

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ГЕТЕРОАТОМНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Специальность: 2314.01 – «Нефтехимия»

Отрасль науки: Химические науки

Соискатель: **Черепнова Ютта Павловна**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку – 2021

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Жидкофазное окисление» Института Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный руководитель: Член-корр. НАНА, д.х.н., профессор
Зейналов Эльдар Багадур оглы

Официальные оппоненты: д.х.н., доцент
**Ахмедова Гюльнара Аллахверди
ГЫЗЫ**

д.х.н.
Агаева Зенфира Рза гызы

к.х.н, доцент
**Салманова Назиля Искендер
ГЫЗЫ**

Диссертационный совет ED 1.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Председатель диссертационного совета:

д.х.н., академик
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:

д.х.н., доцент
Эфендиева Лала Магомед кызы

Председатель научного семинара:

д.х.н., доцент
Насиров Физули Акбер оглы



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современное состояние проблемы и ее актуальность. Исследование, подбор и применение эффективных антиоксидантов для стабилизации свойств топлив, минеральных масел, смазочных и полимерных материалов является одной из актуальных задач нефтехимии. Окисление продуктов нефтехимической промышленности не только влияет на товарный вид, но и способствует появлению в их составе соединений, ухудшающих эксплуатационные свойства. Топлива и полимеры, как и все органические материалы, также подвержены окислению. Окисление полимеров или деструкция, приводит к изменению вязкости, цвета и ухудшению физико-механических характеристик полимеров. По этой причине, для улучшения химической стабильности топлив и предотвращения термоокислительной деструкции полимеров используют соответствующие антиоксиданты (АО), содержащие в своей основе ингибиторы радикально - цепного окисления углеводородов и повышающие их устойчивость по отношению к кислороду воздуха. В качестве АО используют соединения различных классов: фенолы, ароматические амины, смешанные аминофенолы, гидроксилламины, фосфиты, а также применяются АО смешанного действия, в которых нередко проявляются синергетические эффекты.

Ингибированное окисление относится к наиболее крупным разделам окисления углеводородов в жидкой фазе и решает задачу подбора новых эффективных АО. Одним из подходов по подбору и количественному изучению АО является использование стандартных тестовых реакций, для которых с высокой точностью определены константы скорости элементарных реакций. Только при знании таких констант удаётся использовать эти тестовые реакции не только для определения ингибирующего действия соединений, введённых в окислительную систему, но и для определения степени их каталитического действия. Такой подход впервые реализован в настоящей диссертационной работе на примере допированных и

модифицированных углеродных нанотрубок.

Следует отметить, что, несмотря на интенсивное количественное изучение, к настоящему времени, только для небольшого числа простейших процессов окисления измерены константы скорости элементарных реакций и можно назвать лишь несколько углеводородов (например, этилбензол, кумол), для которых эти константы скорости определены с высокой степенью точности. Именно использование таких реакций позволило в настоящей работе впервые получить оригинальную количественную информацию по ряду объектов - 2,2'-метиленбис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил]-фенол, Lowinox CPL, Lowinox 22IB46, Naugard 445, Genox EP, Weston TNPP, детально исследовать механизм их действия, провести целенаправленные ускоренные методы испытаний в реальных системах (дизельная фракция, полиолефиновые композиции) и рекомендовать их для практического использования. Всё вышеизложенное составляет актуальность диссертационной работы.

Объект и предмет исследования. На протяжении многих лет исследований, посвященных изучению процессов окисления органических материалов и способности гетероатомных циклических соединений оказывать влияние на устойчивость и долговечность систем, наряду с экспериментальными работами, широко велись теоретические исследования, позволяющие как объяснять получаемые из эксперимента результаты, так и предсказать новые свойства веществ, новые эффекты в них и новые области применения.

Согласно всемирным исследованиям, разумно предположить, что наличие присущей антиокислительной активности углеродных нанотрубок станет хорошим инструментом для решения проблем окислительной стабильности полимерных композитов.

Все это, и послужило основой для проведения комплекса научно-исследовательских работ, связанных с применением гетероатомных циклических соединений (Lowinox CPL, Lowinox 22IB46, Naugard 445, Genox EP, Weston TNPP, 2,2'-метиленбис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил]-фенол) и углеродных струк-

тур (углеродные нанотрубки, фуллереновая сажа) в качестве ингибиторов-антиоксидантов.

Целью диссертационной работы является:

1. Определение активности индивидуальных соединений (Lowinox CPL, Lowinox 22IB46, Naugard 445, Genox EP, Weston TNPP, 2,2'-метиленбис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил]-фенол), в частности, изучение скорости поглощения кислорода в реакциях аэробного окисления кумола в присутствии данных соединений;
2. Определение термической стабильности дизельного топлива в присутствии вышеуказанных индивидуальных соединений;
3. Определение параметров активности современных углеродных наноструктур и поиск возможных областей их применения:
 - ❖ изучение скорости поглощения кислорода в модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии бромсодержащих одностенных углеродных нанотрубок;
 - ❖ изучение скорости поглощения кислорода в модельных реакциях инициированного окисления кумола и декалина в присутствии многостенной углеродной нанотрубки Carbo Gran NI;
 - ❖ изучение скорости поглощения кислорода в модельной реакции инициированного окисления этилбензола в присутствии фуллереновой сажи и исследование влияния фуллереновой сажи на физико-механические характеристики и термические свойства полиэтилена низкой плотности;
4. Анализ ингибиторов - антиоксидантов в нефтяных композициях сложного состава:
 - ❖ изучение скорости поглощения кислорода в модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии тяжелых нефтяных остатков (фракция тяжелой смолы пиролиза, смолы, асфальтеноподобные соединения и нефтяной люминофор, выделенные из тяжелой смолы

пиролиза) как потенциально доступных и недорогих антиоксидантов.

Методы исследования. При выполнении работы были использованы следующие методы: рентгено - фотоэлектронная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектральный (ИК) анализ, качественное определение показателей дизельного топлива в соответствии с ГОСТ 9144-79, термогравиметрия (ТГ).

Основные положения, представляемые на защиту. Исследование, подбор и применение исследуемых соединений, в качестве эффективных антиоксидантов для стабилизации свойств дизельного топлива и полимерных материалов, а именно:

- определение ингибирующей способности испытуемых индивидуальных соединений;
- подбор новых эффективных антиоксидантов, улучшающих термоокислительную стабильность дизельного топлива;
- изучение активности углеродных нанотрубок и фуллереновой сажи, и их применение в качестве ингибитора, улучшающего характеристики композиций с полиэтиленом низкой плотности.

