

УДК 621.892

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Лapidуса Альберта Львовича

НОВАЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРИСАДКА К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА

© 2023 г. Е. Г. Бордубанова¹, Э. Ю. Оганесова¹, А. С. Лядов^{1,*}, О. П. Паренaго^{1,**}

Поступило 30.05.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принято к публикации 17.07.2023 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые диалкилдитиопроизводные 2,6-диметилфенола. Впервые исследованы полифункциональные свойства этих соединений как присадок к смазочным маслам в процессах трения и износа в режиме граничного трения, как ингибиторов высокотемпературного окисления углеводородов и как протекторов металлических поверхностей. Установлено, что уже при содержании в смазочных маслах синтезированных присадок в количестве 0.5 мас. % противоизносные свойства улучшаются более чем в два раза. Показано, что присадки проявляют комплексное антиокислительное действие и высокую эффективность на всех стадиях процесса окисления, и даже при сверхнизких концентрациях (0.005 мас. %) их способность противостоять окислению превышает широко используемые аналоги. Новые присадки представляют значительный интерес для современного смазочного материаловедения, и они могут быть использованы в композициях моторных масел и других смазочных материалах.

Ключевые слова: производные 2,6-диалкилфенола, производные дитиокарбаминовых кислот, присадки к смазочным маслам, трение и износ, антиокислительные свойства, противокоррозионные свойства

DOI: 10.31857/S2686953523600290, EDN: XRSYCI

ВВЕДЕНИЕ

Среди многих важнейших направлений нефтехимии одной из приоритетных задач является поиск путей синтеза новых химических соединений – присадок к смазочным материалам, обеспечивающих их высокоэффективное функционирование в течение длительного периода времени [1]. Особый интерес и перспективу представляет создание полифункциональных соединений, объединяющих в одной молекуле способность влиять на различные свойства смазочных масел (устойчивость к окислению, противоизносные свойства и т.д.). Помимо этого, последние десятилетия характеризуются ужесточением экологического контроля за процессами синтеза и производства горюче-смазочных материалов и приса-

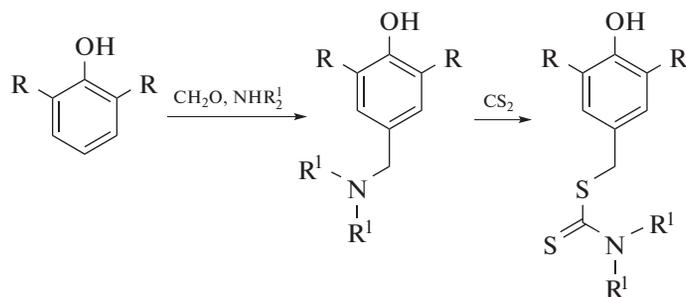
док к ним, за соблюдением соответствующих норм в ходе их эксплуатации [2].

К числу наиболее часто применяемых, традиционных полифункциональных присадок к смазочным маслам принадлежит диалкил(арил)дитиофосфат цинка $[(RO)_2P(S)S]_2Zn$, который известен еще с середины прошлого века, производится до настоящего времени во многих странах и используется в составе пакета присадок к моторным маслам автомобилей. Кроме высокой антиокислительной активности, эта присадка обладает противоизносными свойствами и, отчасти, антикоррозионным действием [3]. Вместе с тем многочисленные исследования показали, что наличие в ее составе атомов фосфора, серы и металла оказывает отрицательное действие на функции различных устройств автомобилей, призванных улучшать экологическую ситуацию в атмосфере Земли [2, 4, 5]. Например, атомы фосфора отравляют катализаторы дожигания выхлопных газов (металлы платиновой группы) [6], атомы серы, выходящие в составе выхлопных газов в виде SO_2 , также отрицательно влияют на катализаторы и

¹Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: lyadov@ips.ac.ru

**E-mail: parenago@ips.ac.ru



где $R = C_2H_5, i-C_4H_9$, $R^1 = C_2H_5, C_4H_9, C_5H_{11}$

Схема 1. Синтез диалкилдитиопроизводных 2,6-диалкилфенола.

препятствуют конверсии оксидов азота в молекулярный азот, атомы металла блокируют работу сажевого фильтра [7]. Негативное влияние цинк-содержащего комплекса на охрану окружающей среды является очевидным, в связи с чем для его замены было предложено большое число различных химических соединений с пониженным содержанием (или полным отсутствием) опасных элементов и проявляющих положительные функциональные свойства [8, 9]. Тем не менее замена дитиофосфата цинка по-прежнему остается весьма актуальной проблемой.

