### XÜLASƏ

Dissertasiya yüksək oksidləşmə stabilliyinə, aşağı donma temperaturuna malik vitsinal quruluşlu dikarbon turşularının mürəkkəb efirlərinin alınması, bu efirlərin müxtəlif modifikasiyası və bəzi heteroatomlu (azot, fosfor, silisium, kükürd, bor) törəmələrinin sintezinə və onların fiziki-kimyəvi, özlülük-temperatur, termiki, termooksidləşmə stabilliyinin, yağlama xassələrinin tədqiqinə, alınan birləşmələrin sürtkü yağlarının əsası və komponenti kimi öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Malein anhidridinin (MA) xətti  $\alpha$ -olefinlər, eləcə də tsiklik olefinlərlə, o cümlədən tsikloheksen (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) və  $\alpha$ -metil-tsikloheksen (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>) ilə en sintezi vasitəsilə vitsinal quruluşlu dikarbon turşularının anhidridləri sintez edilmişdir. Sintez edilmiş alkeniləhrəba turşularının simmetrik, qeyri-simmetrik, oksialkilləşmiş və kompleks efirləri sintez edilmiş onların xassələri tədqiq edilmişdir. Alınmış təcrübə nəticələri sintez edilmiş VDT-nin mürəkkəb efirlərinin özlülük-temperatur xassələrinin spirt radikalının təbiətindən və konformasiyasından asılı olduğunu göstərir. Şaxəli quruluşun, eləcə də tsiklik fraqmentin olması molekulun mütəhərrikliliyini azaldır, bu aşağı temperaturlarda daha çox nəzərə çarpır. Müəyyən edilmişdir ki, oksialkilləşmiş və kompleks efirlər özlülük - temperatur, yağlama xassələrinə görə simmetrik efirlərdən üstündür.

Təyin edilmişdir ki, efir molekulunun strukturuna silisium atomunun daxil edilməsi özlülüğü yüksəldir, donma temperaturunu isə aşağı salır.

Aparılmış tədqiqatların nəticəsində sintez edilmiş birləşmələrin kimyəvi quruluşu və onların istismar xassələri arasındakı korrelyasiya asılılığı müəyyən edilmiş və elmi əsaslandırılmışdır ki, bu da təcrübələri məqsədyönlü şəkildə və selektiv olaraq aparmağa və yağın xassələrini proqnozlaşdırmağa imkan verir.

Sintez edilmiş efir yağları və bəzi mineral yağlar (M-8, T-46) əsasında bir sıra yüksək keyfiyyətli yağ kompozisiyalarının hazırlanması, mövcud yağların çeşidini artırmağa, o cümlədən mineral yağların xassələrini xeyli yaxşılaşdırmağa imkan verir.

VDT-nin bəzi törəmələri müxtəlif təşkilatlarda perspektiv, yüksəktemperaturlarda işləyə bilən LZ-31 markalı sürtküdə pentaeritrit efiri əvəzində dispers mühit kimi, cihaz yağlarının əsası kimi, motor və motor-transmissiya yağı kimi, az səsləli podşipniklər üçün sürtkülərdə dispers mühit kimi, dizel yanacağında oksidləşmə əleyhinə aşqar kimi, konservasiya mayələrində yüksək keyfiyyətli inhibitorlar kimi müsbət nəticələr göstərərək sınaqdan keçirilmişlər.

Sintez edilmiş efirlərin iqtisadi səmərəliliyi hesablanmış, onların əsasında alınmış cihaz yağlarının texniki şərtləri və reqlamenti tərtib edilmişdir.

## Aliyeva Fatmakhanım Kheybar

### **Esters and heteroatom derivatives (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) of vicinal dicarboxylic acids as base and component of lubricating oils**

(synthesis, properties, application)

#### **SUMMARY**

The dissertation work dedicates to synthesis of esters of vicinal dicarboxylic acid, its modifications and some heteroatom (N,Si,P,S,B) derivatives possessing by high oxidative stability, low solidification temperature and to study of its physical-chemical, viscosity-temperature properties thermal and thermooxidative stability, lubricating properties and also to research of them as a base and components of lubricating oils.

By reaction of yem synthesis of maleine anhydride with line  $\alpha$ -olephine and also with cyclic olephine, specifically cyclohexene (c-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) and  $\alpha$ -metil-cyclohexene (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>) the anhydrides of vicinal dicarboxylic acids have been synthesized. On base of synthesized compounds the symmetrical, non-symmetrical, oxyalkylated and composite esters of alkenylammonium acids have been received and its properties have been investigated. It have been determined that the viscosity-temperature properties of vicinal dicarboxylic acid esters depend from nature and conformation of alcohol radical. Branching of structure and also existence of the cyclic fragment of alcohol radical weaken the molecule mobility, that more is noticeably discovered by lower-zero temperature. It have been determined, that oxyalkylated and composite esters by viscosity-temperature and lubricating properties surpass the symmetrical esters.

The properties of heteroatom derivatives of vicinal dicarboxylic acids (VDA) have been researched and have been determined, that introduction in molecule structure of silicon atom increase viscosity, index of viscosity and decrease the solidification temperature of esters.

On base of study of correlative dependence between chemical structure and operating properties of these esters the number of regularities have been revealed, which give a possibility to conduct experiment goal-directed and selectively.

Creation of oil compositions on base of synthesized ester and some mineral oils (M-8, T-46) improves properties of mineral oils and will allow expanding the assortments of now existing oils.

Some of numbers of synthesized ester VDA have been tested by positive results in different organization as dispersion medium of perspective, high temperature lubricants instead of ester of pentaerythrite in composition of lubricant LZ-31, as base of instrument oils, motor and motor-transmission oils, as antioxidative addition to diesel fuels and as high qualitative inhibitors of protective liquids.





**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV adına**  
**NEFT KİMYA PROSESELƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazma hüququnda*

**ƏLİYEVƏ FATMAXANIM XEYBƏR QIZI**

**(C6–C10) VİTSİNAL QURULUŞLU DİKARBON  
TURŞULARININ EFİRLƏRİ VƏ HETEROATOMLU  
TÖRƏMƏLƏRİ - SÜRTKÜ YAĞLARININ ƏSASI VƏ  
KOMPONENTİ KİMİ  
(SİNTEZİ, XASSƏLƏRİ, TƏTBİQİ)**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Kimya elmləri doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün təqdim  
edilmiş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**



Bakı - 2013