

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ НЕОСПИРТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ПЕРСПЕКТИВНЫМ
СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ**

М.А.МАМЕДЬЯРОВ, Г.Н.ГУРБАНОВ
*Институт Нефтехимических процессов
им Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, г.Баку*

Синтезированы ряд сложных эфиров оксипропилированных 2.2.5.5-тетраметилолциклопентанола (ТМЦП) и 2.2.6.6-тетраметилолциклогексанола (ТМЦГ) с монокарбоновыми кислотами C₅-C₇. Определены физико-химические, вязкостно-температурные и ряд эксплуатационных характеристик данных эфиров. Некоторые из них рекомендованы в качестве загущающего компонента или присадок, а также противоизносных присадок к эфирным маслам.

В связи с разработкой синтетических высокотемпературных масел за последние годы возросла потребность в противоизносных и противозадирных присадок, работоспособных при высокой температуре. В жестких условиях работы смазочного материала, характерных для граничного режима трения, в масла обычно вводят химически активные соединения, механизм действия которых основан на химическом воздействии с металлическими рабочими поверхностями и образовании пленок, снимающих интенсивность их контакта. Однако, химически активные присадки, улучшая смазочную способность масел, могут ухудшать другие эксплуатационные свойства, в частности, они могут вызывать коррозию металлов и усиливать осадкообразование при высокой температуре [1-5]. В связи с этим возникает необходимость в замене таких присадок соединениями, не вступающими в химическую реакцию с поверхностью металла, но способными образовывать на металлической поверхности прочные адсорбционные пленки.

Большой интерес для поиска таких присадок представляет класс сложных эфиров. Целесообразность создания противоизносных, противозадирных присадок на базе сложных эфиров определяется их высокой адсорбционной способностью в сочетании со стабильностью к термическому разложению и окислению при высокой температуре.

Химическая структура сложных эфиров в большой степени влияет на их смазочную способность. Смазочная способность сложных эфиров

возрастает с увеличением числа сложно-эфирных и метиленовых групп и ростом молекулярной массы [6-7].

В связи с этим представляется интересным и необходимым исследовать в качестве загущающего присадок и улучшающих смазочную способность высокотемпературных синтетических масел, низкомолекулярные полиэфиры, в том числе эфиры оксипропилированных ТМЦГ и ТМЦП.

Экспериментальная часть

Эфиры оксипропилированных неополиолов получены в 2-х этапах: на первом проведены оксипропилирование ТМЦГ и ТМЦП в автоклаве при температуре 150-160°C, в течение 5 часов, при соотношении спирт: окись пропилен 1:6 и 1:10, в присутствии катализатора едкого натрия в количестве 1% на взятую смесь реагирующих компонентов. Продукт оксипропилирования после обычной обработки подвергался вакуумной перегонке для выделения фракций. Простые эфиры оксипропилированных полиолов на втором этапе подвергнуты этерификации с монокарбоновыми кислотами по известной методике [8].

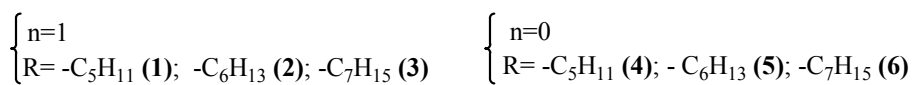
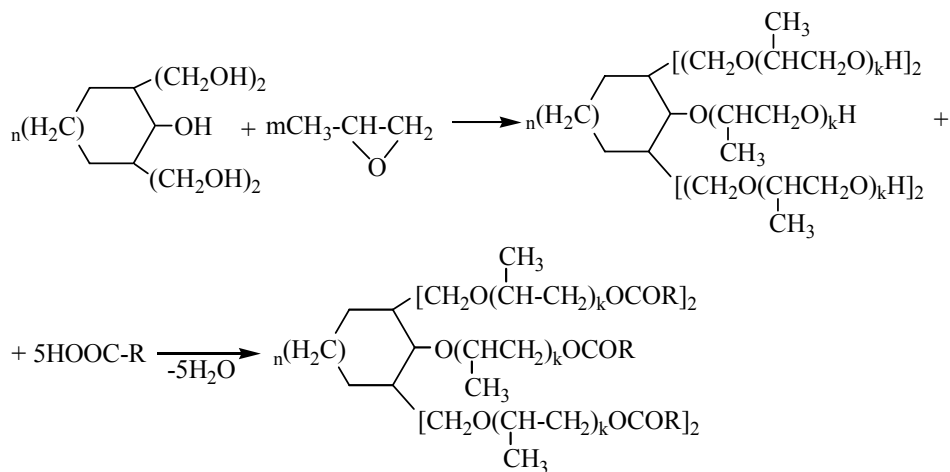
Они представляют собой высоковязкие продукты с высокой температурой кипения. После отгонки избытка кислот, остаточные эфиры вакуумной перегонке не подвергались, из-за большой молекулярной массы.

