

УДК 665.7.038+621.892.8

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТАЛЛАМ НЕКОТОРЫХ АЦЕТОКСИ- И БЕНЗОИЛОКСИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КСАНТОГЕНОВОЙ, ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ И ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ**Т.Х.Акчурина, М.Н.Алиева, А.М.Гасанова*, Х.К.Эфендиева***Институт химии присадок им.А.М.Кулиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1029 Баку, Бейюкиорское шоссе, кв-л 2062; e-mail:ari05@mail.ru***Гянджинский государственный университет*

Приведены результаты термоаналитических исследований стабильности и химической активности к металлам (железо, медь) ацетокси- и бензоилоксиметилловых эфиров изо-пропилксантогеновой, диэтилдитиокарбаминової и диизопропильдифосфорной кислот, используемых в качестве противозадирных присадок к смазочным маслам. Показано, что термическая стабильность исследованных соединений лежит в диапазоне температур 135-215⁰С. Выявлено, что реакционная способность изученных эфиров к железу коррелируется с их противозадирной эффективностью.

Ключевые слова: *противозадирные присадки, эфиры ксантогеновой, дитиофосфорной и дитиокарбаминової кислот, термический анализ.*

В нефтеперерабатывающей промышленности развитых стран мира наиболее важное место отводится увеличению производства высококачественных масел, отвечающих требованиям современной техники, за счет более широкого применения высокоэффективных присадок различного назначения.

Сложные эфиры ксантогеновых, дитиокарбаминовых и дитиофосфорных кислот являются эффективными противозадирными и противозадирными присадками, улучшающими смазывающие свойства масел [1]. В основе механизма действия противозадирных присадок лежат их термические превращения в условиях гра-

ничного трения и процессы адсорбции. При тяжелых режимах работы адсорбция сменяется модифицированием поверхностей трения за счет химического взаимодействия присадок или продуктов их термических превращений с металлом.

Выявление закономерностей, связывающих термическую стабильность и химическую активность по отношению к металлам исследованных эфиров с их составом и структурой, а также эффективностью действия как присадок, представляет интерес в аспекте прогнозирования оптимального состава и строения присадок, обладающих заданными температурными и эксплуатационными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термоаналитические исследования проведены на дериватографе типа ОД-102Т системы Паулик (Венгрия) в динамическом режиме нагрева в среде воздуха. Скорость нагрева составляла 5⁰С/мин. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

Исследованные соединения были изучены как в чистом виде, так и в присутствии порошков металлов – восстановленного в токе водорода железа и электроли-

тически чистой меди. Соотношение соединения к порошку металла составляло 1:2.

Критерием оценки термической стабильности исследованных эфиров служили температуры, соответствующие равным долям потери их массы при возрастании температуры: T_{10%}, T_{50%}, определенным по термогравиметрическим кривым.

Химическая активность изученных эфиров по отношению к металлам характеризовалась комплексом термо-аналитических параметров, включающим температуру взаимодействия соединения или продуктов его термохимических превращений с металлом, интенсивность протекания этой реакции и потерю массы, соответствующую температуре взаимодействия.

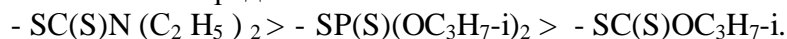
Полученные результаты термоаналитических исследований отличались хорошей воспроизводимостью. Квадратичная

погрешность среднего результата определения искомых параметров не превышала величину 0.4, относительная ошибка эксперимента составила порядка 1%.

Исследование смазочных свойств эфиров в трансмиссионном масле проводилось по ГОСТ 9490-75 на четырехшариковой машине трения. Оценочным показателем являлся индекс задира. Концентрация эфиров составляла 15 ммоль на 100г трансмиссионного масла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты термоаналитических исследований, представленные в табл.1, термическая стабильность изученных ацетокси- (соединения I-III) и бензоилоксиметилловых (соединения IV-VI) эфиров изопропилксантогеновой (КГ), диизопропилдитиофосфорной (ДТФ) и диэтилдитиокарбаминовой (ДТК) кислот в зависимости от природы кислотного остатка лежит в пределах температур 135-160⁰С и 170-215⁰С, соответственно. Наименьшей термостабильностью в обоих рядах обла-



Результаты проведенных исследований, представленные в табл.2, показали, что все изученные соединения химически активны по отношению к металлам – их первичное более или менее энергичное взаимодействие с порошками металлов фиксируется при различных температурах: с железом – 170-195⁰С, а с медью – при 130-175⁰С, с более или менее интенсивным выделением тепла.

