

# Tsiklik və alifatik neopoliolların qarışıq efirləri ilə poli- $\alpha$ -olefin karbohidrogen yağları bazasında yeni yağ kompozisiyalarının yaradılması və tədqiqi

H.N. Qurbanov, k.e.d.,

M.Ə. Məmmədیارov, k.e.d., L.M. Yusifova

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** qarışıq efirlər, poli- $\alpha$ -olefin yağları, yağ kompozisiyaları, yağların istismar xassələri, termooksidləşmə stabilizatorları..

DOI.10.37474/0365-8554/2022-1-41-44

e-mail: huseynqurbanov1948@gmail.com

Создание и исследование смазочных композиций на основе смешанных эфиров циклических и алифатических неополитов с поли- $\alpha$ -олефиновыми углеводородными маслами

Development and study of lubricating compositions on complex ethers of cyclic and aliphatic neopolyols with poly- $\alpha$ -olefinic hydrocarbon oils

Г.Н. Гурбанов, д.х.н., М.А. Мамедьяров, д.х.н., Л.М. Юсифова  
Институт нефтехимических процессов

G.N. Gurbanov, Dr. in Ch. Sc., M.A. Mammadyarov, Dr. in Ch. Sc., L.M. Yusifova  
Institute for Petrochemical Processes

**Ключевые слова:** смешанные эфиры, поли- $\alpha$ -олефиновые масла, смазочные композиции, эксплуатационные свойства масел, термоокислительная стабильность.

**Keywords:** compound ethers, poly- $\alpha$ -olefin oils, lubricating compositions, exploitation properties of oils, thermal oxidative stability.

Синтезированы сложные эфиры смеси 2,2,5,5-тетраметилдольциклопентанола, 2,2,6,6-тетраметилдольциклогексанола и пентаэритрита в мольном соотношении 1:1 с капроновой кислотой. Добавлением этих эфиров в количестве 5–20 % к поли- $\alpha$ -олефиновым маслам изготовлены и исследованы новые масляные композиции. Выявлено, что с добавлением этих эфиров значительно улучшаются эксплуатационные свойства синтезированных масел: повышаются индекс вязкости от 121 до 135 единиц и температура вспышки от 215 °С до 290 °С, понижается температура застывания от -52 °С до -58 °С. А также, наблюдается значительное улучшение термоокислительных свойств композиций в сравнении с поли- $\alpha$ -олефиновыми смазочными маслами.

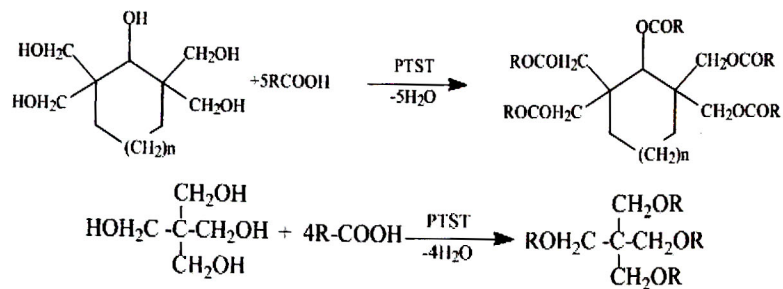
Compound ethers of 2,2,5,5-tetramethylolcyclopentanol, 2,2,6,6-tetramethylolcyclohexanol mixtures and pentaeritrite in 1:1 mole ratio have been synthesized with capronic acid. Brand new oil compositions have been developed and studied adding these esters in the ratio of 5–20 % to poly- $\alpha$ -olefin oils. It was defined that these esters significantly improve the exploitation properties of synthesized oils: the viscosity index increases from 121 up to 135 units, and the flash point rises from 215 to 290 °C, while the freezing point decreases from -52 °C to -58 °C. Moreover, significant improvement of thermal oxidative properties of the compositions compared to the poly- $\alpha$ -olefin lubricating oils is seen.

