

УДК 547.518+547.326

ДИЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ БАЗОВЫХ ОСНОВ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

© 2016 г. Е. А. Ивлева^{1, *}, М. Р. Баймуратов¹, Ю. А. Журавлева¹, Ю. А. Малиновская¹,
Ю. Н. Климочкин¹, И. А. Куликова², В. В. Поздняков², Н. А. Шейкина², В. А. Тыщенко²

¹Самарский государственный технический университет

²Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, г. Новокуйбышевск

*E-mail: elena.a.ivleva@yandex.com

Поступила в редакцию 05.02.2016 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления по ASTM E2009 исследованы вязкостно-температурные свойства и термоокислительная стабильность полиоксипалиленполиольной и гидрированной полиальфаолефиновой основ до и после введения диэфиров себаценовой или 5,7-диметил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты. Показана перспективность использования диэфиров адамантанового ряда в качестве компонента базовой основы синтетических промышленных масел вместо диэфира себаценовой кислоты.

Ключевые слова: адамантан, сложные эфиры, термоокислительная стабильность, базовая основа, смазочные материалы.

DOI: 10.7868/S002824211606006X

За последнее десятилетие в химии и применении адамантана и его производных произошел не только количественный, но и качественный скачок. Точки роста: супрамолекулярные полимерные материалы с адамантановыми фрагментами и биологически активные соединения, содержащие адамантановый каркас [1–5], лиганды в металлокомплексах [6]. Сложные эфиры адамантансодержащих кислот довольно широко предлагаются к применению в качестве компонентов горюче-смазочных материалов, повышающих их термическую и термоокислительную стабильность и/или смазочную способность, присадок к нефтяным и синтетическим маслам, применяемым для смазки и охлаждения двигателей внутреннего сгорания [7].

В продолжение исследований [8–10] авторами были проведены работы по изучению физико-химических и термоокислительных свойств по ASTM E2009 базовых основ синтетических промышленных масел при введении в их состав вместо эфиров адипиновой и себаценовой кислот эфиров адамантансодержащих дикарбонновых кислот. Были исследованы свойства полиоксипалиленполиольной и гидрированной полиальфаолефиновой основ до и после введения диоктилового эфира себаценовой кислоты (ДОСт) или дибутилового эфира 5,7-диметил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кисло-

ты (ДБА), показавшего среди исследованных эфиров адамантансодержащих кислот наибольшую термоокислительную стабильность по ASTM E2009 [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэфир ДОСт по ТУ 6-06-11-88 и Лапрол 5003-2-Б10 по ТУ 2226-023-10488057-95 выпускаются отечественными заводами (Рошальский завод пластификаторов, Нижнекамскнефтехим). Образец SpectraSyn 6 для исследований был любезно предоставлен компанией “Единая Торговая Система”. 5,7-Диметил-3-карбоксо-1-адамантилуксусная кислота и ее дибутиловый эфир были синтезированы по методикам [11, 10].

Физико-химические свойства изучали методами ГОСТ и ASTM (кинематическая вязкость при положительных температурах и плотность при 20°C по ASTM D7042, индекс вязкости по ГОСТ 25371).

Термоокислительную стабильность образцов в тонком слое исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления по ASTM E2009 (метод В) на алюминиевых тиглях в среде кислорода (35 атм.) и динамическом режиме (от 70 до 300°C со скоростью

Результаты исследования физико-химических и антиокислительных свойств образцов основ

| Наименование показателя | Образцы основы | | | | | |
|--|----------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 | № 6 |
| | ПОАГ (100%) | ПОАГ (60%), ДОСт (40%) | ПОАГ (60%), ДБА (40%) | ПАОМ-6 (100%) | ПАОМ-6 (60%), ДОСт (40%) | ПАОМ 6 (60%), ДБА (40%) |
| Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре: | | | | | | |
| 100°C | 62.15 | 22.15 | 26.07 | 5.802 | 4.464 | 4.508 |
| 50°C | 263.6 | 78.69 | 97.31 | 20.84 | 14.15 | 15.17 |
| 40°C | 401.7 | 113.1 | 141.8 | 29.75 | 19.54 | 21.33 |
| 20°C | 1172 | 280.8 | 364.4 | 70.20 | 42.80 | 48.86 |
| -18°C | 39522 | 5102 | 8530 | 785.1 | 409.4 | 542.5 |
| -20°C | 51885 | 6352 | 9945 | 927.6 | 479.4 | 641.7 |
| Индекс вязкости | 228 | 226 | 221 | 142 | 146 | 126 |
| Плотность (20°C), кг/м ³ | 1018 | 976 | 1022 | 823 | 859 | 888 |
| Температура вспышки, °C | 225 | 230 | 213 | 246 | 233 | 222 |
| Температура застывания, °C | -47 | ниже -50 | -50 | ниже -50 | ниже -50 | ниже -50 |
| Термоокислительная стабильность PDSC по ASTM E 2009, ООТ, °C | 167.7* | 168.9* | 168.3 | 196.3* | 197.8* | 197.9 |

* Окисление со вспышкой.

10°C/мин) на приборе DSC 204 HP Phoenix фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве базовых основ масел использовали продукты с температурами вспышки и застыва-

ния близкими к исследуемым диэфирам (210–234°C, минус 56–64°C). Среди полиоксипалкилен-полиолов был выбран выпускаемый отечественной промышленностью Лапрол 5003-2-Б10 (ПОАГ), а среди гидрированной полиальфаолефиновой (ПАОМ) – импортный SpectraSyn 6 компании Exxon Mobil Chemical.

