

УДК 678.048.212+665.76

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТА СМАЗОК

© 2019 г. Jian-Qiang Hu¹, *, Shi-Zhao Yang¹, Jian-Jian Zhang¹, **, Li Guo¹, Xin Xu¹

¹Department of Aviation Oil, Air Force Logistics College, Xuzhou, China

*E-mail: hjq555918@sohu.com,

**E-mail: 1490232973@qq.com

Поступила в редакцию 11.08.2017 г.

После доработки 17.11.2017 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

С целью использования в качестве аминного антиоксиданта к смазочным маслам из дифениламина, стирола и формальдегида по реакциям алкилирования и последующей конденсации было синтезировано производное полидифениламина (ПДФА). Подробно обсуждены этапы синтеза, структура ПДФА охарактеризована с помощью нескольких методов анализа. Антиокислительные свойства ПДФА оценены с помощью окислительно-коррозионных испытаний и дифференциальной сканирующей калориметрии. Было установлено, что добавление ПДФА значительно улучшает устойчивость базовых масел к окислению, особенно добавка сложного эфира пентаэритрита (всего 0.5–0.8 мас. %). Термогравиметрический анализ показывает, что антиокислительные свойства ПДФА лучше, чем свойства традиционной добавки – *p*-диоктилфениламина. Синтезированный антиоксидант ПДФА является потенциальной альтернативной добавкой в условиях высоких температур.

Ключевые слова: производное полидифениламина, антиоксидант, базовые масла, окислительная стабильность.

DOI: 10.1134/S0028242119050083

Устойчивость к окислению при воздействии высоких температур является важным свойством смазочных масел. При окислении на смазочные масла оказывают воздействие вода, кислород, соединения серы и каталитически активные металлы, что приводит к образованию ряда химических продуктов, включая кокс, шламы и другие вещества [1, 2]. Эти продукты окисления снижают качество смазки. Очевидно, что это влияет на срок службы и эффективность работы двигателей, поэтому для работы при повышенных температурах и давлениях разрабатывают высокоэффективные смазочные масла [3–6]. Стойкость смазочных масел к высокотемпературному окислению зависит от их качества и эффективности присадок [7, 8]. Поэтому выбор подходящих антиоксидантов важен для улучшения антиокислительной способности смазочных масел при высоких температурах и для продления их срока службы.

В настоящее время для повышения антиокислительной способности смазочных масел применяют различные антиоксиданты. В частности, фенольные антиоксиданты в основном используют в условиях низких температур для улучшения качества универсальных машинных, турбинных, гидравлических и трансформаторных масел. Од-

нако имеются сложности при работе в высокотемпературных и высоконапорных условиях [9, 10]. Аминовые антиоксиданты широко применяются для высокотемпературных смазочных материалов. В основном они подразделяются на четыре типа: *n*-фенилендиамин, соединения кетон/амин, производные дифениламина и нафтиламин [11]. Аминовые антиоксиданты, особенно алкилированные дифениламин и *N*-фенил- α -анилин, широко используются в авиационных смазочных маслах. Однако они проявляют ограниченную эффективность, что определяется их высокой летучестью и низкой способностью к ингибированию углеродных отложений [12, 13]. Таким образом, требуется создать подходящий антиоксидант для улучшения свойств смазочных масел при повышенной температуре.

Макромолекулярные аминовые антиоксиданты привлекают все большее внимание, поскольку они имеют молекулярную массу 1000 или выше и проявляют низкую летучесть и высокую термическую стабильность. Они обладают превосходной антиокислительной способностью и практически не образуют осадка в процессе эксплуатации [14].

Настоящая статья посвящена синтезу производного полидифениламина (ПДФА), полученного его алкилированием стиролом с последующей конденсацией с формальдегидом. Его структура была исследована с помощью различных методов, были оценены его антиокислительные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Базовые масла и присадки. Использовали товарные реагенты: минеральное базовое масло 500 SN, синтетическое базовое масло, сложный эфир пентаэритрита (ЭПЭ) и диоктилдифениламин (ДОДФА). Антиоксидант ПДФА был синтезирован в соответствии со схемой 1:

