

СИНТЕЗ ДИСПЕРСАНТОВ НА ОСНОВЕ АЛКЕНИЛСУКЦИНИМИДОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ СОВРЕМЕННЫМ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМ ТРЕБОВАНИЯМ

М.Ф. Кузьменко, вед. сп. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, *petroleum9@bk.ru*

А.Р. Давлетшин, зав. отд. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, канд. техн. наук, доц.

Ф.Ф. Кузьменко, вед. сп. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа

Ю.А. Хамзин, инж. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа

Р.Р. Ширязданов, зав. лаб. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, канд. техн. наук

И.Р. Хайрудин, гл. научн. сотр. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, д-р хим. наук, проф.

Э.Г. Теляшев, дир. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», ФГБОУ ВПО УГНТУ, д-р техн. наук, проф. г. Уфа

М.Н. Рахимов, декан фак. ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, д-р техн. наук, проф.

В работе представлены результаты комплекса исследований по синтезу высокоэффективных дисперсантов для смазочных масел на основе олигомеров этилена. Исследованы олигомеры этилена различного строения и выявлены наиболее оптимальные структуры для синтеза дисперсантов. Проведен сравнительный анализ диспергирующих свойств синтезированных алкенилсукцинимидов с промышленно производимыми продуктами методами экспресс-оценки: бумажной хроматографии и центрифугирования.

Ключевые слова: сукцинимид, дисперсант, α -олефин, олигомеры этилена, янтарный ангидрид, амины, присадка, диспергирующие свойства.

SYNTHESIS ALKENYL SUCCINIMIDE DISPERSANT TO ENSURE COMPLIANCE WITH MOTOR OIL MODERN ENVIRONMENTAL AND OPERATIONAL REQUIREMENTS

M.F. Kuzmenko, Leading Specialist, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city, *petroleum9@bk.ru*

A.R. Davletshin, Head of Department, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city, Doctor of Engineering, Assistant Professor

F.F. Kuzmenko, Leading Specialist, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city

Yu.A. Khamzin, Engineer, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city

R.R. Shiryazdanov, Head of Laboratory, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city, Doctor of Engineering

I.R. Hairutdinov, Chief Researcher, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city, Ph.D of Chemistry, Professor

A.G. Teliashov, Director, State Unitary Enterprise «Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan», Ufa city, Ph.D of Engineering, Professor

M.N. Rahimov, Dean of the Faculty, UGNTU, Ufa city, Ph.D of Engineering, Professor

The work presents the results of a complex of researches on synthesis of highly effective dispersants for lubricant oils on the basis of oligomer of ethylene. Oligomer of ethylene of various structure have been investigated and the most optimum structures for synthesis of dispersants are revealed.

The comparative analysis of the dispersing properties of the synthesized alkenyl succinimides with the express assessment methods which are industrially made by products have been carried out: paper chromatography and centrifugation.

Keywords: succinimide dispersant, α -olefin oligomers of ethylene, succinic anhydride, amines, additive, dispersing properties.

Переход на экологические нормы ЕВРО предъявляет жесткие требования не только к двигателям и производителям топлив, но и производителям смазочных материалов и присадок к ним [1]. Это привело к созданию нового направления в моторных маслах – Low SAPS (Low-Sulphated Ash, Phosphorus and Sulphur – с низким уровнем сульфатной зольности, фосфора и серы). Для получения эффективной композиции моторного масла, которая удовлетворяет и экологическим и эксплуатационным требованиям современных двигателей необходимо использование в качестве основы базовых масел групп III, III+ и синтетических (поли-*альфа*-олефинового) IV группы, эфирных V группы или их смесей, а также применение беззольных (с пониженным содержанием металлов или вообще с их отсутствием) присадок.

Сегодня содержание присадок в моторном масле премиального сегмента составляет от 12 до 20 % массы, причем половина приходится на долю дисперсантов.

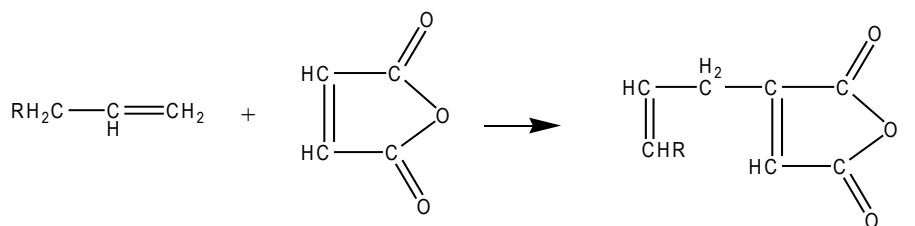
Механизм действия диспергирующих присадок многообразен и зависит от их поведения в объеме масла и на поверхности металла. Важными функциями в объеме масла являются: пептизация (диспергирование продуктов уплотнения), солюбилизация (поглощение углеродистых образований мицеллами присадок) и стабилизация суспензии твердых частиц (предотвращение их слипания и осаждения). К поверхностному действию присадок относят понижение адгезионного взаимодействия частиц нагаров с металлическими поверхностями, проявление некоторых электрических и других эффектов. Эффективность присадок зависит от их способности замедлять процессы окисления углеводородов масел и нейтрализовывать образующиеся кислоты [2].

Основным классом диспергирующих присадок, получившим широкое распространение, являются сукцинимид. Отличительная особенность сукцинимидных присадок заключается в их эффективном диспергирующем действии, значительно более высоком, нежели у моюще-диспергирующих присадок других типов и автоматически попадающих в категорию Low SAPS, поскольку не содержат металлы, серу и фосфор.