Müasir dövrdə texnikanın sürətli inkişafı istifadə olunan sürtkü yağları qarşısında kəskin tələblər qoyur. Sürtkü yağları yüksək temperatur və təzyiqdə keyfiyyətini itirməməli, həmçinin aşağı temperatur-özlülük göstəriciləri (reoloji xassələri) yüksək olmalıdır. Qeyd olunan xassələrə malik yağların yaradılmasının ən səmərəli yollarından biri yağ kompozisiyalarının hazırlanması olduğundan məhz bu istiqamətdə elmi cəhətdən nəzəri əsaslandırılmış və praktiki əhəmiyyət kəsb etmiş birləşmələrin və onların sintezi metodlarının seçilməsi çox mühüm məsələdir [1, 2].

Bu məqsədlə tsiklik neopoliollar - 2,2,5,5-tetrametiloltsiklopentanol (TMTP) və 2,2,6,6-tetrametiloltsikloheksanolun (TMTH) alifatik neopoliol – pentaeritritlə (PET) 1:1 mül nisbətində qarışığının kapron turşusu ilə efirləri alınmış, onların poli- $\alpha$ -olefin yağlarına (PAO) 5–20 % əlavəsilə kompozisiyalar hazırlanmışdır. Əlavələr kimi tsiklik və alifatik poliolların efirlərinin seçilməsi belə bir nəzəri prinsipə əsaslanır ki, tsiklik neopoliollarda 2.5 və 2.6 vəziyyətlərdə  $\beta$ -hidrogen olmayan C atomları olduğundan, həmçinin stabil tsiklik halqalar saxladığından onlar yüksək termik və termooksidləşmə (TOS) stabilizatorlarına malikdir, pentaeritrit efirlərində də həmçinin  $\beta$ -hidrogen olmayan C atomu və həmin atomda dörd ədəd polyar efir qrupu olduğundan yüksək reoloji – aşağı temperatur-özlülük göstəricilərinə malik olmalıdır [3, 4].

Bu nəzəri və elmi prinsiplər əsas götürülməklə TMTP və TMTH-un ayrı-ayrılıqda PET-lə 1:1 nisbətində qarışığının kapron turşusu ilə efirləri alınmış, PAO yağları ilə kompozisiyaları hazırlanmış və tədqiq edilmişdir.

*Təcrübi hissə.* Tsiklik neopoliolların PET-lə qarışığının efirləşmə reaksiyasını sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



burada  $n=0;1$ ,  $R= -C_5H_{11}$ .

Katalizator olaraq ümumi qarışığın 1 %-i miqdarında paratoluolsulfo turşudan (PTST) istifadə olunmuşdur.

Efirlərin sintezi aşağıdakı qaydada aparılır: TMTP və TMTH ayrı-ayrılıqda PET-lə 1:1 nisbətində qarışdırılır, kapron turşusu, spirt-turşu qarışığının 1 % miqdarında PTST, 50 ml toluol əlavə olunaraq qarışıq reaksiya suyunun tam ayrılmasına qədər qızdırılır (150–160 °C). Eterifikat məlum metodika üzrə təmizlənir, sonda efir qarışığı fərdi şəkildə vakuumda qovulur [5, 6].

*Əldə olunan nəticələr və onların müzakirəsi*

Sintez olunmuş qarışıq efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Efirlər	Çıxım, %	Qaynama temperaturu, °C/2Pa	Orta molekül çəkisi
TMTH+PET	63	215-275	1238
TMTP+PET	68	220-235	1226

Cədvəldən görüldüyü kimi, efir qarışığı 215–275 °C/2Pa təzyiqdə qaynayan yüksək molekül kütləsinə (1226–1238) malik birləşmələrdir.

Efirlərin quruluşu İQ və NMR spektroskopik metodlarla, həmçinin molyar kütlənin, efir və turşu ədədlərinin təyini ilə sübuta yetirilmişdir.

