

УДК 547.8

ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ И ПРОТИВОЗАДИРНЫЕ СВОЙСТВА N-ЗАМЕЩЕННЫХ ДИТИАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЛАХ

© 2016 г. Г. Р. Хабибуллина^{1,*}, В. Р. Ахметова¹, Е. С. Федотова¹, В. Р. Нигматуллин^{2,**},
Р. Г. Нигматуллин², А. Г. Ибрагимов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

²ООО “Химмотолог”, Уфа

*E-mail: khabibguzel@gmail.com

**E-mail: support@himmotolog.ru

Поступила в редакцию 29.02.2016 г.

Изучены противоизносные и противозадирные свойства *N*-замещенных 1,3,5-дитиазинана и 1,5,3-дитиазепанов, полученных циклотиметилированием аминов (моноэтаноламин, пропиламин) с формальдегидом и SH-кислотами (H₂S, 1,2-этандитиол), в минеральных маслах при введении их в количестве 3 мас. %.

Ключевые слова: присадки к смазочным маслам, противоизносные противозадирные свойства, дитиазациклоалканы.

DOI: 10.7868/S0028242116060083

Органические соединения, содержащие атомы серы, являются высокоэффективными присадками к смазочным маслам [1]. Присадки этого типа проявляют антиокислительные [2], противоизносные и противозадирные [3, 4], антимикробные [5], а также биоцидные [6] свойства. Соединения, молекулы которых содержат одновременно атомы серы и азота, например, S-производные триазина [7], меркаптодиазазолы [3] дополнительно обладают свойствами антиокислителя и ингибитора коррозии. Известен синтез линейных 1,3-аминосульфидов – *N,N*-бис-(алкилтиометил)-*N*-алкил(бензил)аминов трехкомпонентной конденсацией аминов с формальдегидом и тиолами [8], которые показали высокие противоизносные и противозадирные свойства к смазочным маслам. Тиолы и дитиолы благодаря своей высокой реакционной способности широко используются в качестве исходных веществ для синтеза новых соединений, перспективных в качестве присадок к маслам [9].

Цель настоящей работы – исследование *N*-замещенных циклических 1,3-аминосульфидов – дитиазациклоалканов в качестве противоизносных и противозадирных присадок к смазочным маслам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дитиазациклоалканов, в частности, 1,3,5-дитиазинана и дитиазепанов [10–12] осуществляли циклотиметилированием пропили или моноэтаноламина с помощью формальдегида и H₂S или формальдегида и 1,2-этандитиола. Выбор моноэтаноламина объясняется тем, что молекулы антиокислительных и полифункциональных присадок к смазочным маслам часто содержат функциональные, в том числе гидроксильные группы [7, 13, 14].

Синтез маслообразного 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)-этанола (**2a**) был осуществлен в соответствии с ранее разработанным нами методом циклотиметилирования аминов с формальдегидом и сероводородом при мольном соотношении исходных реагентов R–NH₂ : CH₂O : H₂S, равном 1 : 3 : 2 при комнатной температуре (~20°C) [10]. В отличие от соединения **2a** другие алифатические и ароматические производные 1,3,5-дитиазинана [15, 16] не удалось исследовать в качестве присадок к маслам ввиду их кристалличности и плохой растворимости в маслах.

2-(1,3,5-Дитиазинан-5-ил)-этанол (**2a**) получали согласно методике, описанной в ра-

боте [10]. Чистоту соединения **2a** контролировали с помощью ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии. Значения химических сдвигов δ

(м.д.) и мультиплетность спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **2a** идентичны описанным в работе [10].

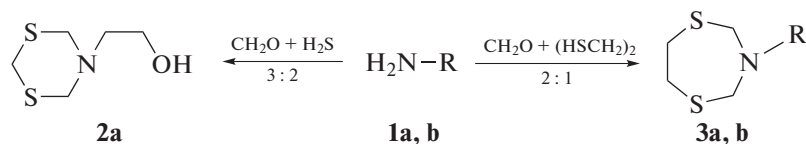


Схема. Синтез *N*-замещенных дитиазациклоалканов.