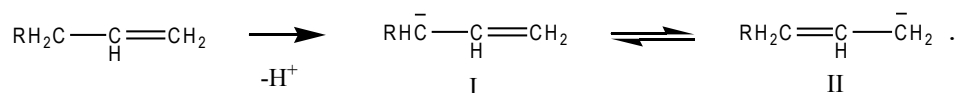
В этой связи актуальной научно-практической задачей являются исследования, связанные с синтезом сукцинимидов, их модифицированием.

Синтез сукцинимидных присадок в основном осуществляется взаимодействием α -олефинов или низкомолекулярных полимеров с малеиновым ангидридом и дальнейшей обработкой полученных производных янтарного ангидрида различными аминами.

Впервые конденсация малеинового ангидрида с олефинами была описана в 1934 г. Альдером [3]. Реакцию проводили в автоклаве при 180 °С в течение 2 ч. При последующем изучении присоединения олефина с различной молекулярной массой и строением было установлено, что чем выше молекулярный вес олефина, тем легче протекает конденсация [4]. Малеиновый ангидрид присоединяется к первичному атому углерода олефина при двойной связи, при этом двойная связь мигрирует в γ -положение молекулы олефина:

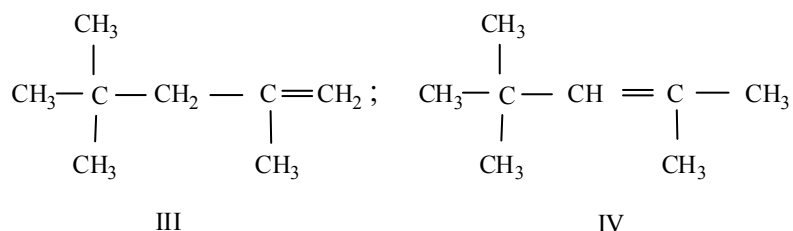


В ходе реакции молекула олефина, вероятно, отщепляет протон и превращается в карбанион, в котором происходит перемещение зарядов с образованием второй граничной структуры [5]:

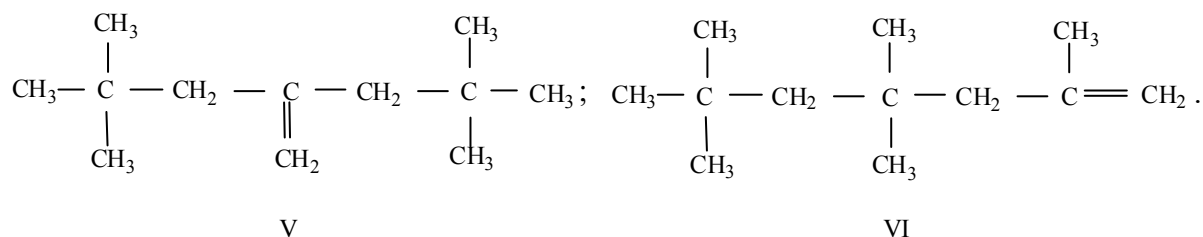


Причем экспериментально было установлено, что малеиновый ангидрид присоединяется исключительно к радикалу в форме II. Дальнейшие исследования конденсации малеинового ангидрида с метилциклопентаном и метилциклобутаном подтвердили предполагаемый Альдером механизм.

Исследуя взаимодействие димеров и тримеров изобутилена с малеиновым ангидридом, Альдер и Зель установили, что направление и результат реакции зависят от положения двойной связи в олефине. Так, из двух изомеров диизобутилена [6]



в реакцию с малеиновым ангидридом вступает только 2,4,4-триметилпентен-1 (III). По мнению авторов, взаимодействию ангидрида с изомером IV препятствуют стерические факторы. Также объясняется и тот факт, что из четырех возможных тримеров изобутилена в реакцию с малеиновым ангидридом вступают только 2,2,6,6-тетраметил-4-метиленгептан (V) и 2,4,4,6,6-пентаметилгептен-1 (VI):



Из стереоизомеров олефинов транс-изомеры присоединяются к малеиновому ангидриду легче, чем цис-изомеры [7].

Реакция малеинового ангидрида с олефинами далее была распространена и на низкомолекулярные полимеры, что является одним из путей использования полимерных соединений в синтезе беззольных присадок к смазочным маслам и топливам.

Необходимо отметить, что при реакции малеинового ангидрида с олефином или его низкомолекулярным полимером наряду с простым продуктом присоединения, производного ангидрида янтарной кислоты, образуется некоторое количество продуктов конденсации более сложного состава (смолы) [8–10], возможно как результат дальнейшего присоединения малеинового ангидрида к образующимся веществам [11].

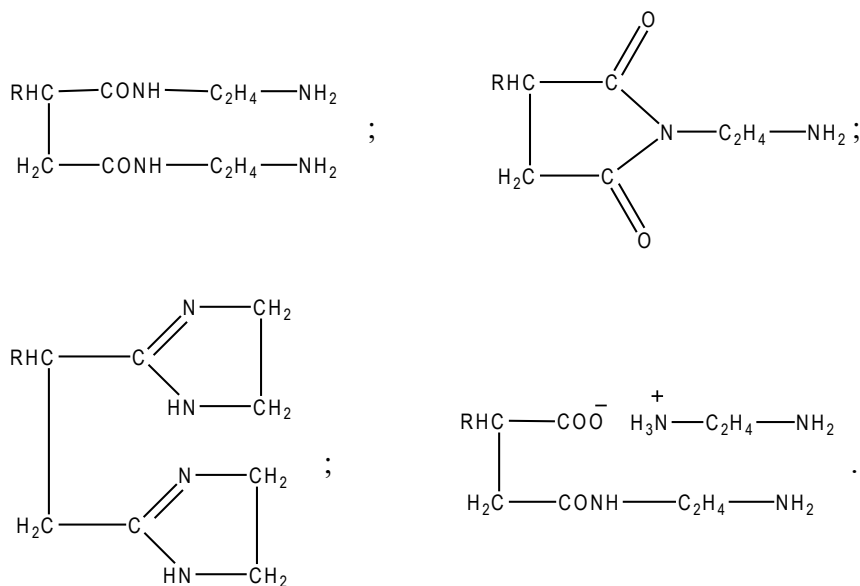
Среди олигомеров различают линейные и разветвленные олефины, имеющие двойную связь в α – положении или в других положениях. У широко используемого полиизобутилена молекулярной массой 600–2500, содержание изомера с активной двойной связью в α -по-