Sənaye poli- $\alpha$ -olefin yağlarının keyfiyyətini yüksəltmək məqsədilə sintez olunmuş qarışıq efirlərin 5–20 % əlavəsilə yağ kompozisiyaları hazırlanmış və tədqiq edilmişdir. PAO yağları kimi orta molekül çəkisi 660–700 olan  $C_8$ - $C_{12}$  fraksiyalı olefinlərin oliqomerindən istifadə olunmuşdur. Bu oliqomerlər adətən  $\alpha$ -olefinlərin Fridel-Krafts katalizatorlarının və toluolun iştirakı ilə polimerləşməsi yolu ilə həyata keçirilir [7].

Cədvəl 2-də qarışıq efirlərin və PAO yağının özlülük-temperatur göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 2

TMTH və TMTP-nin qarışıq efirlərinin və PAO yağının tərkibi	Özlülük, mm <sup>2</sup> /s		Özlülük indeksi	Temperatur, °C	
	100 °C	40 °C		alışma	donma
 Efir I	10.48	39.63	135	318	-56
 Efir II	9.20	38.42	140	330	-60
PAO yağı	9.62	44.32	121	215	-52

Cədvəldən görüldüyü kimi, qarışıq efirlərin özlülük-temperatur göstəriciləri PAO yağından xeyli üstündür.

Cədvəl 3-də PAO yağları və sintez olunmuş qarışıq efirlər bazasında yaradılmış kompozisiyaların tərkibi və özlülük-temperatur göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 3

Kompozisiyaların tərkibi	Özlülük, mm <sup>2</sup> /s			Özlülük indeksi	Temperatur, °C	
	100 °C	40 °C	alışma		donma	
Efir I: PAO	5:95	9.80	34.42	128	230	-52
Efir I: PAO	10:90	10.01	38.23	130	255	-52
Efir I: PAO	20:80	10.22	40.11	132	281	-54
Efir II: PAO	5:95	9.60	34.50	125	236	-54
Efir II: PAO	10:90	9.38	36.21	130	263	-56
Efir II: PAO	20:80	9.30	34.41	135	290	-58

Cədvəldən görüldüyü kimi, qarışıq efirlərin əlavəsilə kompozisiyaların xassələrində nəzərəcarpacaq yaxşılaşma halları müşahidə olunur: özlülük indeksləri 121-dən 135 vahidə, alışma temperaturu 215-dən 290 °C-yə yüksəlir, donma temperaturu isə mənfəi 52 °C-dən mənfəi 58-ə enir. Efirləri müqayisə etsək tsiklopentan halqalı efirlərin olduğu kompozisiyaların tsikloheksan halqalı efirlərdən bir qədər üstün olduğu görünür ki, bu da tsiklopentan halqasının özünəməxsus daxili stereoquruluşu ilə izah olunur.

Hazırlanmış yağ kompozisiyalarının termooksidləşmə stabillikləri də müvafiq ГОСТ-a uyğun öyrənilmişdir (ГОСТ 23797-79).

Kompozisiyaların TOS xassələri cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4

Kompozisiya	Özlülük, 100 °C, mm <sup>2</sup> /s (oksidləşmədən sonra)	Turşu ədədi, mqKOH/q	İzooktanda həll olunmayan çöküntünün miqdarı, % kütlə	Korroziya, mq/sm <sup>2</sup>		Buxarlanma, % kütlə
				AK-4	III-X-15	
1	12.60	1.20	0.025	0.15	0.62	1.10
2	13.12	1.20	0.028	0.13	0.60	1.02
3	13.48	1.10	0.020	0.10	0.55	0.96
4	12.10	1.06	0.015	0.45	0.51	0.91
5	11.90	1.00	0.010	0.31	0.48	0.88
6	12.06	1.08	0.018	0.25	0.40	0.85
Efir I	14.22	1.20	Yox	Yox	Yox	0.90
Efir II	12.90	1.02	Yox	Yox	Yox	0.80
PAO yağı	11.48	1.40	0.08	1.12	1.26	1.33