С целью расширения ассортимента присадок к смазочным маслам и области приложения реакции циклотиметилирования аминов с формальдегидом и дитиолами мы осуществили синтез как 2-(1,5,3-дитиазепан-3-ил)-этанола (**3a**) [11], так и ранее неопisanного 3-пропил-1,5,3-дитиазепана (**3b**) (схема) трехкомпонентной конденсацией аминов с формальдегидом и 1,2-этандитиолом при соотношении исходных реагентов 1 : 2 : 1 при 20°C [11, 12]. Спектральные характеристики (ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрия) соединения **3a** идентичны описанным в работе [11, 12].

2-(1,5,3-Дитиазепан-3-ил)-этанол (3a) получен согласно методике, описанной в работе [11]. Спектральные характеристики (ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрия) соединения **3a** идентичны описанным в работе [11, 12].

3-Пропил-1,5,3-дитиазепан (3b). Смесь 1,2-этандитиола 0.8 мл (10 ммоль) и водного раствора формалина (37%, 1.5 мл, 20 ммоль) перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем добавляли по каплям пропиламин 0.8 мл (10 ммоль), метанол (0.1 мл) и хлороформ (5 мл) и перемешивали в течение 3–4 ч при комнатной температуре. Полученную смесь экстрагировали хлороформом, сушили над MgSO_4 и упаривали на ротаторном испарителе. Прозрачное масло, выход 1.6 г (90%). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 634 (C–S), 1271 (C–N), 1426 (CH_2S), 2930 (CH_2). Спектр ЯМР ^1H (400.13, м.д.): 0.84 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, CH_3), 1.37–1.42 (м, 2H, CH_2CH_3), 2.55 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H, NCH_2CH_2), 2.96 (с, 4H, SCH_2CH_2), 4.09 (с, 4H, NCH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C (100.62, м.д.): 11.8 (CH_3), 20.2 (CH_2CH_3), 35.9 (SCH_2CH_2), 52.9 (NCH_2CH_2), 59.4 (NCH_2S). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 177 (44) $[\text{M}]^+$, 84 (100) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}]^+$, 42 (76) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}]^+$. Найдено, %: C 47.54, H 8.46, N 8.01, S 36.72, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NS}_2$. Вычислено, %: C 47.41, H 8.53, N 7.90, S 36.16.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 с рабочими частотами 400.13 и 100.62 МГц соответственно, растворитель CDCl_3 . ИК-спектры снимали на спектрофотометре Bruker Vertex 70 V в тонком слое. Анализ методом ГХ-МС проводили на хроматографе Shimadzu GC 2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) (капиллярная колонка Supelco 5ms 60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель – гелий; температурная программа: подъем от 40°C до 150°C со скоростью 10°C/мин, температура инжектора 260°C, интерфейса 260°C, ионного источника 200°C). Элементный CHN-анализ выполняли на элементном CHN-OS анализаторе CarloErba-1106, содержание серы определяли по методу Шенигера [17].

Трибологические свойства соединений **2a**, **3a**, **b** изучали в виде 3 мас. %-ных растворов в трансмиссионном SAE-80W90 С или индустриальном И-20А масле в соответствии с их растворимостью [**2a** – в базовой основе трансмиссионного масла SAE-80W90 (табл. 1) и **3a**, **b** – в индустриальном масле И-20А (табл. 2)]. Соединения **2a**, **3a**, **b** были испытаны в качестве присадок в сравнении с присадкой Англамол-99N фирмы Лубризол на противозадирные свойства для редукторных и трансмиссионных масел на четырехшариковой машине трения (ЧМТ-1) по ГОСТ 9490-75 с применением шаров из стали ШХ-15 с диаметром 12.7 мм, относительная скорость скольжения поверхностей трения 0.54 м/с, скорость вращения 1420 об/мин и на противоизносные свойства на демонстраторе трения (ДТ), работающего по схеме “обойма-ролик” [18]. Оценочными показателями служили нагрузка сваривания (P_C), характеризующая предельную работоспособность смазочного материала в условиях испытания, критическая нагрузка (P_K), индекс задира (I_z) и диаметр пятна износа ($D_{и}$), определяющие способность смазочного

Таблица 1. Влияние 2-(1,3,5-дигидро-2-метил-4-тиазолил)-этанол-а **2a** на характеристики базовой основы трансмиссионного масла SAE-80W90