ложении определяет пригодность для производства сукцинимидных присадок. Однако последние результаты исследования методом ИК-спектроскопией, структуры полиизобутилена свидетельствуют о том, что формирование алкенилantarного ангидрида происходит в результате вступления малеинового ангидрида в реакцию с изомерами строением $RCH_3C = CH_2$, а так же $RCH_3C = CHCH_3$. Стоит отметить, что условия проведения реакции влияют на величину выхода конечного продукта, не зависящего от содержания в них α -изомера [12].

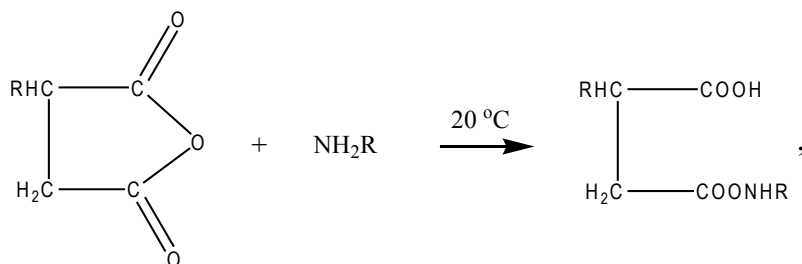
При получении алкенилantarных ангидридов на основе олигомеров пропилена с молекулярной массой 900–2500 и содержащих по спектру ПМР два типа $C = CH_2$ и небольшое количество $C=CH$ структур было обнаружено, что применяя атактические олигомеры, строение цепи которых не отличается четким порядком конфигурации повторяющихся звеньев, можно получить эффективные алкенилсукцинимидные диспергирующие присадки к смазочным маслам с наиболее высоким содержанием активного вещества [13].

Полученные на первой стадии синтеза производные янтарного ангидрида обрабатывают аминами (алифатическими или ароматическими, полиаминами и др.). Наиболее часто применяются полиалкиленполиамины, в частности тетраэтиленпентамин.

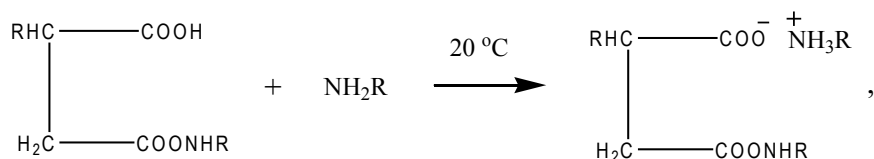
В зависимости от температуры возможно образование различных соединений. Так, при взаимодействии этилендиамина $NH_2-C_2H_4-NH_2$ с производными янтарного ангидрида возможно образование амида, имида, имидазолина и соли:



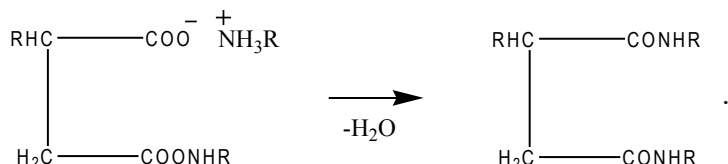
Одним из предпочтительных вариантов начальной реакции между амином и производным янтарного ангидрида является образование полуамида



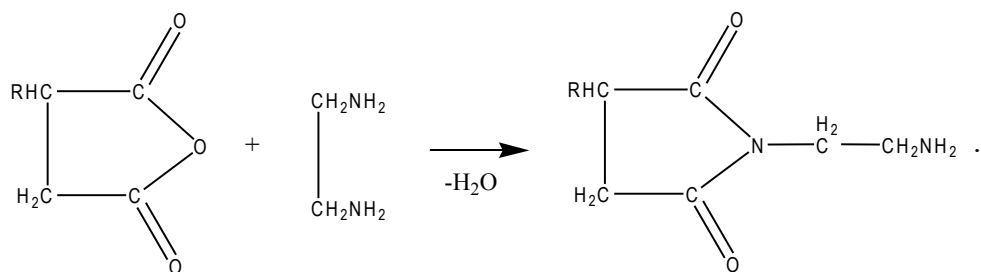
который далее переходит в соль:



и далее при дегидратации из соли образуется амид:



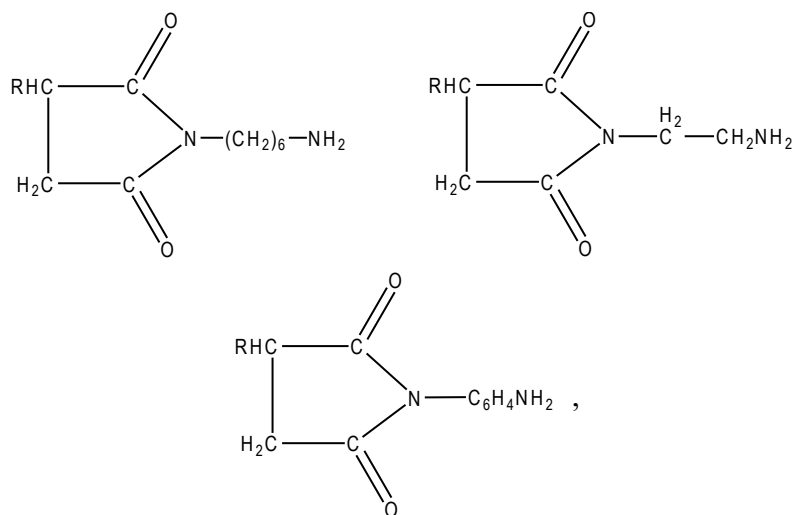
Однако, как следует из литературных данных [14] основным направлением использования амина и производного янтарного ангидрида является их взаимодействия с образованием сукцинимидов:



В качестве сукцинимидных присадок предлагаются различные соединения, из которых наиболее важные:

– продукт взаимодействия алкенилянтарного ангидрида с продуктами реакции дициандиамида с алкиленполиамином, содержащим в молекуле группу – NH – (CH₂)_n – NH₂ (n = 2÷4).