Научная новизна работы. Впервые исследована эффективность объектов, в частности, 6 ингибиторов – антиоксидантов - Lowinox CPL, Lowinox 22IB46, Naugard 445, Genox EP, Weston TNPP, 2,2'-метиленбис-[6-(1-метилцикло-гексил)-4-метил]-фенола на модельных реакциях окисления кумола и в дизельном топливе. Впервые исследована ингибирующая способность фуллереновой сажи в модельной реакции и ее влияние на физико – механические и термические свойства полиэтиленовой композиции. Определены все основные параметры, характеризующие активность указанных объектов в различных окислительных средах – иницированном окислении алкилароматических углеводородов (кумол, этилбензол), окисление дизельного топлива в условиях интенсивного распада гидропероксидов, климатическом старении полиэтиленовых композиций. Впервые найдены численные значения таких

параметров как: константы скорости ингибирования, коэффициенты обрыва цепи окисления и общая ингибирующая активность для индивидуальных соединений. Впервые установлены и интерпретированы особенности механизма действия антиоксидантов. Установлено, что некоторые антиоксиданты (Naugard 445, Genox EP) проявляют уникальный механизм мультиплетного действия. Проведена оценка влияния объемных заместителей в гетероатомных соединениях, а также структурной морфологии углеродных наносоединений (Carbo Gran NI, $(Br)_n$ -ОУНТ) на эффективность антиоксидантов.

Практическая ценность работы. Полученные параметры антиокислительной активности являются справочным материалом и могут быть использованы для целенаправленного исследования соединений похожей структуры для стабилизации топлив и полиолефиновых композиций. Определено, что исследуемые индивидуальные антиоксиданты улучшают термоокислительные свойства дизельного топлива. Введение в реакционную систему как индивидуальных соединений, так и в составе сложных композиций увеличивают термоокислительную стабильность дизельного топлива от 1,6 до 10 раз. Работа предоставляет практические рекомендации по рациональному использованию углеродных наноструктур (УНС) в качестве антиоксидантов, а именно – непременным условием является очистка УНС от остатков металлических катализаторов, которые используются для их синтеза, следует избегать модифицированных УНС с Br-содержащими соединениями, провоцирующими бромидный катализ окисления.

Полученные результаты позволяют рекомендовать исследуемые индивидуальные соединения в качестве эффективных антиоксидантов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных трудов, в том числе 11 статей и 8 тезисов.

Апробация диссертационной работы. Результаты работы были опубликованы в республиканских и международных журналах: Доклады НАН Азербайджана – 1 статья; Известия

высших технических учебных заведений Азербайджана – 1 статья; журнал «Ученые записки» Азербайджанского Технического Университета – 1 статья; Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки – 1 статья; Нефтепереработка и Нефтехимия (Россия) – 2 статьи; Нефтегазовые технологии (Россия) – 3 статьи; Journal of Vinyl & Additive Technology (США) – 1 статья; Applied Catalysis A-General (Нидерланды) – 1 статья.

Основные результаты диссертационной работы обсуждались: на Республиканской научной конференции, посвященной 100-летнему юбилею академика А.М. Гулиева (Баку, 2012 г.); Республиканской научной конференции, посвященной 80-летнему юбилею Института катализа и неорганической химии им. М. Нагиева (Баку, 2016 г.); Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летнему юбилею академика Б.К. Зейналова (Баку, 2017 г.); Международной научно-практической конференции «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященной 110-летию академика В.С. Алиева (Баку, 2018 г.); Научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева (Баку, 2018 г.); Международной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии», посвященной 90-летнему юбилею Института Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева (Баку, 2019 г.); THERMAM (Германия, 2020 г.); Республиканской научно - практической конференции «Проблемы современной химии и тенденции развития» (Баку, 2020).

Место проведения диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХП НАН Азербайджана 14/2006, регистрационный номер 0106Az00010.

Личное участие автора. Автором обозначены основные цели исследования и задачи для их достижения, определены направления исследований, проведена обработка, систематизация и обсуждение результатов. Автор также

принимал непосредственное участие в постановке и проведении лабораторных испытаний.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа, состоящая из введения (15122 знаков), пяти глав (166920 знаков), выводов (3386 знаков), списка цитируемой научной литературы из 208 наименований (45969 знаков), 28 таблиц, 11 рисунков и 22 графиков включает в общей сложности 185428 знаков.

Во введении рассмотрены актуальность представленной диссертационной работы, цели и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность, а также области применения по полученным результатам.

Первая глава - литературный обзор, отражает современное состояние работ по классификации современных ингибиторов-АО и новые области их применения. Рассмотрены особенности механизма действия углеродных наноструктур в реакциях аэробного окисления органических веществ и потенциальные области применения функционализированных фуллеренов и нанотрубок. В том числе, рассмотрены роль и значение нативных антиоксидантов нефтей в процессах окисления.

Вторая глава – методика проведения экспериментов. В ней описаны объекты, используемые в исследованиях и их методы очистки, описание газометрической установки и нахождение оптимальных условий проведения экспериментов – температура и инициатор, показана основная методика обработки кинетических кривых окисления и расчета кинетических параметров активности АО.

Третья глава – количественное исследование индивидуальных ингибиторов. В ней определены константы скорости и коэффициенты ингибирования индивидуальных АО. Проведены испытания по определению термоокислительной стабильности дизельного топлива в присутствии индивидуальных АО и их сложных композиций.

Четвертая глава – определение параметров активности углеродных наноструктур. В ней обобщены результаты исследований по определению активности углеродных

нанотрубок, содержащих бром и металл переменной валентности, на модельной реакции инициированного окисления кумола и фуллереновой сажи на модельной реакции инициированного окисления этилбензола.

Пятая глава – посвящена изучению ингибирующих свойств фракции тяжелой смолы пиролиза, а также смол, асфальтеноподобных соединений и нефтяного люминофора, выделенных из тяжелой смолы пиролиза.

Диссертационная работа завершается выводами по проделанной работе, в которых резюмированы основные результаты исследований, и списком использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Количественное исследование индивидуальных ингибиторов и определение их влияния на термоокислительную стабильность дизельного топлива

Изменения свойств продуктов нефтехимической промышленности приводят к ухудшению качества и сокращению срока службы изделий. Одной из главных причин является окисление продуктов, которое можно предотвратить введением небольших количеств химических соединений – высокоэффективных АО. Поэтому определение основных параметров их активности имеет важное прикладное значение.