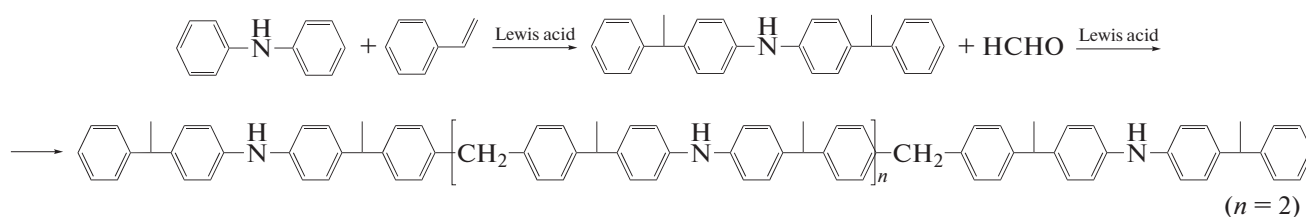


Схема 1. Синтез ПДФА.

Массу и соотношение реагентов оптимизировали путем создания статистических матриц. На первой стадии дифениламин (16.9 г, 0.1 моль) помещали в круглодонную колбу и нагревали до получения расплава. Добавляли активированную глину, обработанную щелочью. Смесь быстро нагревали до 220°C. Затем к содержимому по каплям добавляли стирол (43.2 г, 0.41 моль) в течение 2 ч, реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2 ч при 220°C. Промежуточные продукты получали после горячей фильтрации (выход 80.1%). На второй стадии толуол (200 мл), гидроксид калия (14 г, 0.25 моль) и промежуточные продукты (37.7 г, 0.10 моль) помещали в трехгорлую колбу объемом 500 мл и при перемешивании нагревали до 70°C. Затем добавляли формальдегид (2.25 г, 0.075 моль), смесь 1.5 ч выдерживали при той же температуре при перемешивании. После завершения реакции полученную смесь промывали водой, перегоняли и сушили над безводным сульфатом натрия. В результате был получен коричневый вязкий продукт ПДФА (выход 98.4%), свойства которого приведены в табл. 1.

Характеристика ПДФА. Для подтверждения структуры ПДФА использовали ИК-Фурье-спектроскопию (прибор PerkinElmer Fourier Transform Spectrum BX), ¹НЯМР-спектроскопию (прибор FX-90Q), масс-спектрометрию (MALDI-TOF) и

элементный анализ (прибор JB-750). Синтезированный ПДФА был выделен хроматографическими методами.

В ИК-спектре полученного продукта наблюдали полосу поглощения при 3400 см⁻¹, характеризующую валентные колебания N–H-связей. При 1513 см⁻¹ была обнаружена полоса поглощения деформационных колебаний связей C–N, что подтвердило образование амидогена в ароматическом вторичном амине. Полосы поглощения асимметричного и симметричного валентных колебаний C–H-связей наблюдали при 2965 и 2902 см⁻¹, соответственно. Эти результаты указывают на наличие в продукте метильных групп. Такие же полосы поглощения наблюдали при 2929 и 2872 см⁻¹, они характеризовали C–H-связи метиленовых групп. Кроме того, в спектре наблюдали интенсивную полосу в области 3000–3100 см⁻¹, полосу, включающую полосы поглощения при 1597, 1513 и 1450 см⁻¹, и характерную полосу для бензольного кольца. Полоса поглощения при 826 см⁻¹ отвечала C–C-связям 1,4-замещенного бензола. В интервале 1650–2000 см⁻¹ наблюдали картину, типичную для замещенного бензола. Анализ ИК-спектров выявил присутствие в молекулах метильных, метиленовых и замещенных бензольных групп, заместителями в которых были, вероятно, алкил- и аминокгруппы, которые имели очевидное совпадение со спектрами известных соединений.

В ¹H ЯМР-спектре имеются пики при 6.82–7.57 ppm, что указывает на наличие бензольного кольца. Пики при 4.20–4.24 ppm соответствуют атомам водорода в аминокгруппе, а пики при 4.30–4.38 ppm – метиленовым группам между синглетно-связанным бензолом. Протоны метильных групп наблюдали при 0.88 ppm рядом с алкильными группами. Т.е. были обнаружены все протоны, принадлежащие аминокбензолу, бензилу и бензолу. Кроме того, согласно спек-

Таблица 1. Свойства ПДФА

Показатель	Значение
Физическое состояние	Коричневая жидкость
Содержание азота	4.1%
Кинематическая вязкость при 40°C	650 мм ² /с
Плотность при 20°C	1.09 г/см ³
Температура вспышки (начальная)	230°C