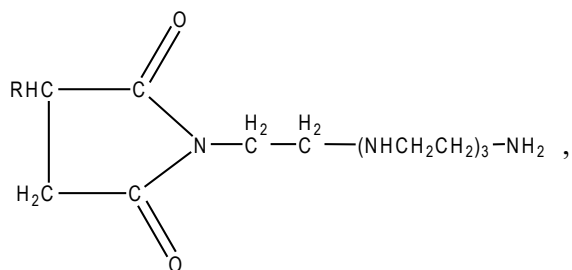
– высокомолекулярные алкенилпроизводные N-(ω-аминогексил)-, N-аллил- и N-(п-аминофенил)-сукцинимидов, синтезированные взаимодействием гексаметилендиамина, аллиламина и п-фенилендиамина с полиизобутирилантарным ангидридом, полученным реакцией малеинового ангидрида с полиизобутиленом:



где R – полиизобутилен C₅₀–C₂₀₀. Эти сукцинимиды предлагаются в качестве диспергирующих присадок к смазочным маслам, особенно к моторным.

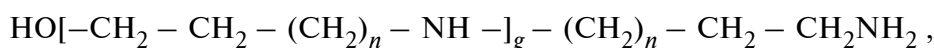
Эффективными присадками являются N-диметиламинопропил-алкенилсукцинимид, алкенилсукцинимиды пиперазина [15], триаза-ундециленовые производные алкенилсукцинимидов [16–20] и др.

Моющие свойства сукцинимидной присадки, имеющей формулу [21–22]:



где R—полиолефиновый радикал $C_{30} - C_{200}$.

Полученная взаимодействием алкенилянтарного ангидрида с тетраэтиленпентамином присадка, моющие свойства которые усиливаются, в результате добавления ее к маслам совместно с оксиполиамином такого строения:



где $n = 1$ или 0 ; $g = 1-10$.

Присадка, полученная реакцией полиалкиленполиамины со смесью алкенилянтарного ангидрида и алифатической монокарбоновой кислоты, обладает высокими моющими и диспергирующими свойствами, а также повышает термическую стабильность диалкилдитиофосфата цинка в моторных маслах [23–26].

В нашей стране и за рубежом, с начала существования промышленного производства моюще-диспергирующих присадок на основе сукцинимидов, в качестве сырья используются дефицитные полиизобутилены и их сополимеры. Известно, что сукцинимиды, полученные на основе олигомеров этилена, по своим свойствам не уступают полиизобутиленовым, но из-за специфических сложностей, при синтезе присадки на основе олигомеров низших олефинов, в промышленных условиях технология так и не была реализована.

Авторами разработана новая перспективная технология синтеза сукцинимидов на основе олигомеров низших олефинов, отличающуюся повышенной эффективностью и простой технической оформлением. Были исследованы четыре типа олефинов различной структуры на предмет определения перспективности для получения сукцинимидов:

Образец 1 (олигомер этилена производства ОАО «Нижнекамскнефтехим») с молекулярной массой 301.

Образец 2 (олигомер этилена производства ОАО «Нижнекамскнефтехим») с молекулярной массой 676.

Образец 3 (олигомер этилена марки alpha olefin 2024 производства Parc Industriel de Feluy, Brussel, Бельгия) с молекулярной массой 486.

Образец 4 (олигомер этилена alpha olefin C_{20-26} производства Japanese Polyethylene Ltd, Токуо) с молекулярной массой 300.

Установлено, что сукцимирование образца 1 и 2 происходит в более мягких условиях без образования твердых полимеров.

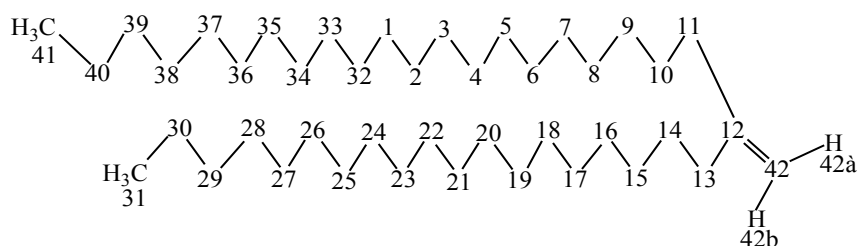
Синтез алкинилсукцинимидов из образца 3 происходит с образованием некоторого количества твердых полимеров, а из образца 4 получается продукт, который практически не растворяется в масле.

Для объяснения полученных результатов было изучено строение используемых олигомеров: для всех четырех образцов зарегистрированы спектры ЯМР ^1H (ПМР) и ЯМР ^{13}C в режиме модуляции константы С-Н взаимодействия.