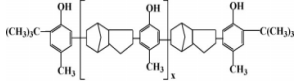
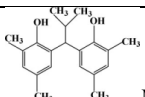
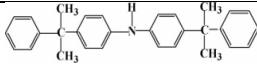
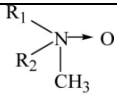
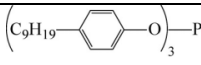
Изучение свойств исследуемых АО (Lowinox CPL, Lowinox 22IB46, Naugard 445, Genox EP, Weston TNPP) [4] выполнено на модельной реакции окисления кумола¹ при скорости инициирования $W_i=1,7 \times 10^{-8} - 6,8 \times 10^{-8} \text{ Мс}^{-1}$, температурах: 60 и 80 (± 0.02)°С, давлении кислорода $P_{O_2}=20 \text{ кПа}$ (воздух). Кумол имеет степень чистоты 98% (фирма Aldrich). 2,2'-азо - бис - изобутиронитрил (АИБН) применяли в качестве инициатора. Объем реакционной смеси - 10 см³. Константы развития цепи

¹ Дахнави, Э.М., Кошель, Г.Н. Окисление изопропилбензола до гидропероксида в присутствии N-гидроксифталимида / Дахнави, Кошель, Г.Н. // Нефтехимия, -Москва:-2017. №2,-с.86-90.

для модельной реакции окисления кумола при температурах 60 и 80°C следующие: $k_3 = 1,75$ и $4,05 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; концентрация кумола $[\text{RH}] = 6,9$ и $6,76$ моль/л. Основные характеристики индивидуальных АО представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики индивидуальных антиоксидантов

Название антиоксиданта	Температура плавления, °C	Молярная активность АО групп (lnH/ кг АО)	Химическая формула (молекулярная масса, M_M , г/моль)
Lowinox CPL: 4-(4,6,8-триметилнонан-3-ил)бензолсульфоновая кислота	>105	4,3 (x=1)	 $M_M = 600 - 700$
Lowinox 22IB46: 2,2'-изобутилиден-бис(4,6-диметилфенол)	158-164	6,7	 $M_M = 298$
Naugard 445: 4,4'-бис(α,α-диметилбензил)дифениламин	98-100	2,46	 $M_M = 406$
Genox EP: амины, бис(алкил)метил гидрогенизированного рапсового масла, N-оксид ($R_1, R_2 = \text{C}_{14}\text{-C}_{24}$ алкил цепи)	85-105	1,63	 $M_M = 613$
Weston TNPP: триснонилфенил фосфат	жидкость при комнатной температуре	4,36	 $M_M = 688$

Lowinox CPL. По структуре Lowinox CPL относится к типичным стерически затрудненным фенольным АО и содержит три функциональные гидроксильные группы ($x=1, n=3$). Основные кинетические параметры ингибирующей активности рассчитаны и сведены в таблицу 2.

Lowinox CPL демонстрирует две активные антиокислительные функциональные группы. Первая группа действует для 80% общего времени индукции, вторая – только для 20%. Проведенные эксперименты показывают, что для каждой гидроксильной функциональной группы наивысшие факторы

$f=2,4-2,5$, что свидетельствует о присутствии дополнительного антиокислительного действия.

Таблица 2.
Основные кинетические параметры Lowinox CPL

$f(n=3)$	$[C_{\Sigma}]$, моль/л	τ_{Σ} , мин.	$[C_{(1)}]$, моль/л	τ_1 , мин.	$[C_{(2)}]$, моль/л	τ_2 , мин.	$k_{7(1)}$, $M^{-1}c^{-1}$	$k_{7(2)}$, $M^{-1}c^{-1}$
2,4±0,2	4×10^{-6}	14±1	$3,1 \times 10^{-6}$	11±1	$0,9 \times 10^{-6}$	3±0,5	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^5$	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^4$
2,4±0,2	$1,5 \times 10^{-5}$	27±2	$1,2 \times 10^{-5}$	21±2	$0,3 \times 10^{-5}$	6±1	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^5$	$(5,5 \pm 0,6) \times 10^4$
2,5±0,2	5×10^{-6}	37±3	$3,8 \times 10^{-6}$	28±2	$1,2 \times 10^{-6}$	9±1	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^5$	$(4,4 \pm 0,5) \times 10^4$
В среднем							$\lg k_{(1)} = 5,2 \pm 0,1$	$\lg k_{(2)} = 4,6 \pm 0,1$
Снизилось до	$1,0 \times 10^{-4}$	180±3	$0,8 \times 10^{-4}$	140±2	$0,2 \times 10^{-4}$	40±7	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^5$	$(4,2 \pm 1,0) \times 10^4$
$A = \Sigma \{k_{7(i)}(f_n [\ln H])_{(i)}\} = [(1,6 \times 10^5) \times 6,0 \times (8 \times 10^{-5}) + (4,2 \times 10^4) \times 1,5 \times (0,2 \times 10^{-4})] = 80 \pm 10 c^{-1}$								

Lowinox 22IB46. Этот АО имеет две функциональные гидроксильные группы ($n=2$) потенциальной ингибирующей активности. Основные кинетические параметры АО рассчитаны и сведены в таблицу 3.

Таблица 3.
Основные кинетические параметры Lowinox 22IB46

$f(n=2)$	$[C_{\Sigma}]$, моль/л	τ_{Σ} , мин.	$[C_{(1)}]$, моль/л	τ_1 , мин.	$[C_{(2)}]$, моль/л	τ_2 , мин.	$k_{7(1)}$, $M^{-1}c^{-1}$	$k_{7(2)}$, $M^{-1}c^{-1}$
2,4 ± 0,2	$3,7 \times 10^{-5}$	43±3	$1,9 \times 10^{-5}$	22±2	$1,8 \times 10^{-5}$	21±2	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^5$	$(9,6 \pm 0,9) \times 10^3$
2,45 ± 0,2	$2,0 \times 10^{-5}$	24±2	$0,9 \times 10^{-5}$	11±1	$1,1 \times 10^{-5}$	13±1	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^5$	$(1,05 \pm 0,1) \times 10^4$
2,45 ± 0,2	$8,0 \times 10^{-5}$	96±6	$4,2 \times 10^{-5}$	50±4	$3,8 \times 10^{-5}$	46±4	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^5$	$(8,5 \pm 0,8) \times 10^3$
2,5 ± 0,2	$9,4 \times 10^{-6}$	46±6	$4,3 \times 10^{-6}$	21±3	$5,1 \times 10^{-6}$	25±4	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^5$	$(8,3 \pm 0,9) \times 10^3$
Среднее значение							$\lg k_{(1)} = 5,4 \pm 0,15$	$\lg k_{(2)} = 3,96 \pm 0,05$
Снизилось до	$1,0 \times 10^{-4}$	120±8	$0,5 \times 10^{-4}$	60±6	$0,5 \times 10^{-4}$	60±7	$(2,5 \pm 0,8) \times 10^5$	$(9,2 \pm 1,0) \times 10^3$
$A = \Sigma \{k_{7(i)}(f_n [\ln H])_{(i)}\} = [(2,5 \times 10^5) \times 2,5 \times (5 \times 10^{-5}) + (9,2 \times 10^3) \times 2,5 \times (5 \times 10^{-5})] = 32 \pm 8 c^{-1}$								