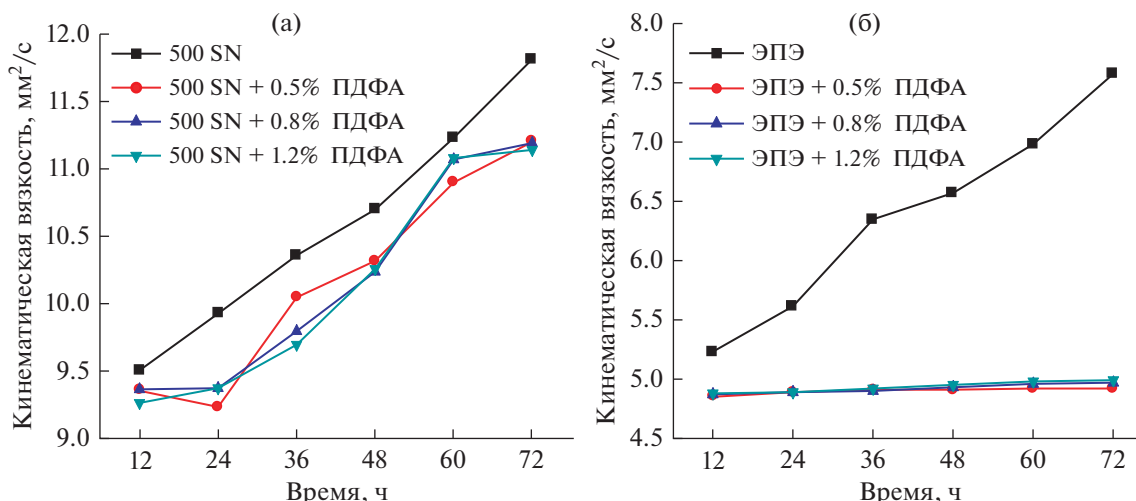


Рис. 1. Влияние разных количеств антиоксиданта на изменение кинематической вязкости базовых масел 500 SN (а) и ЭПЭ (б) при 175°С.

тру, отношение водорода в бензольных группах к водороду в метильных и метиленовых группах составляло примерно 9 : 4. Дополнительная информация была получена при изучении образца методом ¹³С ЯМР-спектроскопии. Присутствующие в спектре пики при 117.1–147.1 ppm указывают на наличие бензольного углерода. Пики при 22.0–22.5 ppm и около 39.8–44.8 ppm предполагают наличие углерода метильных и метиленовых групп, соответственно.

Согласно данным элементного анализа, доля элементов в образце составила (мас. %): С – 87.58 (87.26); Н – 7.16 (7.24) и N – 4.09 (4.16). Кроме того, данные масс-спектрометрии показали, что средняя молекулярная масса образца была равна ~1516.

Окислительно-коррозионные испытания. Окислительное разложение смазочных материалов обычно приводит к изменениям химического состава масел и, кроме того, влияет на их физические и химические свойства. Устойчивость к термическому окислению эфира пентаэритрита и базового масла 500 SN с добавкой ПДФА оценивали по кинематической вязкости (по ASTM D445-06) и общему кислотному числу (по ASTM D664-06) после испытаний на окисление-коррозию. Каждый эксперимент повторяли три раза. Испытания на окисление-коррозию проводили при 175°С в соответствии с Федеральным стандартом испытаний 791b, метод 5307. Сухой воздух со скоростью 167 мл/мин пропускали через 250 мл смазочного масла в присутствии шести металлов (Cu, Fe, Al, Ag, Mg и Ti). Было установлено, что окисление приводило к увеличению кинематической вязкости и общего кислотного числа (ОКЧ) масла.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) использовали для оценки антиокислительных свойств присадок к базовым маслам, взя-

тых в различных соотношениях. Испытания проводили в соответствии с ASTM E 2009-2008 (прибор PerkinElmer 8). Образец весом 2.0 мг помещали в открытый алюминиевый тигель, обдуваемый потоком кислорода (60 мл/мин). Температуру повышали с 50 до 300°С со скоростью 10°С/мин. Определяли начальную температуру окисления (НТО), которая характеризовала окислительную стабильность образцов. Чем выше температура, тем лучше термостойкость.