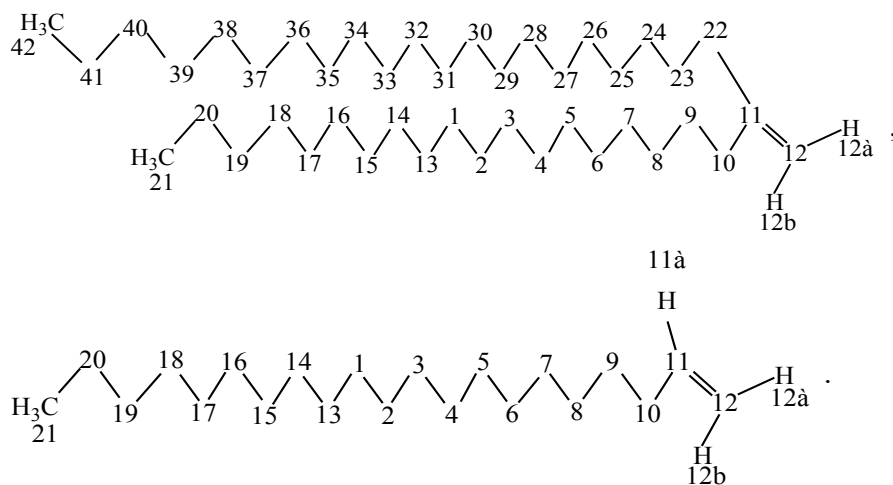
В спектрах ПМР в образцах 1 и 2 имеются сигналы протонов концевой двойной связи и незначительные величины сигналов алкановой цепи – триплет концевой метильной группы, сигналы протонов $(\text{CH}_2)_n$ цепи и триплетный сигнал метиленовых протонов аллильной CH_2 -группы.

В спектре ^{13}C наблюдаются сигналы углеродных атомов алкановой цепи: сигнал концевой метильной группы, далее сигнал C_2 углеродного атома, C_3 с преобладанием сигналов $(\text{CH}_2)_n$ – группы в середине цепи и углеродного атома в α -положении двойной связи. Самое главное, в области сигнала двойной связи преобладают сигналы CH_2 -группы концевой двойной связи четвертичного углеродного атома двойной связи.

Таким образом, образцы 1 и 2 практически идентичны, незначительно отличаются величинами полученного активного вещества и представляют собой диалкилзамещенный α -олефин. Из соотношения интегральных интенсивностей в спектрах ПМР сигналов следует, что алкановые цепи имеют $\text{C}_{30\pm 2}$. В обоих образцах наблюдаются незначительные примеси, содержащие двойные связи в середине цепи. Структуру образцов 1 и 2 можно представить следующим образом:



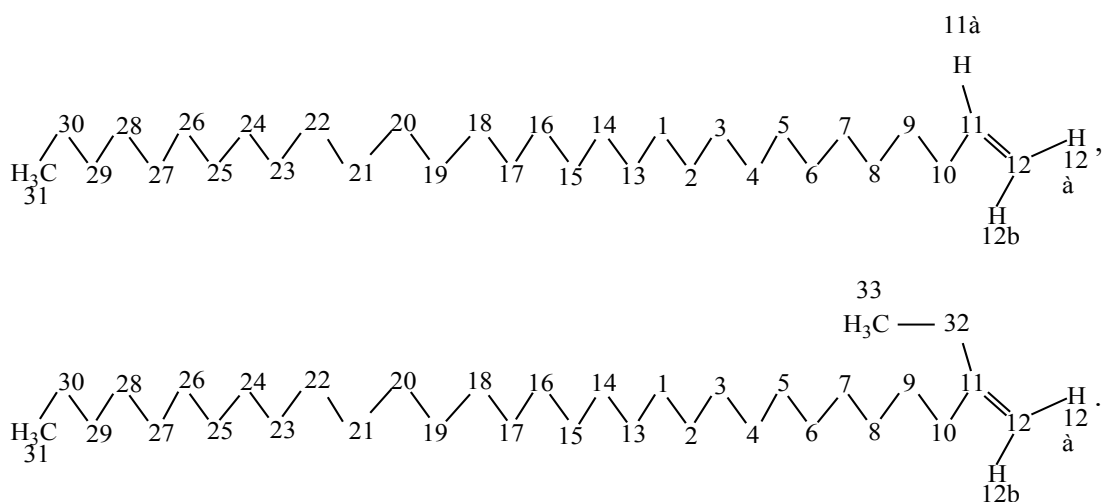
В образце 3 в спектрах ПМР и ^{13}C присутствуют те же сигналы, что и в первых двух образцах, т.е. имеется диалкилзамещенный α -олефин. Однако имеются сигналы в спектре ^{13}C : концевой метиленовой группе с преобладанием сигнала метилового углеродного атома двойной связи и в спектре ПМР дуплет-дуплет-триплетный сигнал метиленового протона. Также имеются незначительные сигналы алкановой цепи, триплет метильной группы и аллильных протонов. Таким образом, в образце 3 имеется смесь моноалкилзамещенного и диалкилзамещенного α -олефинов в определенных соотношениях и из расчета интегральных интенсивностей алкильные цепи порядка $\text{C}_{24\pm 2}$



В образце 4 основным продуктом является моноалкилзамещенный α -олефин, так как в спектре ^{13}C имеются незначительные сигналы алкановой цепи, концевой CH_3 , алильной CH_2 -группы с преобладанием сигналов концевой метиленовой группы и сигнала CH -группы – монозамещенной двойной связи. В спектре ПМР также хорошо отражены сигналы алкильной цепи, концевой метильной группы, сигналы $(\text{CH}_2)_n$ в середине цепи, дублет-триплетный сигнал алильной CH_2 -группы, концевой CH_2 -группы двойной связи и дублет-дублет-триплетный сигнал протона замещенной двойной связи.

Таким образом, в образце 4 содержится в основном моноалкилзамещенный α -олефин. В качестве незначительной примеси можно предполагать также монозамещенный α -олефин с более «коротким» заместителем $(\text{CH}_2)_n$, где $n = 2-3$. Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов CH_2 -двойной связи и сигналов алкановых протонов следует, что алкановый заместитель $\text{C}_{30\pm 2}$.