В результате эксперимента установлено, что Lowinox 22IB46 содержит два ингибирующих центра различной активности, и коэффициент ингибирования f для гидроксильной группы данного АО также равен 2,4 – 2,5. Расчёты показали, что общая ингибирующая активность для Lowinox 22IB46 в 2,5 раза меньше, чем у Lowinox CPL. В процессе модельного окисления

две ОН-группы Lowinox 22IB46 разрывают две цепи окисления, но они проявляют различную антиокислительную активность: $k_{7(1)} = (2,5 \pm 0,8) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, $k_{7(2)} = (9,2 \pm 1,0) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$.

Naugard 445. Хотя в молекуле Naugard 445 лишь одна функциональная NH-группа, но здесь проявляется два центра различной активности. Это и было подтверждено более высокими значениями коэффициента ингибирования для NH - группы.

Таблица 4.
Основные кинетические параметры Naugard 445

$f(n=1)$	$[C_{\Sigma}],$ моль/л	$\tau_{\Sigma},$ мин.	$[C_{(1)}],$ моль/л	$\tau_1,$ мин.	$[C_{(2)}],$ моль/л	$\tau_2,$ мин.	$k_{7(1)},$ $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{7(2)},$ $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$
2,5±0,2	$4,9 \times 10^{-5}$	30±2	$3,8 \times 10^{-5}$	23±2	$1,1 \times 10^{-5}$	7±1	(7,6±0,6) $\times 10^4$	(1,8±0,2) $\times 10^4$
2,5±0,2	$7,4 \times 10^{-5}$	46±3	$5,8 \times 10^{-5}$	36±3	$1,6 \times 10^{-5}$	10±1	(8,8±1,0) $\times 10^4$	(2,0±0,2) $\times 10^3$
Среднее значение							$\lg k_{(1)} = 4,91 \pm 0,04$	$\lg k_{(2)} = 4,28 \pm 0,05$
Снизилось до	$1,0 \times 10^{-4}$	62±6	$0,8 \times 10^{-4}$	48±5	$0,2 \times 10^{-4}$	14±6	(8,2±0,8) $\times 10^4$	(1,9±0,2) $\times 10^4$
$A = \Sigma \{k_{7(i)} (f_n [\text{NH}])_{(i)}\} = [(8,2 \times 10^4) \times 2,0 \times (0,8 \times 10^{-4}) + (1,9 \times 10^4) \times 0,5 \times (0,2 \times 10^{-4})] = 13 \pm 2,0 \text{ c}^{-1}$								

Как видно из таблицы 4, коэффициент ингибирования оказался больше, чем ожидалось, $f = 2$, что было достигнуто по причине дополнительного антиокислительного действия соединений, полученных в ходе ингибированного окисления Naugard 445. Общая ингибирующая активность Naugard 445 понизилась до некоторого стандарта концентрации АО, и в сравнении с предыдущими АО – это в 2,5 и 6 раз меньше, чем в случае с АО Lowinox 22IB46 и Lowinox CPL, соответственно.

Genox EP. Химия этого гидроксилamina в реакциях аэробного окисления углеводов достаточно сложная.

Таблица 5.
Данные об антиокислительной активности Genox EP в модельной реакции инициированного окисления кумола

Тем-ра, °C	(Genox EP) $\times 10^4,$ моль/л	$\tau,$ мин.	f_n	$W_{\text{постО}_2}$	
				$\text{мм}^3 \text{O}_2 \text{ мин}^{-1}$	$\text{M c}^{-1} \times 10^6$
60	1,0	15 ± 2	0,6 ± 0,1	88	6,0
60	2,5	37 ± 4	0,6 ± 0,1	85	5,8
60	5,6	85 ± 5	0,6 ± 0,1	67	4,6
80	1,1	10 ± 3	0,4 ± 0,1	131	8,9
80	2,3	22 ± 6	0,4 ± 0,1	121	8,2
80	3,3	35,5 ± 4	0,4 ± 0,1	102	6,9

Таблица 6.
Основные кинетические параметры Genox EP

f ($n=3$)	$[C_{\Sigma}]$, МОЛЬ/Л	τ_1 , МИН.	$[C_{(1)}]$, МОЛЬ/Л	τ_1 , МИН.	$[C_{(2)}]$, МОЛЬ/Л	τ_2 , МИН.	$[C_{(3)}]$, МОЛЬ/Л	τ_3 , МИН.	$k_{7(1)}$, $M^{-1}c^{-1}$	$k_{7(2)}$, $M^{-1}c^{-1}$	$k_{7(3)}$, $M^{-1}c^{-1}$
0,2	$5,6 \times 10^{-4}$	85 ± 5	$3,1 \times 10^{-4}$	47 ± 3	$1,4 \times 10^{-4}$	21 ± 2	$1,1 \times 10^{-4}$	17 ± 2	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^4$	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^4$
Среднее значение											
$A = \Sigma \{k_{7(i)} \{f_n [Mn]\}_{0,3}\} = [(7,0 \times 10^4) \times 0,2 \times (5,5 \times 10^{-5}) + (3,0 \times 10^4) \times 0,2 \times (2,5 \times 10^{-5}) + (1,0 \times 10^4) \times 0,2 \times (2,0 \times 10^{-5})] = 1,0 \pm 0,1 \text{ c}^{-1}$											
$\lg k_{(1)} = 4,85 \pm 0,04 \quad \lg k_{(2)} = 4,48 \pm 0,03 \quad \lg k_{(3)} = 4,0 \pm 0,05$											

Genox EP эффективно ингибирует модельную реакцию окисления кумола.

Как видно из таблицы 5, очевидный коэффициент ингибирования f для Genox EP значительно ниже, чем у предыдущих АО. Это означает, что некоторые части реактивных форм из Genox EP действуют как акцепторы пероксидных радикалов, тем самым, в результате наблюдается резкое снижение скоростей окисления в начале реакции, пока остальные взаимодействуют с алкильными радикалами, замедляя скорость пост-индукционного окисления.