Термогравиметрический анализ (ТГА) использовали для оценки устойчивости антиоксидантов к окислению в соответствии с ASTM D 6375-2009 (прибор NETZSCH STA 449C). Небольшое количество антиоксиданта (2.0 мг) помещали в держатель прибора и нагревали на воздухе от 0 (начальная температура) до 400°С со скоростью 10°С/мин. Определяли потерю веса. Базовые масла смешивали с антиоксидантами следующим образом. Присадки в количестве 0.5, 0.8 и 1.2 мас. % добавляли к маслам при комнатной температуре. После этого смесь механически перемешивали при 60°С в течение 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительно-коррозионные испытания. Антиоксидант ПДФА добавляли к базовому маслу 500 SN и эфиру пентаэритрита (ЭПЭ) в разных пропорциях. Полученную смесь подвергали окислительно-коррозионным испытаниям при 175°С. Изменения в кинематической вязкости показаны на рис. 1, а изменения общего кислотного числа – на рис. 2.

На рис. 1а видно, что кинематическая вязкость “чистого” базового масла 500 SN возрастает с увеличением длительности окисления, что соответствует нормам окисления масла. Следует отметить, что через 36 ч наблюдали резкое увеличение

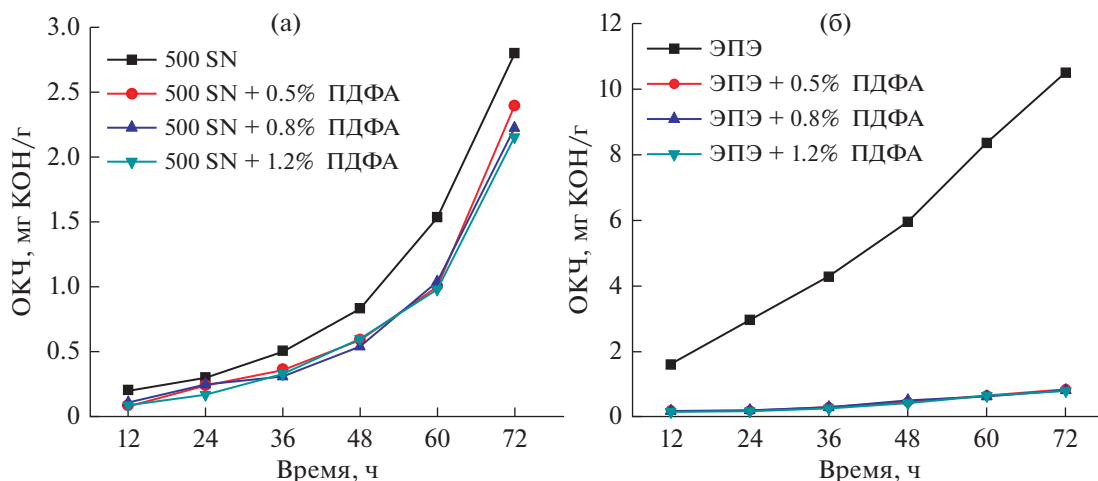


Рис. 2. Влияние разных количеств антиоксиданта на изменение ОКЧ базовых масел 500 SN (а) и ЭПЭ (б) при 175°C.

этого показателя. При добавлении к базовому маслу 500 SN антиокислителя вязкость уменьшалась в меньшей степени, т.е. смеси масла с антиоксидантами являются более термостабильными. При увеличении длительности окисления с 12 до 72 ч кинематическая вязкость базового масла 500 SN возрастала с 9.51 до 11.81 мм²/с (увеличение составило 2.3 мм²/с). Увеличение кинематической вязкости в других образцах при увеличении количества антиоксиданта ПДФА составило 1.84, 1.82 и 1.87 мм²/с.

На рис. 2(а) показано, что тенденции изменения ОКЧ масел такие же, как тенденции изменения кинематической вязкости. Добавление антиоксиданта ПДФА может улучшить общее кислотное число базового масла 500 SN. Через 36 ч скорость нарастания этого показателя быстро меняется, что связано со снижением кинематической вязкости. Таким образом, ОКЧ масла 500 SN может быть уменьшено путем добавления ПДФА. Однако повышение концентрации ПДФА выше 0.5 мас. % не улучшает термостабильность, следовательно, эту концентрацию можно считать оптимальной для эффективного улучшения кинематической вязкости и общего кислотного числа базового масла 500 SN.