	Масло с присадкой, мас. %	Показатели на ЧМТ-1			
		P _C , кгс	P _K , кгс	I _з	D _и , мм
1	Базовая основа масла SAE-80W90 без присадки (Контроль)	140	75	28	1.0
2	Базовая основа масла SAE-80W90 с 2a (3%)	335	100	55.4	0.7
3	Базовая основа масла SAE-80W90 с присадкой Англамол-99N (3%) (Контроль)	369	110	57.2	0.6
4	Трансмиссионное масло SAE-80W90 с присадкой Англамол-99N (6%) (Контроль)	400	126	58	0.6
5	Требования ТУ 38.301.04-13-96	350	89	50	0.8

Таблица 2. Влияние 2-(1,5,3-дигидро-2-метил-4-тиазолил)-этанол-а (**3a**) и 3-пропил-1,5,3-дигидро-2-метил-4-тиазолила (**3b**) на характеристики масла И-20А

	Масло с присадкой (% вес.)	Показатели на ЧМТ-1			
		P _C , кгс	P _K , кгс	I _з	D _и , мм
1	Масло И-20А без присадки (Контроль)	135	75	22	1.1
2	Масло И-20А с 3a (3%)	260	67	42	0.8
3	Масло И-20А с 3b (3%)	350	89	55	0.78
4	Масло И-20А с присадкой Англамол-99N (3%) (Контроль)	335	94	52	0.6

материала предотвращать возникновение задирающихся поверхностей и противоизносные свойства. Результаты испытаний образцов масел приведены в табл. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из табл. 1 видно, что соединение **2a** уступает известной присадке Англамол-99N в базовой основе масла SAE-80W90 (п. 3) и в трансмиссионном масле SAE-80W90 (п. 4). Необходимо учесть, что в трансмиссионном масле SAE-80W90 содержится 6 мас. % присадки Англамол-99N. Увеличение содержания синтезированной присадки **2a** затруднительно из-за ограниченной растворимости в маслах.

Испытания *N*-замещенных 1,5,3-дигидро-2-метил-4-тиазолилов (**3a**) и (**3b**) проводили в индустриальном масле И-20А, т.к. вязкость основы трансмиссионного масла получаемая смешением индустриальных масел несущественно влияет на трибологические свойства масла. Результаты приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что 3-пропил-1,5,3-дигидро-2-метил-4-тиазолил (**3b**) обладает хорошими противозадирными и противоизносными свойствами. При 3 мас. %-ном содержании **3b** в масле И-20А нагрузка сваривания составила 350 кгс, индекс задира 55 и превосходит по эф-

фективности действия эталон сравнения присадку Англамол-99N (табл. 2, п. 4), однако уступает описанному в литературе [8] *N,N*-бис-(бензилтиометил)-*N*-бензиламину, для которого нагрузка сваривания составила 407 кгс, индекс задира 80 и диаметр износа 0.45 мм при 3%-ном содержании его в масле ТБ-20.

Синтезированные соединения **2a** и **3a, b** (3 мас. %-ном содержании) были испытаны на демонстраторе трения (ДТ), работающего по схеме “обойма-ролик” [18]. Площадь пятна износа в узле трения “обойма-ролик” (время испытания 20 мин) с присадкой на основе соединения **3a** в индустриальном масле И-20А составила 3.71 мм² при нагрузке 2.0 кгс (табл. 3). В этих условиях в присутствии соединения **2a** площадь износа составила 3.1 мм², а соединения **3b** – 3.2 мм² превысив противоизносный эффект известной присадки Англамол-99N. При использовании масла И-20А без присадки при нагрузке 2.0 кгс происходит заклинивание узла трения.

Очевидно, основным носителем противозадирных и противоизносных свойств в молекулах соединений **2a** и **3a, b** являются атомы серы и азота, которые вследствие процессов физической и химической сорбции с трущейся металлической поверхностью, образуют защитный адсорбционный слой, уменьшая шероховатость металлической поверхности и, как следствие, снижаются сила тре-

Таблица 3. Влияние циклических аминосульфидов **2a** и **3a, b** на противоизносные свойства масла И-20А и базовой основы масла SAE-80W90