Для наиболее полного представления о процессе оксипропилирования полиолов следует изучить последовательность участия гидроксильных групп ТМЦГ и ТМЦП в реакции с окись пропиленом и структуру образующих аддуктов.

Как известно, молекула ТМЦГ содержит два типа гидроксильных групп – одну вторичную и четыре первичных с полярным расположением последних в аксиальном и экваториальном положении относительно плоскости цикла.

Анализ спектров ЯМР C^{13} ТМЦГ и его аддуктов полученных при мольном соотношении ТМЦГ:ПО равном 1:6 и 1:10 соответственно показал, что первоначально присоединение ПО идет по метилольным группам, находящимся в экваториальном положении относительно плоскости цикла. В дальнейшем реакция протекает с участием «аксиальных» метилольных групп с последующим оксипропилированием вторичной гидроксильной группы молекулы ТМЦГ. С увеличением степени оксипропилирования (выше 1:6) наблюдается равномерное развитие цепи по всем концевым гидроксильным группам. Эти обстоятельства свидетельствуют о том, что аддукты ТМЦГ, ТМЦП и ПО с молекулярной массой 600 и выше представляют собой разветвление олигоэфиров, основой которых являются циклические неополиолы, все гидроксильные группы которых связаны с оксипропильными блоками [9].

Схема реакций получения эфиров оксипропилированных алициклических неополиолов можно представить в следующем виде:



где $n=0, 1$; $m=6-10$; $k=1-2$; $\text{R= -C}_5\text{H}_{11}, \text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{-C}_7\text{H}_{15}$

Физико-химические характеристики полученных полиэфиров приведены в таблице 1. Как видно из данных таблиц выход эфиров составляет 56 – 65% от теоретического. Все синтезированные эфиры оксипропилированных ТМЦГ и ТМЦП являются высокомолярными соединениями, высокие значения показателя преломления. Плотность полиэфиров при 20°C выше 1.

Таблица 1

**Физико-химическая характеристика
эфиров оксипропилированных неополиолов**

Номера эфиров	Выход, %	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, ρ_4^{20} г/см ³	Молекулярная масса
1	58	1,4712	1,1023	1180
2	64	1,4690	1,0490	1230
3	61	1,4653	1,0442	1290
4	53	1,4678	1,0528	1130
5	65	1,4683	1,0340	1200
6	56	1,4695	1,0226	1260

Также определены вязкостно-температурные и термоокислительные свойства этих эфиров, результаты которых приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, они имеют сравнительно низкую температуру застывания (минус 20 ÷ минус 40°C), небольшую вязкость при 100°C (28,06 – 33,72 мм²/с), высокие индексы вязкости (135-140 ед.) доказывают, что они относительно низкомолекулярны.