Структурные формулы α -олефинов входящих в состав образца 4 можно представить следующим образом:



Экспериментальные исследования показали, что для промышленного производства безольной сукцинимидной присадки рекомендуются олигомеры этилена отечественного производства, содержащие в основном диалкилзамещенные α -олефины. Также авторами установлено, что при определенных условиях и с корректировкой режимных параметров процесса синтеза алкилэтантарного ангидрида олигомеры моноалкилзамещенных α -олефинов могут успешно использоваться в качестве дополнительного сырьевого компонента в производстве сукцинимидов.

Композиционный состав присадки представляет собой 50% раствор активного вещества, как в минеральных, так и в синтетических маслах.

Главным преимуществом полученной сукцинимидной присадки относительно существующих является высокое проявление моюще-диспергирующих свойств, оценка которых определялась с помощью двух методов экспресс-оценки: бумажной хроматографии (метод 1) [27, 28] и центрифугирования (метод 2) [29]. Для подтверждения полученных результатов были проведены испытания по ГОСТ 5726-2013 [30]. Сравнительные показатели приведены в табл. 1.

Бумажная хроматография (метод 1) основана на оценке величины и характеристики пятна и определяется зависимостью $\text{ДС} = 1 - d^2/D^2$, где d , мм – средний диаметр центрального пятна (масло + загрязнитель + растворитель), D , мм – средний диаметр внешнего кольца зоны диффузии, ДС – диспергирующие свойства в условных единицах.

Таблица 1

Наименование	Метод 1			Метод 2				По ГОСТ 5726-2013
	d, мм	D, мм	ДС, (усл. ед.)	A	B	A/B	A-B/A	
Масло И-20	14	16	0,23	2,95	1,25	2,36	0,57	2
Масло И-20+1,5% ПЭС	13	29	0,79	2,32	2,14	1,08	0,08	0,5
Масло И-20+1,5% С-40	14	18	0,395	2,52	1,92	1,313	1,758	1,5
Масло И-20+1,5% С-5А	14	23	0,63	2,41	2,01	1,20	0,20	0,5
Допустимая оценка диспергирующих свойств	—	—	не менее 0,35	—	—	не более 2,0	не более 0,7	не более 1,0

Второй способ экспресс оценки ДС масла осуществляется с использованием метода центрифугирования: первый – высокооборотный (фактор разделения 2500) с коагулятором и второй – малооборотный (фактор разделения 700) без коагулятора. В первой центрифуге осаждаются все загрязняющие примеси, находящиеся в масле, как крупнодисперсные, так и мелкодисперсные фазы – величина «А». Во второй осаждаются только «выпадающие» осадки (механические примеси в крупнодисперсной фазе) – величина «В». В качестве показателя ДС масел с загрязнителем, используются величины и отношения осадков «А» и «В». При высокой ДС масла, механические примеси находятся в мелкодисперсном состоянии, то есть величина «А» больше чем «В». При отсутствии дисперсных свойств в масле происходит интенсивная коагуляция продуктов загрязнения масла и возрастает доля крупнодисперсной фазы (уменьшается «А» и растет «В»).

Результаты оценки диспергирующих свойств показывают, что применение структурированных олигомеров различного происхождения в определенных условиях синтеза значительно усиливают дисперсионные и защитные свойства сукцинимидов.

Сравнительные характеристики свойств различных дисперсантов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	Опытный образец	С-40	С-5А
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	45	150	70
Кислотное число, мг КОН/г	1,1	3,0	3,5
Щелочное число, мг КОН/г	40,6	20,00	22,0
Массовая доля азота, % масс.	3,5	1,2	1,5
Массовая доля воды, % масс.	отс.	—	0,03
Содержание свободного полиамина, % масс.	0,5	0,3	0,38
Нормы расхода, % масс на легирование масла	1,2–1,5	4,0–6,0	2,5–3,0

Синтезированный сукцинимид, по сравнению с широко востребованной присадкой С-5А в различной модификации, и рядом других сукцинимидов на основе полиизобутилена молекулярной массы 1300 и 2500, обладает рядом преимуществ:

1. Щелочное число присадки в два раза превышает аналоги, где основность присадки необходима для нейтрализации кислот, образующихся при окислительных процессах в маслах и сгорании топлива, препятствует образованию вредных продуктов в выхлопных газах и отложений в двигателях.

2. Кислотное число в 3 раза ниже, что также способствует снижению вредных образований и выбросов.

3. Массовая доля азота в 2,5 раза выше, что свидетельствует о ее повышенной детергентной и диспергирующей способности и приводит, в свою очередь, к снижению удельного расхода присадки и общей стоимости легирования при получении готового смазочного масла.

В настоящее время проводятся работы по модификации, совершенствованию и оптимизации технологии для промышленного производства универсальных присадок и многофункциональных композиций к смазочным материалам, соответствующим современным европейским требованиям по эксплуатационным и экологическим показателям.