Cədvəldən görüldüyü kimi, kompozisiyaların 100 °C-də özlülüüyü oksidləşmədən sonra bir qədər artır: 9.30–10.22-dən 11.90–13.48 mm<sup>2</sup>/s-yə qədər, turşu ədədləri isə PAO yağı ilə müqayisədə azalır (1.40 əvəzinə 1.00–1.20 mq KOH/q), izooxtanda həll olmayan çöküntü 0.08-dən 0.010 % kütləyə düşür, korroziya AK-4 elektrodunda 0.12-dən 0.10 mq/sm<sup>2</sup>-a, III-X-15 elektrodunda isə 1.26-dən 0.62 mq/sm<sup>2</sup>-ə qədər azalır, buxarlanma 1.33-dən 1.10 % kütləyə enir.

TMTP-nin PET-lə qarışıq efirlərinin kompozisiyalarının TOS göstəriciləri TMTH efirlərinin göstəricilərindən xeyli üstündür. Ümumiyyətlə bütün kompozisiyaların TOS göstəriciləri PAO yağının göstəricilərindən kifayət qədər yüksəkdir [8, 9].

Beləliklə, aparılan tədqiqatın yekunu olaraq qeyd etmək olar ki, tsiklik neopoliolların PET-lə qarışıq efirlərinin PAO yağlarına 5–20 % əlavəsilə bu yağların fiziki-kimyəvi, özlülük-temperatur, termooksidləşmə stabilliklərini daha da yaxşılaşdırmaq və onların tətbiq sahələrini xeyli genişləndirmək mümkündür [10, 11].

#### Nəticə

1. Tsiklik neopoliolların – TMTH və TMTP-nin PET-lə 1:1 mol nisbətində qarışığının kapron turşusu

ilə mürəkkəb efirləri sintez olunmuş, onların fiziki-kimyəvi, özlülük-temperatur xassələri öyrənilmişdir.

2. Qarışıq efirlərin PAO yağlarına 5–20 % əlavəsilə yeni yağ kompozisiyaları yaradılmış, onların özlülük-temperatur, termooksidləşmə xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olmuşdur ki, qarışıq efirlərin əlavəsilə yağ kompozisiyalarında nəzərəcarpaçaq yaxşılaşma halları baş verir: Öİ 121-dən 135 vahidə, alışma temperaturları 215-dən 290 °C-yə yüksəlir, donma temperaturları mənfə 52-dən mənfə 58 °C-yə enir. Kompozisiyaların TOS xassələrinə də xeyli yaxşılaşma halları müşahidə olunur.

3. Aparılan tədqiqatın yekunu olaraq qeyd olunmalıdır ki, hazırlanmış yağ kompozisiyalarının istər özlülük-temperatur, istərsə də TOS göstəriciləri ilkin PAO yağlarının göstəricilərindən xeyli üstündür, müasir standartlara cavab verir və bu da onların tətbiqi imkanlarını daha da genişləndirir.