В течение тестовых испытаний Genox EP показывает многочисленные ингибирующие центры: три вида фиксированных ингибирующих форм с различными константами скорости $k_7 - k_{7(1)} = (7,0 \pm 0,5) \times 10^4$, $k_{7(2)} = (3,0 \pm 0,2) \times 10^4$ и $k_{7(3)} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (таблица 6). Тем не менее, уровень антиокислительной активности не так высок, из-за низких значений коэффициентов ингибирования и факту, что требуются относительно высокие концентрации АО для получения похожих ингибирующих эффектов, как в случае первичных фенолов и аминов. Однако следует принимать во внимание, что Genox EP является АО двойного вида и,

следовательно, обладает длительным антиокислительным свойством.

Таким образом, исследуемые соединения были очень сильными АО с высокими константами скорости ингибирования и по антиокислительной эффективности их можно поставить в следующий ряд: Lowinox CPL>Lowinox 22IB46>Naugard 445>Genox EP.

2,2' – метиленбис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил] – фенол.

Структура данного АО интересна с точки зрения наличия объемных боковых заместителей. Активность АО определяется рядом факторов, среди которых наиболее важное – стабильность феноксильного радикала. Поэтому, обеспечить такую стабильность и свести к минимуму реакции продолжения цепи с участием феноксильного радикала должны достаточно объемные циклогексильные фрагменты. С другой стороны, в литературе практически отсутствуют точные количественные данные об активности 2,2'-метиленбис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил]-фенола (2,2'-МБМЦГМФ). Тем самым, полученные кинетические параметры по антиокислительной активности 2,2'-МБМЦГМФ дополнили банк аналогичных данных, существующий для других фенолов. Основные параметры ингибирующей активности рассчитаны и сведены в таблицу 7.

Таблица 7.

Основные параметры ингибирующей активности

№ №	Количество 2,2'- МБМЦГМФ		$W_{inh.O_2} \times 10^7$, моль/л·с	τ , мин.	f_n	$k_7 \times 10^4$, л/моль·с	A, с ⁻¹
	[InH]×10 ⁻⁴ , моль/л	мл					
1.	0,5	0,1	4,2	16±4	1,3±0,5	3,0	1,95±0,1
2.	1,0	0,2	3,4	23,5±5	1,0±0,5	2,5	2,5±0,1
3.	2,0	0,4	2,2	43±2	0,9±0,3	2,1	3,78±3
4.	3,0	0,6	0,9	76±3	1,0±0,5	3,0	9,0±6
5.	4,0	0,8	0,7	101±2	1,0±0,5	2,9	11,6±8
Среднее значение				lg $k_7 = 4,43 \pm 0,03$			

Из полученных значений коэффициента ингибирования можно сделать заключение, что молекула 2,2'-МБМЦГМФ обрывает лишь одну цепь окисления со средней константой скорости ингибирования $4,43 \times 10^4$ л/моль·с.

На протяжении многих лет, в связи с ужесточением показателей качеств топлив, интенсивно ведутся исследования связанные с термоокислительными превращениями топлив и поиском эффективных способов их стабилизации. Среди соединений, применяемых в качестве стабилизирующих присадок, на примере дизельного топлива, наибольшее распространение получили фенольные, аминные и многокомпонентные системы соединений. На основании вышесказанного были проведены исследования по определению термоокислительной стабильности дизельного топлива в присутствии исследуемых АО. Сущность метода заключается в определении массы осадка, образующегося при окислении дизельного топлива на приборе ЛСАРТ при 120°С в течение 4 ч. (ГОСТ 9144-79).

Таблица 8.
Количество осадка в образцах дизельного топлива после испытаний

Концентрация вводимых соединений – 0,004% мас.

Испытуемое соединение	Количество осадка, мг/100см ³ топлива
Отсутствие АО	6,0
Lowinox 22IB46	0,6
Weston TNPP	7,0
Naugard 445	5,48
2,2'-МБМЦГМФ	4,4
Lowinox 22IB46 + Weston TNPP	3,8
Lowinox 22IB46 + 2,2'-МБМЦГМФ	2,5
Weston TNPP + 2,2'-МБМЦГМФ	2,8

Анализируя полученные данные (таблица 8), наилучший результат показал Lowinox 22IB46, и это подтвердило результаты проведенных исследований по определению антиокислительной активности. Данный АО увеличивает термоокислительную стабильность дизельного топлива в 10 раз [17]. Также, введение в реакционную систему смеси Lowinox 22IB46 + Weston TNPP увеличивает термоокислительную стабильность дизельного топлива в 1,6; Lowinox 22IB46+2,2'-МБМЦГМФ – в 2,4; Weston TNPP+2,2'-МБМЦГМФ – в 2,2 раза соответственно [13,16].

2. Количественное исследование активности функционализированных углеродных нанотрубок в модельной реакции инициированного окисления кумола

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие своими особенными химическими, структурными, механическими и электронными свойствами, становятся все более значимыми материалами для применения в различных областях химической, полимерной и нефтехимической промышленности.

В настоящей работе, образцами функционализированных УНТ, которые были подвергнуты испытанию являются бромсодержащие одностенные УНТ ((Br)_n - ОУНТ), марки Br-80-120504, Br-81-120509, Br-82-120514. В процессе приготовления (Br)_n-ОУНТ были использованы ОУНТ коммерческого образца "Elicarb", произведенного компанией ThomasSwan & Co. Ltd., Великобритания [9]. Состав исследуемых (Br)_n-ОУНТ был определен рентгенофотозлектронной спектроскопией. Элементный состав следующий:

1) Br-80-120504 (1ч облучения): C=94,8, O=3,3, Br = 2,0%, O/C = 0,035, Br/C = 0,021; 2) Br-81-120509 (2ч облучения): C = 87,3, O = 6,3, Br = 6,4%, O/C = 0,072, Br/C = 0,073; 3) Br-82-120514 (неочищенный): C = 96,9, O = 3,1%, O/C = 0,032.

Модельную реакцию окисления кумола вели в присутствии различных концентраций (Br)_n-ОУНТ при скорости инициирования $W_i = 6,8 \times 10^{-8}$ моль/л·с, 60 (±0,02)°С и P_{O₂}=20 кПа.

Таблица 9.

Скорость инициированного окисления кумола в присутствии (Br)_n – ОУНТ

Образцы	Количество (Br) _n – ОУНТ,		W _{O₂} ×10 ⁻⁶ , моль/л·с
	[InH]×10 ⁻⁴ , моль/л	г/л	
Br-80-120504	20,0	4,0	6,6
Br-81-120509	10,0	2,0	7,6
Br-81-120509	20,0	4,0	9,0
Br-82-120514	20,0	4,0	8,0

Введенные в реакционную среду $(Br)_n$ – ОУНТ показали каталитическое действие. Рассмотрев полученные данные таблицы 9 с точностью можно сказать, что присутствие $(Br)_n$ – ОУНТ в реакционной системе вызывает каталитический эффект, а значит, данные исследованные $(Br)_n$ – ОУНТ являются потенциальными катализаторами для процессов жидкофазного окисления углеводов.