Список литературы

1. Ахметов С.А. Экологическая химмотология топлив и масел. Уфа: УГНТУ. 2008. 150 с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия. 1972. 360 с.
3. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2009, с. 733.
4. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. С-П.: Профессия. 2010. с. 925.
5. Курц А.Л., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И. Органическая химия (Часть 2). М.: Бином. 199. с 623.
6. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. С-П.: Профессия. 2013. с. 917.
7. Colyer C.C., Gergel W.C. Detergents/dispersants. In R.M. Mortier, S.T. Orszulik, ed. Chemistry and Technology of lubricants. New York. CN Publishers, Inc., 1992. pp. 62–68
8. Morrison R.T., Boyd R.N. The Diels – Alder reactions. In Organic Chemistry, 3rd edition. Boston MA: Allyn and Bacon. 1976. Section 27.8., pp. 876–878.
9. Loomis W.R. Overview of liquid lubricant, ASLE Special Publication SP-15. 1984. pp 33–39.
10. Alkylation of phenols. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York. Interscience Publishers. 1963, vol. 2, pp. 894–895.
11. Hedrich H. et al. International Tribology Conference, Nagasaki. 2000.
12. Патент № 2042665. Производное алкенилсукцинимда как диспергирующая присадка к композиционным смазочным маслам, сукцинированный олигомер пропилена как промежуточный продукт для получения производного алкенилсукцинимда и смазочная композиция. Российская Федерация: С07D207/404, С07C11/06, С10M133/16, С10N30:04; заявитель Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL); заявл. 10.12.1991 г.; опублик. 27.08.1995 г.: № 5010682/04.
13. Ивановский В.Л., Боршевский С.Б., Гушин Л.А., Рождествина О.В. О строении присадок со сверхстехиометрическим содержанием катиона. ХТТМ. 2007. № 3, с 36–39.
14. Forbes E.S., Neustadter E.L., Silve H.B., Upsdell N.T. The Effect of Chemical Structure on the Load-Carrying Properties of Amine Phosphates. Wear. 1971, № 18, pp. 269–278.
15. Forbes E.S., Battersby S.L. The effect of chemical structure on the load-carrying and adsorption properties of dialkyl phosphites – ASLE Trans. 1974, vol. 17, № 4, p. 263–270.
16. Interdisciplinary Approach to the Lubrication of concentrated Contacts. Wash. Nat. Aeronautics Space Adm. Spec. Publ. 1970, p. 598.
17. Bird R.L., Galvin G.D. The application of photoelectron spectroscopy to the study of EP films on lubricated surfaces. Wear. 1976. vol. 37, № 1, p. 143–167.
18. Rizvi S.Q.A. Lubricant additives and their functions. In S.D. Henry, ed. American Society of Metals Handbook. 10th edition. 1992, vol. 18, pp. 8–112.
19. Доклады II Международного симпозиума. «Исследование механизма действия присадок». Галле. ГДР. 1976, с. 13–14.

20. Mach P. Rath, *Lubrication Science* 1999, № 11(2), 175 p.
21. Sakurai T., Sato K. *ASLE Trans.* 1966, vol. 9, № 1, p. 77–82.
22. Sato Kachio, Junkatsu. J. *Japan Soc. Lubr. Eng.* 1970, vol. 15, № 6, p. 343–352.
23. *Boundary Lubrication – An Appraisal of World Literature.* New York: American Society of Mechanical Engineers, 1969. p. 576.
24. Гловати О.Л. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. Киев.: Наук. Думка, 1989. 184 с.
25. Суховерхов В.Д., Гловати О.Л., Марченко А.И. Исследование диспергирующих свойств сукцинимидных присадок при высоких температурах. Нефтепереработка и нефтехимия, М.: Наука. 1976, с. 45–47.
26. Шириязданов Р.Р. Кузьменко М.Ф., Кузьменко Ф.Ф., Рысаев У.Ш., Рахимов М.Н. Перспективная сукцинимидная присадка к моторным маслам: Материалы X Международной научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение. Пенза: Приволжский дом знаний. 2009, с. 76–77.
27. Патент № 654902. Способ определения диспергирующих свойств моторных масел; заявитель Дец М.М., Череменин А.П.; заявл. 09.06.1976 г.; опубл. 30.03.1979 г., № 2371582/23-04.
28. Патент № 201768. Способ определения необходимости замены масла в дизелях; заявитель Пасечников Н.С., Хмелева Н.М.; заявл. 01.06.1966 г.; опубл. 08.09.1967 г., № 1081469/26-25.
29. Бобрович Б.Б., Бровак Г.В., Бунаков Б.М. и др. Химики-автолюбителям. Л.: Химия, 1997. 320 с.
30. ГОСТ 5726-2013. Масла моторные. Метод определения моющих свойств.

References

1. Akhmetov S. (2008) *Ekologicheskaya khimotologiya topliv i masel* [Environmental Chemmotology fuels and oils]. *UGNTU* [UGNTU]. Ufa, 150 p.
2. Kuliev A.M. (1972) *Khimiya i tekhnologiya prisadok k maslam i toplivam* [Chemistry and technology of lubricant additives and fuel]. *Khimiya* [Chemistry]. Moscow, 360 p.
3. Smith V.A., Dilman A.D. (2009) *Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza* [Foundations of modern organic synthesis]. *Binom. Laboratoriya znaniy* [Bean. Laboratory of knowledge]. Moscow, 733 p.
4. Mang T., Drezel W. (2010) *Proizvodstvo, primeneniye, svoystva* [Grease lubricants. Production, use, properties]. *Professiya* [Profession]. St. Petersburg, 925 p.
5. Kurtz A.L., Lebanese M.V., Livantsova L.I. *Organicheskaya khimiya (Chast' 2)* [Organic chemistry (Part 2)]. *Binom* [Bean]. Moscow, 623 p.
6. Rudnik L.R. (2013) *Prisadki k smazochnym materialam* [Additives to lubricants]. *Профессия* [Profession]. St. Petersburg, 917 p.
7. Colyer C.C., Gergel W.C. Detergents/dispersants. In R.M. Mortier, S.T. Orszulik, eds. *Chemistry and Technology of lubricants.* New York. CH Publishers, Inc., 1992. pp. 62–68.
8. Morrison R.T., Boyd R.N. The Diels – Alder reactions. In *Organic Chemistry*, 3rd edition. Boston MA: Allyn and Bacon. 1976. Section 27.8, pp. 876–878.
9. Loomis W.R. Overview of liquid lubricant, ASLE Special Publication SP-15. 1984, pp 33–39.
10. Alkylation of phenols. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* New York. Interscience Publishers. 1963, vol. 2, pp. 894–895.
11. Hedrich H., et al. International Tribology Conference, Nagasaki. 2000.
12. *Patent № 2042665. Proizvodnoye alkenilsuktsinimida kak dispergiruyushchaya prisadka k kompozitsionnym smazochnym maslam, suktsinirovannyi oligomer propilena kak promezhutochnyy produkt dlya polucheniya proizvodnogo alkenilsuktsinimida i smazochnaya kompozitsiya. Ros. Federatsiya: C07D207/404, C07C11/06, C10M133/16, C10N30:04; zayavitel' Shell Interneshnl Riserch Maatskhappiy B.V. (NL); zayavl. 10.12.1991 g.; opubl. 27.08.1995 g. № 5010682/04.* [Patent number 2042665. derivative as an alkenyl succinimide dispersant additives for lubricating oil composition, succinylated propylene oligomer as an intermediate for the preparation of a lubricating composition and alkenyl succinimide. Russian Federation: C07D207/404, C07C11/06, C10M133/16, C10N30:04; the applicant Shell International BV Research Maatskhappy (NL); appl. 10.12.1991; publ. 08.27.1995, no. 5010682/04].