Таблица 2

**Вязкостнотемпературные и термоокислительные свойства
эфиров оксипропилированных неополиолов**

Номера эфиров	Вязкость, мм ² /с при °С		Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Кислотное число (после окисления) мГ КОН/г	Коррозия, мГ/см ²		Осадок не растворим в изооктане, % масс
	50	100				АК-4	ШХ-15	
1	132,15	28,42	136	-24	2,42	0,07	0,11	0,16
2	138,20	29,71	139	-22	2,61	0,075	0,11	0,12
3	140,53	31,53	138	-20	3,28	0,09	0,12	0,10
4	130,95	28,06	135	-38	2,05	0,11	0,08	0,21
5	136,80	30,12	140	-40	2,00	0,07	0,08	0,20
6	159,21	33,72	135	-36	1,98	0,05	0,09	0,28
Эфир ТМЦГ и СЖК C ₅ -C ₆	29,50	7,04	117	-42	0,90	отс	отс	отс
Эфир ТМЦП и СЖК C ₅ -C ₆	31,70	7,56	121	-62	1,50	отс	отс	отс

Синтезированные эфиры имеют невысокие кислотные числа после окисления (1,98 – 3,28 мГ КОН/г), коррозию – АК-4 (0,05-0,11 мГ/см²), ШХ-15 (0,08-0,12 мГ/см²) и осадок нерастворимый в изооктане (0,10-0,28 % масс) также определены смазывающие свойства эфиров оксипропилированных неополиолов, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

**Смазывающие характеристики эфиров оксипропилированных
ТМЦП и ТМЦГ**

Номера эфиров	Критическая нагрузка, Р _к , Н	Показатель износа, Д _и , мм при Р=196Н
1	870	0,62
3	910	0,54
4	890	0,52
6	920	0,49
Эфир ТМЦГ и СЖК C ₅ -C ₆	690	0,75
Эфир ТМЦП и СЖК C ₅ -C ₆	680	0,70

Как видно из таблицы 3, эфиры имеют хорошие показатели по противозносным и противозадирным свойствам (Р_к= 870-920, Д_и= 0,49-0,62), которые объясняется тем, что они сравнительно высокомолекулярны, имеют много полярных эфирных групп. По этой причине они даже при высоких температурах образуют прочную масляную пленку, тем самым

обеспечивают надежность и долговечность трущихся деталей механизмов, работающих при широком диапазоне температур. Оксипропилированные эфиры по сравнению с эталонными эфирами являются более высокомолекулярными и перспективными, а это открывает большие возможности для создания высокотемпературных компонентов или присадок к смазочным маслам.

Поскольку известные полимерные загущающие присадки при высокой температуре склонны к интенсивному окислению и механической деструкции, что ограничивает их использование в маслах на основе сложных эфиров. Использование в качестве загущающих присадок или компонентов эфиров оксипропилированных циклических неополиолов, близких по химической природе к основе масел эфиров ТМЦГ и ТМЦП, должны дать закономерные преимущества, т.е. сохранение высокой термоокислительной стабильности, низкой коррозионной агрессивностью к металлам, достаточной растворяющей способностью и др. качествами [10-11].

С целью изучения влияния синтезированных полиэфиров в качестве присадок на качество известных эфирных и нефтяных масел к ним был добавлен эфир-5 в количестве 5% от общей массы. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние эфиров оксипропилированных полиолов на свойства различных масел

Наименование и состав масел	Вязкость мм ² /с, при °С		Индекс вязкости	Тем-ра, °С		Критическая нагрузка, Р _{кн}	Показатель износа, Д _и мм при Р=196Н
	50	100		всп.	заст.		
I. ТМЦГ* + 5% эфира 5	33,43	8,59	136	265	-36	780	0,56
II. ТМЦП* + 5% эфира 5	36,38	9,23	132	289	-58	820	0,48
III. М-14 + 5% эфира 5	48,58	10,12	109	230	-28	750	0,62
Исходный:							
Эфир ТМЦГ	29,50	7,04	117	240	-42	690	0,75
Эфир ТМЦП	31,70	7,56	121	264	-62	680	0,70
Масло М-14	44,7	8,6	89	205	-18	650	0,78

□ - эфиры ТМЦГ и ТМЦП синтезированы с СЖК С₅-С₆

Как видно из таблицы 4, с добавлением эфира-5 к эфирным маслам, полученных на базе эфиров ТМЦГ и ТМЦП, а также к моторному маслу М-14, значительно улучшаются качества этих масел. Так как повышается вязкость при положительных температурах, значительно увеличивается

индекс вязкости (от 89 до 136 ед.), и температура вспышки (от 205 до 290⁰С). Однако, незначительно увеличивается температура застывания эфирных масел: для эфиров ТМЦД - от минус 42⁰С до минус 36⁰С, а для эфиров ТМЦП - от минус 62⁰С до минус 58⁰С.