Возможный механизм каталитического действия образцов $(Br)_n$ – ОУНТ может быть объяснен образованием активных форм кислорода, за счет распределения электронов на поверхности УНТ. Известно, что накопление бромсодержащих групп на поверхности УНТ продолжается в необычном порядке перпендикулярно поверхности УНТ и как результат, площадь, на которой накапливается бром, обладает сдвинутой электронной плотностью из-за превышения индуктивного эффекта, который может в свою очередь спровоцировать образование активных форм кислорода.

3. Определение активности высокодиспергируемой в полярных растворителях многостенной углеродной нанотрубки Carbo Gran NI в реакциях аэробного окисления углеводов.

Настоящая глава посвящена тестовому определению активности многостенной углеродной нанотрубки (МУНТ) Carbo Gran NI на модельных реакциях иницированного окисления кумола и декалина. МУНТ Carbo Gran NI приготовлены по специальной технологии фирмы Future Carbon GmbH (Германия). В результате проведенных экспериментов установлено, что введенные в систему МУНТ Carbo Gran NI проявляют каталитический эффект. Возможный механизм каталитического действия может быть объяснен наличием в составе МУНТ металла переменной валентности. С целью выявления наличия металлов в исследуемых МУНТ, была выполнена атомно-абсорбционная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой на приборе IRISInterpidIIXPL (Thermo

Electron Corp.,USA) радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 310 и 95,5 нм (рисунок 1). Установлено, что Carbo Gran NI содержит 0,33% мас. железа.

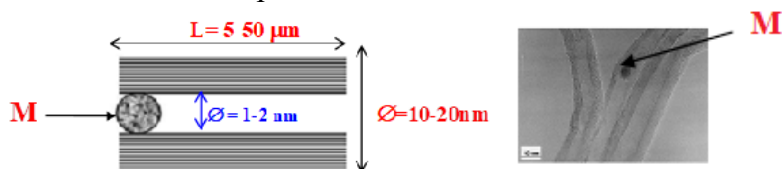


Рисунок 1. Схематическое изображение и снимок электронного микроскопа МУНТ Carbo Gran NI

Таблица 10.

Скорость инициированного окисления кумола в присутствии МУНТ Carbo Gran NI

№	Количество Carbo Gran NI		$W_{O_2} \times 10^{-6}$, моль/л·с
	$[InH] \times 10^{-4}$, моль/л	г/л	
1.	0	0	6,1
2.	2,5	0,5	9,5
3.	7,5	1,5	13,0
4.	12,5	2,5	14,3

Исходя из рассчитанных параметров, представленных в таблице 10, где достаточно явно наблюдается каталитический эффект, целесообразно было провести исследования на модельной реакции инициированного окисления декалина. Эксперименты проводили в стандартных условиях: объём реакционной смеси - 10 см³, количество инициатора АИБН - 10 мг, температура - 60°С. Контрольный эксперимент (в отсутствие катализатора) показал, что поглощения кислорода не наблюдается в течение 80 минут проведения реакции. Однако полученные результаты модельной реакции инициированного окисления декалина в присутствии 25 мг МУНТ Carbo Gran NI показывают, что скорость реакции составляет 8мм³O₂/мин. или 0,5×10⁻⁶моль O₂/ л·с. Представляется, что в случае окисления кумола и декалина в присутствии Carbo Gran NI углеродный носитель в значительной степени облегчает перенос электрона

от металла (рисунок 2).

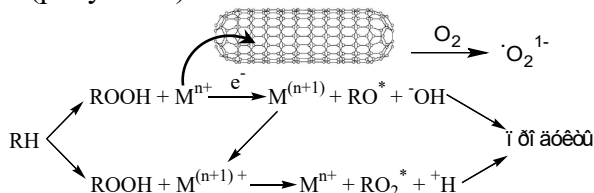


Рисунок 2. Схематическое изображение переноса электрона в окислительном процессе в присутствии Carbo Gran NI

4. Корреляция между константой скорости ингибирования фуллереновой сажи в модельной реакции иницирированного окисления этилбензола и ее стабилизирующей активностью в полиэтиленовых композициях

В настоящей работе на примере модельной реакции иницирированного окисления этилбензола впервые изучены кинетические параметры фуллереновой сажи в качестве АО. Эффективность антиокислительного действия фуллереновой сажи изучали по скорости ее расходования в окисляющемся этилбензоле при стандартных условиях. Из литературных данных значения константы скорости элементарных реакций для окисления этилбензола при 60°C следующие: $k_3=2,38$ л/моль·с, $k_6=1,7 \times 10^7$ л/моль·с, $W_i = 6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, $[RH] = 7,84$ моль/л.

**Таблица 11.
Основные параметры ингибирующей активности фуллереновой сажи**

№ №	Количество фуллер. сажи		$W_{inh.O_2}$, мм ³ /мин.	τ , мин.	$f_i[InH] \times 10^{-5}$, моль/л·с	$k_7 \times 10^4$, л/моль·с	$A \times 10^{-1}$, с ⁻¹
	$[InH] \times 10^{-3}$, моль/л	мг					
1.	2,77	2	7,2	6±2	2,45 ± 0,3	10,7	2,6
2.	6,93	5	5,3	13,5±4	5,5 ± 0,3	6,4	3,5
3.	13,87	10	2,5	24,5±2	10,0 ± 0,5	7,4	7,4
4.	27,7	20	1,4	29,7±3	11,8 ± 0,5	11,2	13,2

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фуллереновая сажа проявляет ингибирующие свойства, то есть

модельная реакция протекает с периодом индукции, который увеличивается пропорционально количеству добавленного антиоксиданта.

Опираясь на литературный материал, в котором фуллерены и фуллереновая сажа, встроенные в полимерную матрицу, эффективно предотвращают термоокислительную деструкцию полимерных композиций, было исследовано влияние фуллереновой сажи на физико-механические характеристики и термические свойства полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) методом дериватографического анализа. Исследования по определению физико-механических и термических свойств фуллереновой сажи в композициях с ПЭНП показали, что термические свойства и потеря массы при нагревании композиции улучшаются при введении в образец ПЭНП фуллереновой сажи, и оптимальное процентное количество фуллереновой сажи составляет 0,5% мас.

5. Анализ ингибиторов - АО в нефтяных композициях сложного состава

Определены параметры ингибирующей активности тяжелых нефтяных остатков (ТНО) методом иницированного окисления кумола. Выявлено изменение ингибирующей активности фракции (Фртсп), смолы (Стсп) и асфальтеноподобных соединений тяжелой смолы пиролиза (ТСП) (Атсп) в процессе фотооблучения.