13. Ivanovskiy V.L., Barshchevskiy S.B., Gushchin L.A., Rozhdestvina O.V. (2007) *O stroenii prisadok so sverkhstokhiometricheskim sodержaniem kationa* [The structure of the additive with superstoichiometric cation content]. *KhTMM* [HTTM], no. 3, pp. 36–39.
14. Forbe, E.S., Neustadte, E.L., Silver H.B., Upsdell N.T. The Effect of Chemical Structure on the Load-Carrying Properties of Amine Phosphates. *Wear*. 1971, no. 18, pp. 269–278.
15. Forbes E.S., Battersby S.L. The effect of chemical structure on the load-carrying and adsorption properties of dialkyl phosphites – *ASLE Trans*. 1974, vol. 17, no. 4, pp. 263–270.
16. *Interdisciplinary Approach to the Lubrication of concentrated Contacts*. Wash. Nat. Aeronautics Space Adm. Spec. Publ. 1970, p. 598.
17. Bird R.L., Galvin G.D. The application of photoelectron spectroscopy to the study of EP films on lubricated surfaces. *Wear*. 1976. vol. 37, no. 1, p. 143–167.
18. Rizvi S.Q.A. Lubricant additives and their functions. In S.D. Henry, ed. *American Society of Metals Handbook*. 10th edition. 1992, vol. 18, pp. 8–112.
19. (1976) *Doklady II Mezhdunarodnogo simpoziuma. «Issledovanie mekhanizma deystviya prisadok»* [Reports of the II International symposium. «Research of the mechanism of effect of additives»]. *Galle. GDR* [Gaul. DDR], pp. 13–14.
20. Mach P. Rath, *Lubrication Science* 1999, no. 11(2), 175 p.
21. Sakurai T., Sato K. *ASLE Trans*. 1966, vol. 9, no. 1, p. 77–82.
22. Sato Kachio, Junkatsu J. *Japan Soc. Lubr. Eng*. 1970, vol. 15, no. 6, pp. 343–352.
23. *Boundary Lubrication – An Appraisal of World Literature*. New York. American Society of Mechanical Engineers, 1969. 576 p.
24. Glovati O.L. (1989) *Fiziko-khimiya dispergiruyushchikh prisadok k maslam* [Physics-Chemistry of the dispersing additives to oils]. *Nauk. Dumka* [Sciences. Thought]. Kiev, 184 p.
25. Sukhoverkhov V.D., Glovati O.L., Marchenko A.I. (1976) *Issledovanie dispergiruyushchikh svoystv sukt-sinimidnykh prisadok pri vysokikh temperaturakh. Neftepererabotka i neftekhimiya* [Research of the dispersing properties of the succinylated additives at high temperatures. Oil processing and petrochemistry]. *Nauka* [Science]. Moscow, pp. 45–47.
26. Shiriyaev R.R., Kuzmenko M.F., Kuzmenko F.F., Rysayev U.Sh., Rakhimov M.N. (2009) *Perspektivnaya sukt-sinimidnaya prisadka k motornym maslam: Materialy X Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Novye khimicheskie tekhnologii: proizvodstvo i primeneniye»* [Perspective succinylated additive to engine oils: Materials X of the International scientific and technical conference «New chemical technologies: production and application»]. *Privolzhskiy dom znaniy* [Volga house of knowledge]. Penza, pp. 76–77.
27. *Patent № 654902. Sposob opredeleniya dispergiruyushchikh svoystv motornykh masel. zayavitel' Dets M.M., Cheremenin A.P.; zayavl. 09.06.1976 g; opubl. 30.03.1979 g. № 2371582/23-04*. [Patent no. 654902. A way of determination of the dispersing properties of engine oils. applicant Dets M.M., Cheremenin A.P.; appl. 09.06.1976; publ. 30.03.1979, no. 2371582/23-04].
28. *Patent № 201768. Sposob opredeleniya neobkhodimosti zameny masla v dizelyakh; zayavitel' Pasechnikov N.S., Khmeleva N.M.; zayavl. 01.06.1966 g; opubl. 08.09.1967 g. № 1081469/26-25* [Patent no. 201768. Way of determination of need of replacement of oil for diesels; applicant Pasechnikov of N.S., Hmelev N.M.; appl. 01.06.1966; publ. 08.09.1967, no. 1081469/26-25].
29. Bobrovich B.B., Brovak G.V., Bunakov B.M., et al. (1997) *Khimiya-avtolyubitelyam* [Chemists motorists]. *Khimiya* [Chemistry]. St. Petersburg, 320 p.
30. *GOST 5726-2013 Masla motornye. Metod opredeleniya moyushchikh svoystv* [GOST 5726-2013 engine oils. A method of determination of the washing properties].