В 1986 г. исследователями под руководством П.И. Санина был осуществлен синтез алкилгидроксibenзильных эфиров диалкилдитиокарбаматов (ДТК) кислот как активных ингибиторов высокотемпературного окисления углеводородов [10, 11]. Синтез протекал в две стадии, где вначале при взаимодействии 2,6-диалкилфенола с вторичным диалкиламином и формальдегидом получали основание Манниха, которое в результате действия CS_2 приводило к образованию дитиопроизводных 2,6-диалкилфенола (схема 1).

Представляло интерес оптимизировать условия синтеза подобных производных и определить их активность в качестве присадок к смазочным маслам в процессах трения и износа, а также в других свойствах, что и явилось целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухстадийный синтез 3,5-диметил-4-гидроксibenзильных N,N -диалкилдитиокарбаматов проводили в одном реакторе без выделения промежуточного продукта по методике [10] с тем исключением, что для повышения выходов целевых продуктов и сокращения времени взаимодействия реагентов реакционную смесь подвергали микроволновому облучению мощностью 70 Вт в течение 40 мин. Таким образом, синтезированы два соединения с высоким выходом (более 90 мас. %), содержащие различные алкильные заместители у

атома азота: этильный (3,5-диметил-4-гидроксibenзильный N,N -диэтилдитиокарбамат, ДТК- C_2) и гексильный (3,5-диметил-4-гидроксibenзильный N,N -дигексильный дитиокарбамат, ДТК- C_6), полученный впервые. Структура полученных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии и 1H и ^{13}C ЯМР.

Изучение трибологических свойств полученных соединений, как добавок к смазочным маслам в процессах трения и износа, проводили в виде их раствора в смазочных средах с использованием четырехшариковой машины трения ЧМТ-1 (ГОСТ 9490-75) при нагрузке 196 Н и времени эксперимента 1 ч. В качестве смазочных масел использовали минеральное масло марки И-20А, а также синтетический эфир – диоктилфталат (ДОФ), и поли- α -олефиновое масло марки ПАОМ-4. Концентрацию вводимых присадок изменяли в пределах 0.5–2.0 мас. %.

Антиокислительные свойства присадок исследовали двумя способами. Согласно первому из них, изучали кинетику накопления гидропероксидов при автоокислении n -гексадекана как модели нефтяного смазочного масла. В этом случае в обогреваемый стеклянный реактор с обратным холодильником помещали 20 мл n -гексадекана, содержащего рассчитанное количество присадки, нагревали до $170^\circ C$ и подавали кислород со скоростью потока 12.6 л ч^{-1} . В ходе окисления проводили отбор проб, в которых йодометрическим титрованием определяли содержание гидропероксидов. По второму способу определение термоокислительной стабильности смазочного масла марки И-20А осуществляли на приборе Папок РМ при $180^\circ C$ в течение 6 ч и при этом контролировали такие показатели, как кинематическая вязкость и кислотное число.

Противокоррозионные свойства определяли с помощью универсального измерителя скорости коррозии “Эксперт-004” в среде дистиллированной воды при температуре $80^\circ C$ в течение 1 ч. Исследование защитных свойств по ГОСТ 9054 проводили в камере повышенной влажности $96 \pm 2\%$

Таблица 1. Трибологические свойства синтезированных присадок: диаметр пятна износа $D_{и}$, нагрузка сваривания P_c

Название присадки	Содержание присадки, мас. %	Смазочное масло				
		И-20А		ДОФ		ПАОМ-4
		$D_{и}$, мм	P_c , кгс	$D_{и}$, мм	P_c , кгс	$D_{и}$, мм
ДТК-С ₂	0	0.87	141	0.71	112	0.73
	0.5	0.49	168	0.73	—	0.59
	1.0	0.54	188	0.48	168	—
	2.0	—	—	0.40	—	—
ДТК-С ₆	0	0.87	141	0.71	112	0.73
	0.5	0.38	160	—	—	0.51
	1.0	0.47	178	0.70	160	—
	1.5	0.50	178	0.58	178	—
	2.0	—	—	0.49	150	—
ДТФ-Zn	0	0.87	141	0.71	112	0.73
	0.5	—	—	—	—	0.76
	1.0	0.45	—	—	—	—

и 40°C в трех циклах по 7 ч, а также по стандарту ASTM D943 при выдерживании в масле медных пластин при 120°C в течение 3 ч.