Таблица 12.
Основные параметры ингибирующей активности Фртсп, Стсп и Атсп

Название образцов	W_{inhO_2} , мм ³ O ₂ /мин	τ , мин.	$fn[InH]_{тсп} \times 10$, моль/л	$k_7 \times 10^3$, л/моль·с	$A \times 10^{-3}$, л/с·кг
Фртсп	13	46±5	6,3 ± 0,7	5,7± 0,6	3,5 ± 0,5
Стсп	15	16±2	3,3 ± 0,5	0,8± 0,2	0,3 ± 0,1
Атсп	14	18±3	2,8 ± 0,5	1,4± 0,2	0,35 ± 0,1

Рассмотрев полученные данные, можно сделать вывод, если принять средний молекулярный вес компонентов Фртсп за 500, Стсп и Атсп за 1000, то приблизительно 30% от общего

количества молекул обладают антиокислительной активностью.

Далее, фотооблученные образцы - Фртсп-3 (3 ч.), Стсп-1 (1 ч.), Стсп-3 (3 ч.), Атсп-1 (1 ч.) и Атсп-3 (3 ч.) вводились в модельную систему иницированного окисления кумола и подвергались анализу на ингибирующую активность.

Таблица 13.
Параметры ингибирующей активности
Фртсп-3, Стсп -1, Стсп-3, Атсп-1, Атсп-3

Название образцов	W_{inhO_2} , мм ³ О ₂ /мин	τ , мин.	$f_{in} [InH]_{тсп(дв)} \times 10$, моль/кг	$k_7 \times 10^3$, л/моль·с	$A \times 10^{-2}$, л/с·кг
Фртсп-3	12	25 ± 3	3,3 ± 0,3	10 ± 1,0	3,3 ± 3
Стсп-1	13	19 ± 2	3,8 ± 0,3	1,3 ± 0,1	4,9 ± 0,5
Стсп-3	12	23 ± 3	4,6 ± 0,5	1.1 ± 0,1	5,0 ± 0,5
АПтсп-1	12	20 ± 2	3,9 ± 0,3	1.3 ± 0,1	5,2 ± 0,5
АПтсп-3	11	24 ± 3	4,8 ± 0,5	1.2 ± 0,1	5,6 ± 0,6

Сравнение результатов экспериментов, приведенных в таблице 12 и 13 показывает эффект вторичного ингибирования при фотооблучении Фртсп, Стсп и Атсп. Во всех случаях, при фотооблучении возрастает эффективная концентрация ингибирующих центров, в среднем, в 1,5 раза, общая ингибирующая активность, в среднем, в 1,6 раза, а константа скорости ингибирования, в среднем, в 1,2 раза. Делая выводы, можно констатировать факт того, что при фотооблучении Стсп и Атсп происходит эффект определенного возрастания уровня ингибирующей активности за счет структур, проявляющих дополнительное антиокислительное действие.

Были также проведены серии экспериментов по выявлению антиокислительной активности нефтяного люминофора (НЛ) на модельной реакции иницированного окисления кумола. Кроме того, было достаточно интересно проследить за изменением ингибирующей активности НЛ_{тсп} в процессе фотооблучения. В экспериментах был использован НЛ, полученный из фракции >400°С тяжелой смолы пиролиза прямогонного бензина Сумгаитского завода «Этилен-Полиэтилен». Выявлено, что добавки НЛ тормозят реакцию окисления в какой-то степени, но скорость окисления при выходе из периода индукции составляет всего лишь 50±5 мм³О₂/мин., в то время как должна быть в два

раза выше, т.к. отображает скорость окисления чистого кумола. Фотооблученные образцы также проявляют небольшую ингибирующую активность. Более того, возможно, что при окислении данных образцов происходит образование активных частиц ($R\cdot$, $RO_2\cdot$, 1O_2), приводящих к ухудшению их ингибирующих свойств.

Учитывая очень высокую константу скорости присоединения алкильных радикалов к кислороду, которая составляет $10^9 \div 10^{10}$ л/моль·с, антиокислительная активность НЛГСП представляется очень незначительной.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы ингибирующие свойства первичных базовых АО на модельной реакции инициированного окисления кумола. По общей ингибирующей активности исследованные АО могут быть расположены в следующий ряд: Lowinox CPL > Lowinox22IB46 > Naugard445 > Genox EP > Weston TNPP [4, 10, 11].
2. На основе модельной реакции инициированного окисления кумола исследована антиокислительная активность 2,2'-МБМЦГМФ. Установлено, что введение 2,2'-МБМЦГМФ в реакционную систему приводит к более интенсивному ингибированию процесса за счет увеличения концентрации функциональных активных центров АО, приводящих к увеличению скорости обрыва цепи [5,13].
3. Индивидуальные АО исследованы на их способность улучшать термоокислительные свойства дизельного топлива. Наилучший результат показал Lowinox 22IB46, т.к. повышает термоокислительную стабильность дизельного топлива в 10 раз, а смеси Lowinox 22IB46 + Weston TNPP – в 1,6 раз, Lowinox 22IB46 + 2,2'-МБМЦГМФ – в 2,4 раза, Weston TNPP + 2,2'-МБМЦГМФ – в 2,2 раза [14, 16, 17].
4. Изучена ингибирующая активность $(Br)_n$ – ОУНТ. Установлено, что введенные в систему $(Br)_n$ – ОУНТ показывают каталитическое действие при экспериментальных условиях. Возможный механизм каталитического действия образцов $(Br)_n$ – ОУНТ может быть объяснен образованием активных форм кислорода [9].

5. Впервые изучена активность МУНТ нового поколения – Carbo Gran NI. Анализ полученных кинетических параметров показал, что введенные в систему МУНТ Carbo Gran NI проявляют каталитический эффект. Установлено, что возможный механизм каталитического действия МУНТ Carbo Gran NI объясняется наличием в его составе металла переменной валентности – железа (0,33%мас.), что подтверждено атомно-абсорбционной спектроскопией [8,15].

6. Опираясь на результаты проведенных исследований в области антиокислительной активности, фуллереновая сажа проявляет себя как ингибитор. Установлено, что термические свойства композиции ПЭНП улучшаются при введении в образец ПЭНП фуллереновой сажи, а именно, оптимальное процентное количество фуллереновой сажи составляет 0,5% мас. [19].