Масло с присадкой, мас. %	Нагрузка, кгс			
	0.5	1.0	1.5	2.0
	площадь пятна износа ($S_{и}$) ролика образцов, мм ²			
Масло И-20А, без присадки	3.2	4.2	4.97	Заклинивание
Масло И-20А с 3a (3%)	1.85	2.25	3.24	3.71
Масло И-20А с 3b (3%)	1.3	1.4	2.1	3.2
Базовая основа масла SAE-80W90 с 2a (3%)	1.2	1.5	2.6	3.1
Базовая основа масла SAE-80W90 с присадкой Англамол-99N (3%) (Контроль)	1.0	1.3	2.3	3.4

ния, заклинивание и износ [19]. Среди исследованных *N*-замещенных дитиазациклоалканов наибольшую эффективность проявил не описанный ранее в литературе 3-пропил-1,5,3-дитиазепан **3b**. Вероятно, *N*-пропильный заместитель в дитиазациклоалкане имеет большее сродство к минеральным маслам, чем *N*-гидроксиэтильный заместитель, обеспечивая смазывающую способность.

Таким образом показано, что исследуемые *N*-замещенные дитиазациклоалканы в количестве 3 мас. % в составе минерального масла проявляют трибологические свойства. Противозадирное и противоизносное действие в наибольшей степени проявляется при использовании 3-пропил-1,5,3-дитиазепана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №14-03-00240-а, №14-03-97023-р_Поволжье_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балтенас Р., Сафонов А.С., Ушаков А.И., Шергалис В. Моторные масла. М.-С.-Петербург: Альфа-Лаб, 2000. 146 с.
2. Ahmed N.S., Nassar A.M. Lubricating Oil Additives, Tribology // Lubricants and Lubrication. Ed. Chang-Hung Kuo. 2011. P. 255.
3. Farnig L.O. // Lubricant Additives: Chemistry and Applications. Ed. Leslie R. Rudnick. 2nd ed. Taylor&Francis Group-USA. 2009. P. 213.
4. Павелко Г.Ф., Шевченко С.Е., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 129 [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 2. P. 129].
5. Мамедбеили Э.Г., Джафаров И.А., Кочетков К.А., Кязимова Т.Г., Гасанов Х.И., Мамедова И.М. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 477 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 469].
6. Хафизова С.Р., Ахметова В.Р., Надьргулова Г.Р., Рузаков И.В., Кунакова Р.В., Джемилев У.М. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 5. С. 374 [Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 5. P. 345].
7. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 358 с.
8. Мовсумадзе М.М., Гасанова Е.Т., Биалов С.Б., Эйвазова И.М., Агаева М.А. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 398. // <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=559528>.
9. Огурицов В.А., Ракитин О.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 7. С. 638 [Russ. Chem Rev. 2012. V. 81. № 7. P. 638].
10. Ахметова В.Р., Надьргулова Г.Р., Тюмкина Т.В., Старикова З.А., Антипин М.Ю., Кунакова Р.В., Джемилев У.М. // Журн. орган. химии. 2007. Т. 43. С. 919 [Russ. J. Org. Chem. 2007. V. 43. № 6. P. 918.]
11. Ахметова В.Р., Хабибуллина Г.Р., Галимзянова Н.Ф., Ибрагимов А.Г. // Журн. Прикл. Химии. 2014. Т. 87. № 3. С. 328 [Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 3. P. 294].
12. Khabibullina G.R., Akhmetova V.R., Abdullin M.F., Tyumkina T.V., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhe-milev U.M. // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 3502.
13. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Ибрагимов А.Г., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 6. С. 468 [Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. № 6. P. 428].
14. Ахмедов А.И., Гамидова Д.Ш., Исакова Э.У., Гасанова Е.И. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 9. С. 1378 [Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 9. P. 1364].
15. Хафизова С.Р., Ахметова В.Р., Коржова Л.Ф., Хакимова Т.В., Надьргулова Г.Р., Кунакова Р.В., Круглов Э.А., Джемилев У.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 2. С. 432 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. № 2. P. 423].
16. Хафизова С.Р., Ахметова В.Р., Кунакова Р.В., Джемилев У.М. // Изв. АН. Сер. Хим. 2003. Т. 8. С. 1722 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2003. V. 52. № 8. P. 1817].
17. Schöniger W. // Mikrochim Acta. 1956. V. 5–6. P. 869.
18. Шолом В.Ю., Казаков А.М., Тюленев Д.Г. // Приводная техника. 2004. № 1. С. 5.
19. Заславский Ю.С., Заславский Р.Н. Механизм действия противоизносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978. с. 224.