Оценку трибологических, антиокислительных и противокоррозионных свойств проводили сравнением результатов для синтезированных присадок с традиционной полифункциональной присадкой дибутилдитиофосфатом цинка (ДТФ-Zn) при их одинаковом содержании в растворе смазочного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты определения противоизносных и противозадирных свойств в маслах различной природы для синтезированных присадок.

Как следует из данных табл. 1, оба синтезированных соединения (ДТК-С₂, ДТК-С₆) улучшают противоизносные и противозадирные свойства смазочных масел. Введение их уже в количестве 0.5 мас. % от массы масла приводит к снижению диаметра пятна износа в два и более раза.

Дальнейшее повышение концентрации присадки в масле мало влияет, а иногда и несколько ухудшает показатель износа, что часто наблюдается для такого рода зависимостей в углеводородных минеральных маслах. Изучение противоизносной активности традиционной присадки ДТФ-Zn в сопоставимых условиях показало, что ее введение в минеральное масло И-20А приводит к такому же снижению диаметра пятна износа, как в случае с присадкой ДТК-С₆ (0.45 и 0.47 мм соответственно), а введение в синтетическое углеводородное масло ПАОМ-4 не оказывает поло-

жительного противоизносного действия. Введение синтезированных присадок в смазочные масла значимого влияния на противозадирные свойства не оказало.

Антиокислительную активность синтезированных соединений определяли в процессе ингибированного автоокисления *n*-гексадекана по величине индукционного периода до момента появления в реакционной смеси гидропероксида. Как показывают полученные данные, в случае чистого *n*-гексадекана (рис. 1, кривая 1) окисление в жестких условиях приводит к образованию гидропероксидов ROOH, как вторичных продуктов реакции, практически в начальный момент процесса. При введении в масло соединения ДТК-С₆ в количестве 0.02 мас. % (кривая 4) образование гидропероксидов в реакционной смеси не зафиксировано за все время испытания, т.е. более 5 ч. Уменьшение концентрации присадки (кривая 3) привело к появлению гидропероксидов примерно через 100 мин. Использование ДТФ-Zn (кривая 2) в качестве ингибитора окисления незначительно влияло на повышение окислительной стабильности *n*-гексадекана по сравнению с чистым маслом с той лишь разницей, что время достижения максимальной концентрации ROOH достигалось на полчаса позже. В табл. 2 суммированы кинетические параметры по образованию гидропероксидов в ходе ингибированного автоокисления *n*-гексадекана.

Совокупность полученных результатов показывает значительную эффективность синтезированных соединений в сопоставлении с традиционной присадкой ДТФ-Zn. Следует отметить, что в работах [10, 11] антиокислительная активность

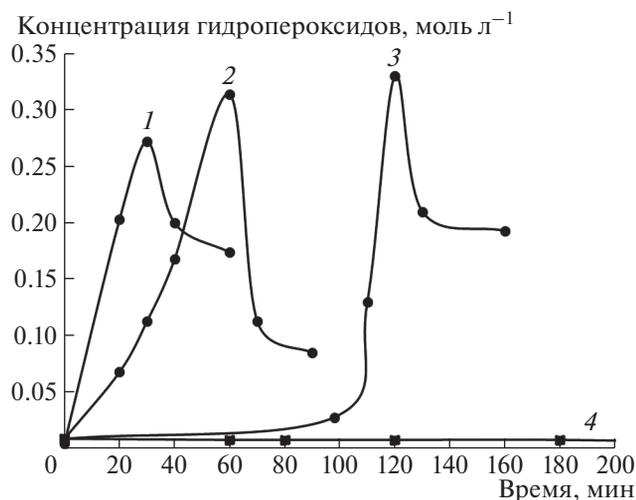


Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидропероксидов в ходе автоокисления *n*-гексадекана при 170°C и скорости подачи кислорода 12.6 л ч⁻¹: *n*-гексадекан без добавок (1); с добавлением 0.02 мас. % ДТФ-Zn (2); с добавлением 0.005 мас. % ДТК-C₆ (3); с добавлением 0.02 мас. % ДТК-C₆ (4).

синтезированных диалкилдитиокарбаминовых производных алкилфенолов показана при определении величины индукционного периода при поглощении кислорода в ходе окисления модельных алкано-нафтеновых углеводородов. Традиционно ингибирующие свойства в окислении у соединений типа пространственно-затрудненных фенолов связывают с их антирадикальной активностью, т.е. с взаимодействием с первичными свободными радикалами (R•) и образованием в системе неактивных (или малоактивных) частиц. Найденная в настоящей работе активность синтезированных соединений в ингибировании образования гидропероксидов свидетельствует об их существенном вкладе в реакцию обрыва цепи окисления. Таким образом, изучаемые присадки проявляют комплексное антиокислительное действие и высокую эффективность на всех стадиях процесса окисления благодаря наличию в молекуле двух функциональных групп.