7. Установлено, что ингибирующие параметры смол и асфальтеноподобных соединений ТСП практически одинаковые, общая ингибирующая активность фракции ТСП в 10 раз больше, чем у смол и асфальтеноподобных соединений. Определено, что при фотооблучении исследуемых образцов смол и асфальтеноподобных соединений ТСП возрастает эффективная концентрация ингибирующих центров ~ в 1,5 раз, константа скорости ингибирования - ~ в 1,2 раз, и общая ингибирующая активность - ~ в 1,6 раз [1-3].

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Зейналов, Э.Б. Антиоксидативная активность нефтяного люминофора / Э.Б. Зейналов, Ч.К. Салманова, О.М. Алескерова, С.Ф. Ахмедбекова, Ю.П. Кабеткина // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана, – Баку: – 2005. №4, – с. 98-102
2. Салманова, Ч.К. О влиянии фотооблучения на термоокислительную резистентность пиролизных смол / Ч.К. Салманов, Э.Б. Зейналов, С.Ф. Ахмедбекова, Г.С. Мартынова, Ю.П. Кабеткина // Нефтепереработка и Нефтехимия, – Москва: – 2006. №9, – с. 21-25
3. Зейналов, Э.Б. Ингибирующие свойства смол и асфальтенов из тяжелой смолы пиролиза / Э.Б. Зейналов, Ч.К. Салманова, Ю.П. Кабеткина, С.Ф. Ахмедбекова, С.А. Каграманова // Известия Высших Технических Учебных Заведений Азербайджана, – Баку: – 2007. Т.48, – №2, – с. 19-22
4. Allen, N.S. Comparative evaluation of the efficiency of a series of commercial antioxidants studied by kinetic modeling in a liquid phase and during the melt processing of different polyethylenes / N.S. Allen, E.B. Zeynalov, K.T. Sanchez, M. Edge, Yu.P. Kabetkina, B. Johnson // Journal of vinyl & additive technology, – 2010. V.16, – №1, – p. 1-14
5. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б., Расулов, Ч.К., Агаев, Б.К. Замещенный циклогексилбисфенол в качестве потенциальной эффективной антиокислительной присадки // Республиканская научная конференция, посвященная 100-летию юбилею академика А.М. Гулиева. Баку, Азербайджан, – 2012, – с.34
6. Черепнова, Ю.П. Методы очистки одностенных углеродных нанотрубок и их последствия / Ю.П. Черепнова, Н.Я. Ищенко, Э.Б. Зейналов, Б.К. Агаев // Нефтегазовые технологии, – Москва: – 2012. №3, – с. 62-65
7. Дамирли, А.М. Фенольные антиоксиданты в полимерных материалах в современном ракурсе / А.М. Дамирли, Ю.П.

- Черепнова, Э.Б. Зейналов, Н.Я. Ищенко // Нефтегазовые технологии, – Москва: – 2012. №7, – с. 57-64
8. Черепнова, Ю.П. Влияние металлсодержащей водорастворимой многостенной углеродной нанотрубки на реакцию окисления модельного углеводорода / Ю.П. Черепнова, Э.Б. Зейналов, Н.Я. Ищенко, М. Абдуллаев // Нефтегазовые технологии, – Москва: – 2013. №6, – с. 66-69
 9. Zeynalov, E. Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation / E. Zeynalov, J. Friedrich, A. Meyer-Plath, G. Hidde, L. Nuriyev, A. Aliyeva, Y. Cherepnova // Applied Catalysis A: General, – 2013. V.454, – №3, – p.115-118
 10. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б. Кинетический анализ базовых антиоксидантов с помощью модельной реакции иницированного окисления кумола // Материалы Республиканской научной конференции, посвященной 80-летнему юбилею Института катализа и неорганической химии имени М.Ф. Нагиева, – Баку: – 15ноября – 16 ноября, – 2016, – с. 299
 11. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б. Определение ингибирующей активности базовых антиоксидантов в модельной реакции иницированного окисления кумола // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летнему юбилею академика Б.К. Зейналова, – Баку: – 29 июня – 30 июня, – 2017, – с.109
 12. Черепнова, Ю.П. Особенности механизма действия фуллеренов в реакциях аэробного окисления органических веществ // – «Ученые записки» Азербайджанского Технического Университета, – Баку: – 2018. №2, – с. 195-202
 13. Черепнова, Ю.П., Изучение ингибирующих свойств 2,2'-метиленис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метил]-фенола с использованием модельной реакции и его испытание в качестве антиокислительной присадки к дизельному топливу / Ю.П. Черепнова, Э.Б. Зейналов, С.Г. Алиева, Ч.К.

- Расулов, Э.М. Гулиева // Нефтепереработка и Нефтехимия, – Москва: – 2018. №6, – с. 46-49
14. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б., Алиева, С.Г., Гулиева, Э.М. Lowinox 22IB46 в качестве потенциальной эффективной антиокислительной присадки для дизельного топлива // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященной 110-летию академика В.С. Алиева, – Баку: – 9 октября – 10 октября, – 2018, – с.25
 15. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б. Определение активности многостенной углеродной нанотрубки Carbo Gran NI в реакции иницированного окисления кумола // Материалы Научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева, – Баку: – 30 октября – 31 октября, – 2018, – с.206
 16. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б., Алиева, С.Г., Гулиева, Э.М. Антиокислительные присадки комбинированного действия для стабилизации дизельных топлив // Тезисы докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии», посвященной 90-летию юбилею Института Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, – Баку: – 2 октября – 4 октября, – 2019, – с.100
 17. Cherepnova, Y.P. Research of Lowinox 22IB46 inhibiting properties and it's test as a potential anti-oxidizing additive for diesel fuel // – Processes of petrochemistry and oil refining, – Baku: – 2019. V.20, – №4, – p. 409-416
 18. Afandiyeva, L., Aliyeva, L., Musali, V., Hasanov, E., Cherepnova, Y., Abbasov, V. Investigation of nitrogen derivatives of synthetic petroleum acids as an additive to road bitumen // In Proceedings of the 9th Rostocker International Conference: “Technical Thermodynamics: Thermophysical properties and energy systems”, – Germany: – 15 october, – 2020, – p.54

19. Черепнова, Ю.П., Зейналов, Э.Б. Исследование и определение активности фуллереновой сажи в модельной реакции инициированного окисления этилбензола // Proceedings of Republican scientific - practical conference on “Problems of modern chemistry and development trends”, – Baku: – 12 decemder, – 2020, – p.25

Защита диссертации состоится «19» мая 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета ЕД 1.16 действующего на базе Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Адрес: AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Маммедалиева НАН Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Автореферат разослан по соответствующим адресам «14» апреля 2021 года

Подписано в печать: 12.04.2021

Формат бумаги: 60×90 1/16

Объём: 38617

Тираж: 70 экземпляров