С добавлением полиэфиров оксипропилированных неоспиртов значительно улучшаются противоизносные свойства масел: повышается критическая нагрузка - от 650 до 820 Н, а показатель износа уменьшается - от 0,78 до 0,48 мм.

Таким образом, синтез ряда эфиров оксипропилированных циклических неополиолов и исследование их физико-химических и ряд эксплуатационных характеристик показал, что они имеют высокий уровень вязкости при положительных температурах, индекс вязкости, сравнительно низкие температуры застывания, незначительную коррозию и осадкообразование, хорошую смазывающую способность и могут быть применены в качестве высокотемпературных загущающих компонентов или присадок к эфирным смазочным маслам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гундерсон Р.С., Харт А.В. Синтетические смазочные материалы и жидкости. Пер.с.анг. М: Химия, 1965, 385 С.
2. Барабанова Г.В., Коссова Л.В., Виленчук Ф.С. и др./ Сб.научных трудов ВНИИ НП ЦНИИТЭ нефтехим., 1980, вып. XXXVI, С.3
3. Костюк Л.М., Бутовец В.В., Ищук В.Я. и др./ Сб.трудов ВНИИ НП. ЦНИИТЭ нефтехим., 1984, С.109
4. Патент 5885942 США, 1999
5. Заявка 96123549/04, Россия, 1998
6. Спиркин В.Г., Ткачев И.И., Рыков Р.В./ Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, №6, С.46
7. Буяновский И.Я./Химия и технология топлив и масел. 1996, №1, С.46
8. Гурбанов Г.Н., Мамедьяров М.А./ Химия и технология топлив и масел. 1992, №10, С.28
9. Потапов В.М. Стереохимия. М:Химия, 1988, 417С.
10. Патент 6468948 США, 2002
11. Школьников В.М., Назарова Т.И., Шейнина С.З./Мир нефтепродуктов, 2001, №2, С.1

PROPİLEN OKSİD HƏLQƏSİ SAXLAYAN TSİKLİK NEOSPİRTLƏRİN MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN PERSPEKTİV SÜRTGÜ YAĞLARINA AŞQARLAR KİMİ ƏLAVƏSİNİN TƏDQİQİ

M.Ə.MƏMMƏDYAROV, H.N.QURBANOV

ANNOTASIYA

Propilen oksid həlqəsi saxlayan 2.2.5.5-tetrametiloltsiklopentanol və 2.2.6.6-tetrametiloltsikloheksanolun bir sıra mürəkkəb efirləri sintez edilmiş, onların fiziki-kimyəvi, özlülük-temperatur, termooksidləşmə stabilliyi, yağlayıcı xassələri öyrə-

nilmişdir. Onlardan bir neçəsi yağların özlülüynü artırmaqla özlülük-temperatur göstəricilərini yaxşılaşdıran komponent və aşqar kimi, eləcə də yağlayıcı xassələrini gücləndirən əlavələr kimi tövsiyə edilmişdir.

**SYNTHESIS OF ESTERS OF CYCLIC NEOSPIRITS CONTAINING
PROPYLENE OXIDE RING AND STUDY ON THEIR ADDITION TO
PERSPECTIVE LUBRICATING OILS AS ADDITIVES**

M.A.MAMMADYAROV, H.N.GURBANOV

ABSTRACT

A number of esters of 2.2.5.5-tetramethylolcyclopentanol and 2.2.6.6-tetramethylolcyclohexanol containing propylene oxide ring have been synthesized. Their physicochemical, viscosity-temperature, thermooxidation stability, lubricating properties have been investigated. Some of them have been recommended as components and additives improving viscosity-temperature indices by increasing viscosity of oil and as admixtures intensifying lubricating properties.