На рис. 1б видно, что кинематическая вязкость эфира пентаэритрита (ЭПЭ) также может быть значительно улучшена с помощью добавления к нему антиоксиданта ПДФА. Показатель кинематической вязкости увеличивался с 5.24 до 7.57 мм²/с (на 44.5%) при увеличении длительности с 12 до 72 ч, соответственно. В тех же условиях кинематическая вязкость увеличивалась с 4.86 до 4.93 мм²/с со скоростью 1.4%, если к базовому маслу ЭПЭ добавляли 0.5 мас. % антиоксиданта ПДФА. Аналогично, на рис. 2б видно, что ОКЧ базового масла ЭПЭ значительно увеличивается с 1.62 до 10.52 мг КОН/г через 12 и 72 ч, соответственно. Однако общее кислотное число ЭПЭ, со-

державшего различное количество антиоксиданта ПДФА, практически не меняется при различных временах окисления, а ОКЧ во всех случаях возрастает от 0.18 мг КОН/г при 12 ч до 0.85 мг КОН/г при 72 ч. Эти результаты показывают, что ПДФА проявляет лучшую антиоксидантную эффективность в случае ЭПЭ.

Анализ данных ДСК. Чтобы понять влияние антиоксидантов на свойства 500 SN, следует рассмотреть процесс окисления базовых масел. Учитывая, что их окисление, а также разрушение и образование химических связей являются экзотермическими процессами, для оценки термостабильности базового масла 500 SN с различными концентрациями антиоксиданта ПДФА использовали метод ДСК. Результаты приведены на рис. 3а. Начальная температура окисления (НТО), полученная на основе данных ДСК, используется как оценка окислительной стабильности масел: высокая НТО указывает на хорошую окислительную стабильность. Кривая ДСК четко указывает на термическое окислительное разложение базового масла 500 SN, без антиоксидантов его устойчивость к окислению довольно низкая (НТО = 196.6°C). НТО возрастает с увеличением содержания антиоксиданта, поскольку антиоксидант значительно влияет на термоокислительное разложение. Результаты показывают, что базовое масло SN500, содержащее 0.8% ПДФА, обладает исключительной стойкостью к окислению. Таким образом, термическая стабильность типичных минеральных базовых масел может быть улучшена добавлением антиоксиданта ПДФА.

На рис. 3б видно, что начальная температура окисления ЭПЭ без антиоксиданта составляет всего 207.7°C. Когда в базовое масло ЭПЭ добавляли 0.5 мас. % антиоксиданта ПДФА, НТО возрастала до 254.1°C (на 22.3%), т.е. наблюдали довольно хорошее улучшение этого показателя. Однако при увеличении доли добавки до 0.8 мас. %

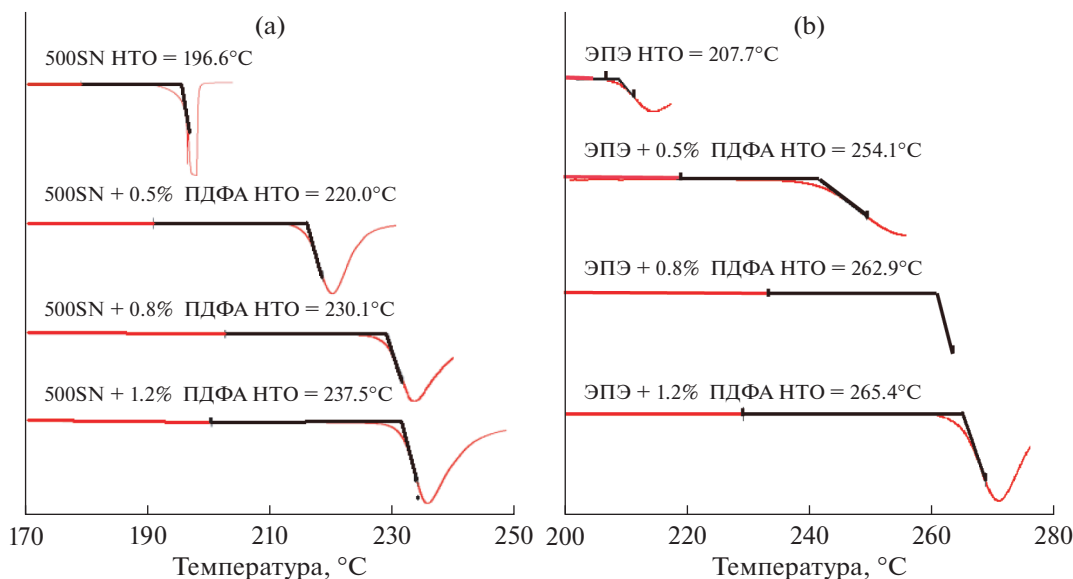


Рис. 3. Начальная температура окисления (НТО) базовых масел 500 SN (а) и ЭПЭ (б), содержащих разное количество ПДФА.