Результаты по изучению термоокислительной стабильности масла И-20А в аппарате Папок РМ,

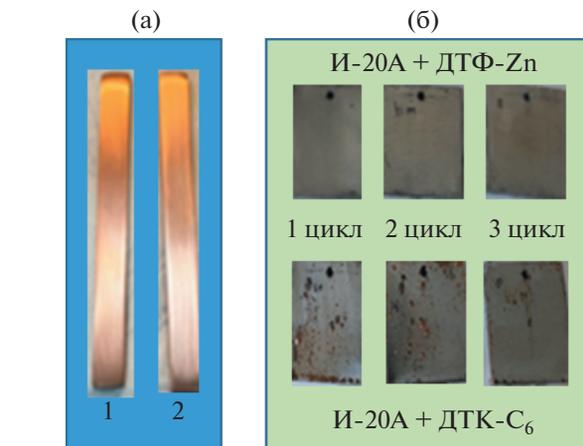


Рис. 2. Исследование противокоррозионных свойств присадок. (а) Вид медных пластин после выдержки в масле И-20А: с присадкой ДТК-C₆ (1), с присадкой ДТФ-Zn (2). (б) Вид стальных пластин после испытания в условиях высокой влажности: с присадкой ДТК-C₆ (нижний ряд); с присадкой ДТФ-Zn (верхний ряд).

содержащего 1 мас. % присадок, представлены в табл. 3.

В результате окисления масла прирост как кинематической вязкости, так и кислотного числа оказался практически сопоставим для испытываемых присадок. Обращает на себя внимание большое (более чем в 20 раз) различие в величине кислотного числа для обеих присадок, измеренного до процесса окисления масла, что может свидетельствовать о появлении соединений кислотного характера уже при растворении присадки ДТФ-Zn в масле.

Исследование противокоррозионных свойств присадок ДТК-C₆ и ДТФ-Zn по стандарту ASTM D943 показало, что медные пластинки, выдержанные в масле И-20А с присадкой в течение 3 ч при 120°C, имеют одинаковый вид. Оценка по шкале эталонов коррозии соответствует типу 1а (незначительное потускнение) в обоих случаях (рис. 2а). Испытание защитных свойств растворов масла И-20А с присадками при нанесе-

Таблица 2. Ингибированное автоокисление *n*-гексадекана при температуре 170°C при скорости подачи кислорода 12.6 л ч⁻¹

Состав композиции	Содержание присадки, мас. %	Время окисления, мин	Содержание гидропероксидов [ROOH] _{max} , моль л ⁻¹	Время, при котором достигается [ROOH] _{max} , мин	Индукционный период, мин
<i>n</i> -Гексадекан	0	60	0.272	30	0
<i>n</i> -Гексадекан +	0.005	160	0.33	120	104
+ ДТК-C ₆	0.02	300	не определено	>300	>300
<i>n</i> -Гексадекан +	0.005	60	0.322	40	5
+ ДТФ-Zn	0.02	90	0.314	60	18

Таблица 3. Термоокислительная стабильность присадок в масле И-20А при содержании присадок 1 мас. %

Присадка	Показатель			
	Вязкость кинематическая при 40°С, мм ² с ⁻¹		Кислотное число, мг КОН/г	
	До окисления	После окисления	До окисления	После окисления
ДТФ-Zn	30.0	31.9	2.0	3.2
ДТК-С ₆	30.3	32.5	0.08	0.17

нии их на стальные пластинки и выдерживании их при 40°С и влажности 96% в течение 3 циклов по 7 ч показано на рис. 2б.

Испытания противокоррозионной активности присадок в таких достаточно жестких условиях показали, что действие обеих присадок сопоставимо в случае использования медных пластинок и несколько хуже для присадки ДТК-С₆ в увлажненной атмосфере.

Третий вариант опытов по исследованию антикоррозийных свойств присадок включал измерение скорости коррозии с использованием универсального прибора “Эксперт-004” в среде дистиллированной воды за 1 ч при 80°С; полученные результаты приведены в табл. 4.

Обе присадки обеспечивают значительное уменьшение скорости коррозии, по сравнению с чистым маслом, при этом соединение ДТК-С₆ несколько уступает цинксодержащей присадке.