В качестве примера на рисунке представлены кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) бензоилоксиметиллового эфира ДТК кислоты (соединение VI) в чистом виде (кривая а) и в смеси с порошками железа (кривая б) и меди (кривая в). Первый эндотермический эффект на указанных кривых ДТА в интервале температур 45-55⁰С соответствует плавлению соединения. Следующий эндоэффект на

дают эфиры КГ кислоты, а наибольшей – эфиры ДТК кислоты, полудеструкция T_{50%} которых достигается при температуре порядка 230⁰С.

Как видно из данных табл.1, бензоилоксиметилловые эфиры (IV-VI) обладают более высокой термостабильностью по сравнению с ацетоксиметилловыми эфирами (I-III). В зависимости от природы кислотного остатка термическая стабильность изученных эфиров убывает в ряду:

кривой а, начало которого фиксируется при температуре 215⁰С, характеризует термохимические превращения исследованного соединения, связанные с его разложением. Кривые ДТА эфира VI в присутствии порошков металлов (кривые б, в) фиксируют экзотермические эффекты с более или менее значительным количеством выделенного тепла, характеризующие взаимодействие эфира и далее продуктов его термохимических превращений с металлами. С железом соединение VI взаимодействует при температурах 190 и 220⁰С (кривая б), при которых потеря массы соединения составила 4 и 50% соответственно; с медью – при температурах 155, 180, 220, 250⁰С и выше с потерей массы 2, 3, 26, 60% соответственно.

Начало первых реакций соединения

VI с металлами, протекающих практически без потери его массы (2–4%), можно отнести за счет образования более или менее прочной связи донорно–акцепторного типа

Табл.1. Термическая стабильность исследованных эфиров.

Шифр соединения	Формула соединения	T _{10%} , °C	T _{50%} , °C	Температурный интервал термохимических превращений, °C
I	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCOC}_3\text{H}_7\text{-i}$	135	170	135 - 270
II	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2$	155	177	155 - 240
III	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	160	230	160 - 300
IV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCOC}_3\text{H}_7\text{-i}$	170	195	170 - 305
V	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2$	175	210	175 - 255
VI	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	215	235	215 - 290

между соединением и металлом. Однако с дальнейшим возрастанием температуры наблюдается разложение соединения. Здесь продолжение взаимодействия и следующие реакции, фиксируемыми кривыми ДТА, обусловлены уже, вероятно, взаимодействием продуктов разложения эфира с металлами с образованием сначала низших, а далее и высших сульфидов и окислов металлов.

Некоторые термоаналитические данные по взаимодействию исследованных эфиров с порошками металлов, представленные в табл.2, характеризуют различную химическую активность этих соединений по отношению к металлам, что может отразиться на их противозадирных свойствах [2]. Здесь следует обратить внимание также на величину потери массы соединений при температуре взаимодействия с металлом.

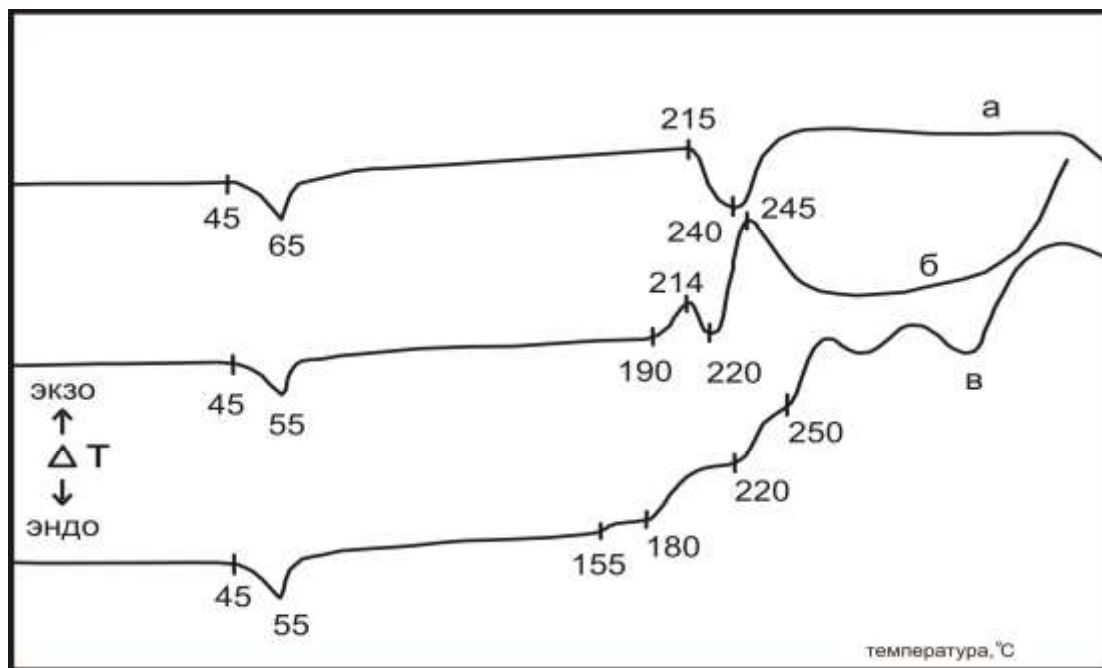
Так, поскольку, например, соединение I в ряду изученных ацетоксиметилловых