НТО возростала всего на 8.8°C (или на 0.3%), т.е. это увеличение не привело к значительному улучшению результатов. Когда в базовое масло ЭПЭ добавляли 1.2 мас. % антиоксиданта ПДФА, НТО составляла 265.4°C, т.е. термостабильность масла улучшилась не намного. Следовательно, антиоксидант ПДФА является очень эффективным в увеличении НТО базовых масел. Однако увеличение количества антиоксиданта, добавляемого в масла, не обязательно приводит к хорошей термостабильности. Таким образом, можно сделать вывод, что термостабильность базовых масел может быть значительно улучшена введением антиоксиданта ПДФА. Наилучшие результаты получаются при добавлении 0.5–0.8 мас. % антиоксиданта, что указывает на то, что ПДФА оказывает лучшее влияние на масла на основе сложных эфиров, чем на минеральные масла.

Анализ данных ТГА. ТГА используется для сравнения свойств антиоксидантов для базовых масел: нового ПДФА и коммерческого ДОДФА. Кривые ТГА антиоксидантов показаны на рис. 4, на котором ясно видно, что добавление ПДФА в концентрации 0.5 мас. % не приводит к потере веса до 225°C. Добавление ДОДФА в той же концентрации приводит к более низкой температуре начала разложения масла (190°C). Кроме того, при применении нового антиоксиданта ПДФА для полного разложения масла требуется температура около 400°C, что указывает на его высокую термостабильность. При применении ДОДФА температура разложения масла составляет 310°C, что примерно на 90°C ниже, чем для ПДФА.

Антиокислительный механизм ПДФА. Известно, что ариламинозные антиоксиданты действуют как поставщики радикалов, используя атомы

водорода для взаимодействия с алкокси- и алкилпероксирадикалами и обрывая тем самым самый радикальный цепной механизм процесса автоокисления [15, 16]. Обычно ариламинозные антиоксиданты, особенно ПДФА, проявляют превосходные антиоксидантные свойства при повышенных температурах, которые можно объяснить двумя причинами. Во-первых, летучесть ПДФА значительно ниже, чем у других аминных антиоксидантов из-за его высокой молекулярной массы. Таким образом, он проявляет отличную термическую стабильность. Во-вторых, структура ПДФА представляет собой длинную цепь с ароматическим кольцом. Эта структура обеспечивает более

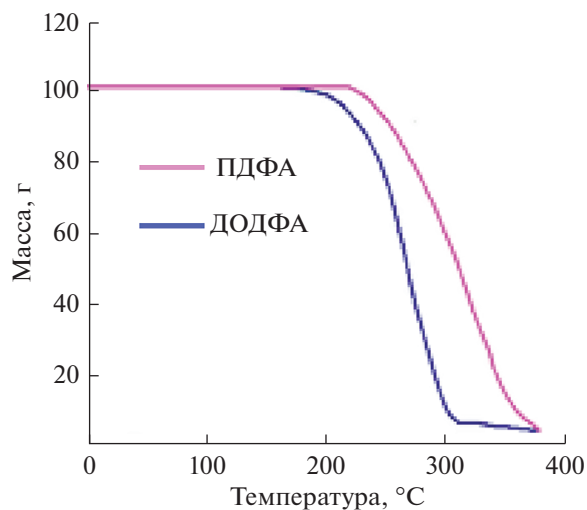
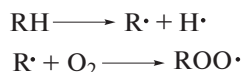


Рис. 4. Кривые ТГА для базовых масел с добавлением 5 мас. % ПДФА или ДОДФА.