Таким образом, в результате работы синтезированы и охарактеризованы новые диалкилдитиопроизводные 2,6-диметилфенола. Показаны полифункциональные свойства этих соединений как присадок к смазочным маслам в процессах трения и износа в режиме граничного трения, как ингибиторов высокотемпературного окисления углеводородов и как протекторов металлических поверхностей от коррозии. Сравнение с традиционной полифункциональной присадкой – диалкилдитиофосфатом цинка – позволило установить, что синтезированные соединения проявляют сопоставимые противоизносные и антикоррозионные свойства, но существенно превышают показатели известной присадки в качестве ингиби-

тора высокотемпературного окисления. С учетом повышенных экологических показателей синтезированных соединений (отсутствие в составе их молекул атомов фосфора и металла) они представляют практический интерес для использования в моторных маслах автомобилей и других видов техники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.т.н. И.Р. Татуру (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина) за исследование противокоррозионных свойств и термоокислительной стабильности присадок.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов у авторов статьи, требующий раскрытия, отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. Пер. с англ. под ред. Данилова А.М. Санкт-Петербург: Профессия, 2013. 927 с. (Rudnick L.R. Lubricant Additives. Chemistry and Applications. Second Edition. London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009).
2. Hörner D. // J. Synth. Lubrication. 2002. V. 18. № 4. P. 327–347. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000180407>
3. Spikes H. // Tribol. Lett. 2004. V. 17. № 3. P. 469–489. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>
4. Inoue K., Kurahashi T., Negishi T., Akiyama T., Arimura K., Tasaka K. // SAE Technical Paper. 1992. P. 920654. <https://doi.org/10.4271/920654>
5. Koltsakis G.C., Stamatelos A.M. // Prog. Energy Combust. Sci. 1997. V. 23. № 1. P. 1–39. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00003-8)
6. Kumar S.V., Rogalo J., Deeba M., Burk P.L., Ferrari V. // SAE Technical Paper. 2003. P. 2003-01-3735. <https://doi.org/10.4271/2003-01-3735>

Таблица 4. Антикоррозионные свойства присадок в масле И-20А, концентрация 1 мас. %

Присадка	Показатель	
	Скорость коррозии (×10 ³), мм/год	Защитный эффект, %
Без присадки	254	0
ДТФ-Zn	56	78
ДТК-С ₆	113	56

7. Franz J., Schmidt J., Schoen C., Harpersheid M., Eckhoff S., Roesch M., Leyrer J. // SAE Technical Paper. 2005. P. 2005-01-1097.
<https://doi.org/10.4271/2005-01-1097> С. 1523–1542.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820110018>
8. Spikes H. // Lubrication Sci. 2008. V. 20. № 2. P. 103–136.
<https://doi.org/10.1002/lis.57>
9. Паренаго О.П., Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Шареева А.А. // Журн. прикл. хим. 2020. Т. 93. № 11.
10. Переслегина Н.С., Кузьмина Г.Н., Маркова Е.И., Санин П.И. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 4. С. 563–570.
11. Переслегина Н.С., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Санин П.И. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 6. С. 813–822.

A NEW MULTIFUNCTIONAL LUBRICANT ADDITIVE BASED ON A SULFUR-CONTAINING DERIVATIVE OF 2,6-DIMETHYLPHENOL

E. G. Bordubanova^a, E. Yu. Oganeseva^a, A. S. Lyadov^{a,#}, and O. P. Parenago^{a,##}

^a*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: lyadov@ips.ac.ru*

^{##}*E-mail: parenago@ips.ac.ru*

New dialkyldithio derivatives of 2,6-dimethylphenol have been synthesized and characterized. For the first time, the polyfunctional properties of these compounds have been studied as additives to lubricating oils in the processes of friction and wear in the boundary friction regime, as inhibitors of high-temperature oxidation of hydrocarbons, and as protectors of metal surfaces. It has been established that already with the content of synthesized additives in lubricating oils in the amount of 0.5 wt. % antiwear properties are improved more than twice. It has been shown that additives exhibit a complex antioxidant effect and high efficiency at all stages of the oxidation process, and even at ultra-low concentrations (0.005 wt. %), their ability to resist oxidation exceeds widely used analogs. New additives are of considerable interest to modern lubrication science, and they can be used in motor oil compositions and other lubricants.

Keywords: 2,6-dialkylphenol derivatives, dithiocarbamic acid derivatives, lubricating oil additives, friction and wear, antioxidant properties, anticorrosion properties