#### Ədəbiyyat siyahısı

1. Яновский Л.С., Ежов В.М., Молоканов А.А. и др. Отечественные и зарубежные смазочные масла для авиационных двигателей // Мир нефтепродуктов, 2012, № 9, с. 6-11.
2. Qurbanov H.N., Məmmədیارov M.Ə., Yusifova L.M. Tsiklik çoxatomlu spirtlərin mürəkkəb efirləri və sənaye pentaeritrit efirləri bazasında yeni yağ kompozisiyalarının yaradılması və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2020, № 1, s. 53-57.
3. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства) // Научный мир, 2017, 335 с.
4. Гурбанов Г.Н. Эфиры циклических неополиолов – основы синтетических смазочных масел // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, № 1, с. 31-47.
5. Гурбанов Г.Н. Сложные эфиры циклических неополиолов в качестве основы и компонентов синтетических смазочных масел: доктор. дис. – Баку: ИНХП НАН Азербайджана, 2007, 315 с.
6. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Aliyeva F.Kh. Esters of cyclic poliols -the basis of the synthetic lubricating oils // East European Scientific Journal, Poland, 2017, № 2, p. 79-84.
7. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел. – Л.: Химия, 1989, 236 с.
8. Məmmədیارov M.Ə., Qurbanov H.N., Quluzadə F.Ə., Məmmədová H.A., Yusifova L.M., Abdullayeva M.M. Neft yağları və tsiklik poliolların efirləri bazasında effektiv yağ kompozisiyalarının yaradılması // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2019, № 9, s. 71-74.
9. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: Изд-во “Техника”, 2003, 464 с.
10. Фукс И.Г., Шибряев С.Б., Стерков А.В. и др. Смазочные материалы на смешанной основе. Принципы регулирования свойств // Химия и технология топлив и масел, 2003, № 2, с. 40-44.
11. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Кули-заде Ф.А., Юсифова Л.М. Синтез алкилзамещенных полиэфиров 2,2,6,6-тетраметиллолциклогексанола и исследование их в качестве перспективных смазочных материалов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2020, № 1, с. 71-79.

#### References

1. Yanovskiy L.S., Yozhov V.M., Molokanov A.A. i dr. Otechestvennye i zarubezhnye smazochnyye masla aviatsionnykh dvigateley // Mir nefteproduktov, 2012, No 9, s. 6-11.
2. Gurbanov H.N., Memmedyarov M.A., Yusifova L.M. Tsiklik chokhatomlu spirtlerin murekkeb efirleri ve senaye pentaeritrit efirleri bazasynda yeni yagh kompozisiyalarinin yaradilmasi ve tedgigi // Azerbaijan neft teserrufaty, 2020, No 1, s. 53-57.
3. Mamedyarov M.A., Aliyeva F.Kh., Gurbanov G.N. Sinteticheskie smazochnyye masla (struktura i svoistva) // Nauchniy mir, 2017, № , 335 s.
4. Gurbanov G.N. Efiry tsiklicheskikh neopoliolov – osnovy sinteticheskikh smazochnykh masel // Protsessy neftekhimii i neftepererabotki, 2006, No 1, s. 31-47.
5. Gurbanov G.N. Slozhnye efiry tsiklicheskikh neopoliolov v kachestve osnovy i komponentov sinteticheskikh smazochnykh masel: doktor. dis. – Baku: INKHP NAN Azerbaijan, 2007, 315 s.
6. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Aliyeva F.Kh. Esters of cyclic poliols - the basis of the synthetic lubricating oils // East European Scientific Journal, Poland, 2017, No 2, pp. 79-84.
7. Mamedyarov M.A. Khimiya sinteticheskikh masel. – L.: Khimiya, 1989, 236 s.
8. Memmedyarov M.A., Gurbanov H.N., Guluzade F.A., Memmedova H.A., Yusifova L.M., Abdullayeva M.M. Neft yaghlari ve tsiklik poliollarin efirleri bazasynda effektiv yagh kompozisiyalarinin yaradylmasi // Azerbaijan neft teserrufaty, 2019, No 9, s. 71-74.
9. Danilov A.M. Vvedenie v khimmotologiyu. – M.: Izd-vo “Tekhnika”, 2003, 464 s.
10. Fux I.G., Shibryayev S.B., Sterkov A.V. i dr. Smazochnyye materialy na smeshannoy osnove. Printsipy regulirovaniya svoistv // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2003, No 2, s. 40-44.
11. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Kuli-zade F.A., Yusifova L.M. Sintez alkilzameshchyonnykh poliefirov 2,2,6,6-tetrametiloltsiklogeksanola i issledovanie ikh v kachestve perspektivnykh smazochnykh materialov // Protsessy neftekhimii i neftepererabotki, 2020, No 1, s. 71-79.