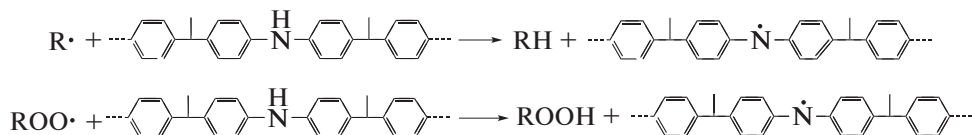
стабильные резонансные промежуточные соединения и содержит больше атомов водорода для взаимодействия с алкокси- и алкилпероксирадикалами по сравнению с другими традиционными

аминными антиоксидантами. Как показано на схеме 2, антиоксидант ПДФА участвует в трех стадиях химических реакций, чтобы ингибировать окисление базовых масел:

Стадия 1. Образование алкильных и пероксильных радикалов:



Стадия 2. Элиминирование водорода и механизм обрыва цепи:



Стадия 3. Регенерация ПДФА:

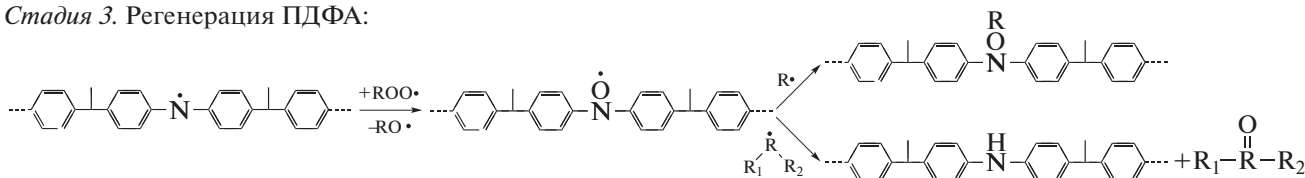


Схема 2. Антиокислительный механизм ПДФА.

Таким образом, был успешно синтезирован новый антиоксидант – производное полидифениламина (ПДФА). Было установлено, что он проявляет превосходные антиоксидантные свойства для базовых масел, особенно для эфирного масла. Окислительная стабильность эфира пентаэритрита возрастала при использовании разных концентраций антиоксиданта, особенно при 0.5–0.8 мас. %. Кроме того, методом ТГА установлено, что новая добавка ПДФА работает лучше, чем традиционный – антиоксидант эфир пентаэритрита. В определенной степени синтезированная добавка ПДФА является перспективным высокотемпературным антиоксидантом для смазочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (грант 51575525) и Фонда естествознания провинции Цзянсу (грант ВК20151137 и ВК20161188). Проект также был поддержан Научным фондом трибологии Государственной ключевой лаборатории трибологии (грант SKLTKF14B10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volli V., Purkait M.K. // Fuel. 2014. V. 117. P. 1010.
2. Adamczewska J.Z., Love C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 80. P. 753.
3. Chao M., Liu W.M., Wang X.B. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. P. 925.
4. Maia F.J.N., Ribeiro V.G., Clemente C.S., Lomonaco D., Vasconcelos P.H.M., Mazzetto S.E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 109. P. 1013.
5. Hu J.Q., Wei X.Y., Dai G.L., Liu C.C., Fu Y., Zong Z.M., Yao J.B. // Tribol Int. 2007. V. 50. P. 205.
6. Amal M.N., Nehal S.A., Hamdy S.A., Ahmed P.E. // Tribol. Int. 2016. V. 93. P. 297.
7. Duangkaewmanee S., Petsom A. // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 266.
8. Wu Y.X., Liu W.M., Zhang M., Wang X.B. // Thermochim. Acta. 2013. V. 569. P. 112.
9. Wu Y.X., Liu W.M., Zhang M., Wang X.B. // Tribol. Int. 2013. V. 64. P. 16.
10. Santos N.A., Cordeiro A.M.T.M., Damasceno S.S., Aguiar R.T., Rosenhaim R., Filho J.R.C., Santos I.M.G., Maia A.S., Souza A.G. // Fuel. 2012. V. 97. P. 638.
11. Zhao Y., Yan N., Feng M.W. // Thermochim. Acta. 2013. V. 55. P. 46.
12. Miranda M.I.G., Bica C.I.D., Nachtigall S.M.B., Rehman N., Rosa S.M.L. // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 65.
13. Ramoun M., Pranesh B.A. // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 178.
14. Miao C.Q., Zhang L., Zheng K., Cui Y.C., Zhang S.M., Yu L.G., Zhang P.Y. // Tribol. Int. 2015. V. 88. P. 95.
15. Zhao G.Q., Zhao Q., Wang X.B., Liu W.M. // Ind. Lubr. Tribol. 2014. V. 66. P. 353.
16. Jain M.R., Sawant R., Paulmer R.D.A., Ganguli D., Vasudev G. // Thermochim. Acta. 2005. V. 435. P. 172.