эфиров (I–III) взаимодействует с порошком железа при более высокой температуре – 180°C, с небольшим выделением тепла, причем, при этой температуре потеря массы составила уже 64% (все эти данные указывают на невысокую химическую активность этого соединения к металлу), то можно предположить, что указанный эфир обладает более низкими противозадирными свойствами по сравнению с соединениями II–III, взаимодействующими с железом при температуре 170°C, при которой потеря их массы достигает лишь порядка 10%.

Действительно, представленный в табл.2 индекс задира соединения I составил 56 единиц против 60 единиц для соединений II и III. Термоаналитические исследования показали, что в ряду изученных бензоил-оксиметилловых эфиров (IV–VI) наиболее энергично взаимодействует с железом соединение VI при температуре 190°C, при которой потеря массы составила

лишь 4%, тогда как последний параметр для соединений IV и V достигает 57% и 18%, соответственно, при температуре взаимодействия с железом также порядка 190⁰С. Результаты испытаний показали (табл.2), что наибольшей противозадирной эффек-

тивностью в ряду исследованных бензоилоксиметилловых эфиров обладает соединение VI, проявляющее интенсивную химическую активность по отношению к железу при температуре, соответствующей меньшей



Кривые ДТА бензоилоксиметиллового эфира диэтилдитикарбаминовой кислоты в чистом виде(а) и в присутствии порошков железа (б) и меди (в)

потере массы. Индекс задира соединения VI составил 58 единиц против 50 и 54 для соединения IV и V соответственно.

Высокие противозадирные свойства эфиров ДТК кислоты объясняются наличием в них фрагмента >N(S)CS-, обладающего высокой активностью по отношению к металлам, приводящей к модифицированию поверхностей трения.

Анализ данных, приведенных в табл.2, показал, что химическая активность

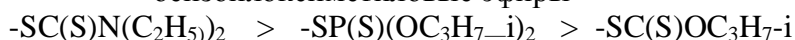
изученных эфиров к железу коррелируется с их противозадирной эффективностью, что согласуется с результатами наших предыдущих исследований противозадирных присадок [2-5].

В зависимости от природы кислотного остатка химическая активность по отношению к железу, а также противозадирная эффективность изученных эфиров располагаются в следующие ряды:

ацетоксиметилловые эфиры -



бензоилоксиметилловые эфиры -



Подобная последовательностьской наблюдалась и для параметров термиче-

стабильности исследованных эфиров.

Табл.2. Химическая активность по отношению к металлам и смазывающая способность исследованных эфиров

Шифр соединения	Показатели взаимодействия с металлами			Индекс задира
	металл	Температура взаимодействия, °С	Потеря массы, соответствующая температуре взаимодействия, %	
I	Fe Cu	180 130 ; 175	64 7 ; 52	56
II	Fe Cu	170 ; 205 175 ; 205	10 ; 50 11 ; 64	60
III	Fe Cu	170 ; 230 165	12 ; 50 11	60
IV	Fe Cu	195 170 ; 200	57 10 ; 62	50
V	Fe Cu	190 170 ; 185	18 6 ; 16	54
VI	Fe Cu	190 ; 220 155 ; 180	4 ; 50 2 ; 3	58

Таким образом, проведенные термоаналитические исследования некоторых ацетокси- и бензоилоксиметилловых эфиров ксантогеновой, дитиокарбаминовой и дитиофосфорной кислот в качестве противозадирных присадок к маслам позволяют сделать следующие заключения:

- 1) термическая стабильность изученных эфиров в зависимости от их состава и структуры находится в пределах температур 135-215⁰С;
- 2) исследованные соединения химически активны по отношению к металлам – железу и меди: температура взаимодействия с железом лежит в пределах 170–195⁰С, с медью – 130–175⁰С;

3) методы термического анализа позволяют характеризовать тенденцию проявления эффективности действия близких по структуре соединений как противозадирных присадок к смазочным маслам по комплексу характеристик – температуре их взаимодействия с железом, потере массы соединения, соответствующей этой температуре, интенсивности взаимодействия, а именно: чем ниже температура взаимодействия и меньше потеря массы соединения, соответствующая этой температуре, а также более интенсивно протекание реакции, тем более эффективно соединение в качестве противозадирной присадки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мустафаев Н.П. Научные основы разработки эффективных противоизносных и противозадирных присадок к смазочным маслам на основе производных тиоугольных кислот : дисс. д-ра хим .наук.Баку. 1991. 374С.
2. Акчурина Т.Х. Термостабильность и реакционная способность эфиров ксантогеновой и дитиокарбаминовой кислот по отношению к металлам. //Химия и технология топлив и масел. 1979. №7. С.45-48.
3. Акчурина Т.Х., Сафарова М.Р., Кулиева М.А., Гахраманова Г.А. Термоаналитические исследования некоторых замещенных оксиметилловых и оксикарбонилметилловых эфиров дитиофосфорной, ксантогеновой и дитиокарбаминовой кислот //Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №11. С.21-25.
4. Акчурина Т.Х., Рамазанова Ю.Б., Новоторжина Н.Н. Термическая стабильность и химическая активность некоторых тритиокарбонатных присадок по отношению к металлам. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2008. №4. С. 55-59.
5. Акчурина Т.Х., Алиева М.Н., Гамидова Ш.Я., Эфендиева С.С. Термодеструкция эфиров бутилксантогеновой кислоты – противоизносных и противозадирных присадок. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. №3. С.26-29.

**KSANTOGENAT, DİTİOKARBAMAT VƏ DİTİOFOSFAT TURŞULARININ BƏZİ ASETOKSİ-
VƏ BENZOİLOKSİMETİL EFİRLƏRİNİN TERMOSTABİLLİYİ VƏ METALLARLA
REAKSIYAYA GİRMƏ QABİLİYYƏTİ**

T.X.Akçurina, M.N.Əliyeva, A.M.Həsənova, X.K.Əfəndiyeva

Sürtkü yağlarına siyirməyə qarşı aşqar kimi izopropilksantogenat, dietilditiokarbamat və diizopropilditiofosfat turşularının asetoksi- və benzoiloksimetil efirlərinin stabillikləri və metallara qarşı (dəmir, mis) kimyəvi aktivlikləri termo-analitik metodla tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, öyrənilən birləşmələrin termiki stabilliyi 135-215⁰C temperatur hədlərindədir. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan efirlərin metallarla reaksiyaya girmə qabiliyyəti onların siyirməyə qarşı effektivliyi ilə uyğun gəlir.

Açar sözlər: siyirməyə qarşı aşqarlar, ksantogenat, ditiofosfat və ditiokarbamat turşularının efirləri, reaksiyaya girmə qabiliyyəti, termiki analiz.

**THERMAL STABILITY AND REACTION ABILITY IN RESPECT OF METALS OF SOME
ACETOXY- AND BENZOYLOXYMETHYL ETHERS OF XANTOGENIC, DITIOCARBAMIC AND
DITIOPHOSPHORIC ACIDS**

T.Kh.Akchurina, M.N.Alieva, A.M.Gasanova, Kh.K.Afandiyeva

Results of thermoanalytical studies of stability and chemical activity in respect of metals (iron, copper) have been obtained in terms of derivatograph of acetoxy- and benzoxyloxymethyl ethers of izopropylxantogenic, diethyldithiocarbamic and diizopropyl ditiophosphoric acids as loadcarrying additives to lubricating oils. It showed that stability of studied compounds against thermal influences are at the range of 135-215⁰C. It revealed that the reaction ability of analyzed ethers to iron are correlated with their load-carrying effectiveness.

Keywords: loadcarrying additives, ethers of xantogenic, dithiophosphoric and dithio-carbamic acids, reaction ability, thermal analysis.

Поступило в редакцию 15.04. 2011