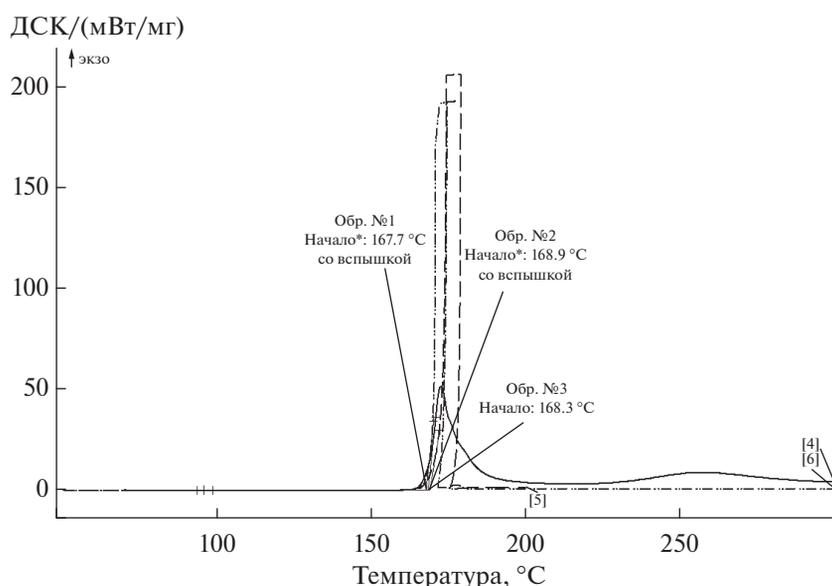


Рис. 1. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 образцов на основе ПОАГ.

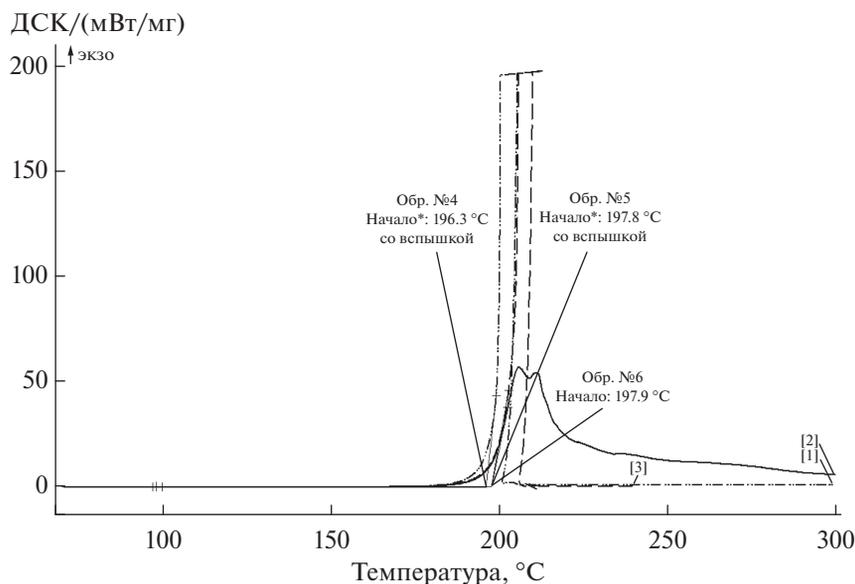


Рис. 2. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 образцов на основе ПАОМ.

Содержание сложных эфиров в составах смазочных композиций чаще всего варьируется в пределах от 5 до 40%, поэтому в составе исследуемых образцов основ (обр. 2, 3, 5, 6) для четкой фиксации эффекта от введения диэфирного компонента использовали максимально возможную концентрацию (40%).

Данные по физико-химическим свойствам (кинематической вязкости при положительных температурах, индексу вязкости, плотности) и термоокислительной стабильности в тонком слое в виде начальной температуры окисления (ООТ) представлены в таблице и рис. 1 и 2.

Исследования термоокислительной стабильности по ASTM E2009 показали, что обр. 3 и 6, содержащие в составе 40 мас. % ДБА, обладают без добавления антиокислительных присадок большей способностью противостоять окислению в отличие от чистых ПОАГ (обр. 1) и ПАОМ (обр. 4) и обр. 2 и 5, содержащих 40 мас. % ДОСТ, которые окислялись быстро и со вспышкой. По физико-химическим свойствам обр. 2 и 3, 5 и 6 отличаются не очень значительно.

На примере ди-*n*-бутилового эфира 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты показана перспективность использования диэфиров адамантанового ряда в качестве компонента базовой основы синтетических промышленных масел вместо эфиров адипиновой и себациновой кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках

проектной части государственного задания на научно-исследовательскую работу (4.1597.2014/К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madhra M.K., Sharma M., Khanduri C.H. // Org. Proc. Res. Dev. 2007. V. 11. № 5. P. 922.
2. Savage S.A., Jones G.S., Kolotuchin S., Ramrattan S.A., Vu T., Waltermire R.E. // Org. Proc. Res. Dev. 2009. V. 13. № 6. P. 1169.
3. Deng Y., Wang A., Tao Z., Chen Y., Pan X., Hu X. // Asian J. Chem. 2014. V. 26. № 18. P. 6275.
4. Zoidis G., Fytas C., Papanastasiou I., Foscolos G.B., Fytas G., Padalko E., de Clercq E., Naesens L., Neyts J., Kolocouris N. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. P. 3341.
5. Ohshita J., Hino K., Inata K., Kunai A., Maehara T. // Polymer. 2007. V. 48. P. 4301.
6. Tominaga M., Masu H., Azumaya I. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 8754.
7. Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головки Л.В. // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 103.
8. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 418].
9. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климошкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 12. С. 2048.
10. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климошкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б. // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 2. с. 140.
11. Ивлева Е.А., Гаврилова В.С., Гнусарев Д.И., Осянин В.А., Климошкин Ю.Н. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 2. С. 192.