

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИСАДОК СУКЦИНИМИДНОГО ТИПА

*Е.И. МАЙОРОВА<sup>1</sup>, д-р хим. наук В.Н. БАКУНИН<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>(Полоцкий государственный университет имени Ефросинии Полоцкой)*

*<sup>2</sup>(АО «ВНИИ НП», Москва)*

*В исследовании методом инфракрасной спектроскопии изучены синтезированные сукцинимидные присадки, а также сырьевые и промежуточные компоненты: полиизобутилен, малеиновый ангидрид, полиэтиленполиамны и алкенилянтарный ангидрид. На основании результатов выявлены зависимости диспергирующей способности и ИК-спектров присадок. Намечены пути дальнейших исследований по теме.*

**Ключевые слова:** нефтехимическая промышленность, смазочные материалы, сукцинимидные присадки, ИК-спектроскопия, сажа, диспергирующие свойства.

**Введение.** Дизельные двигатели широко используются в грузовиках и автобусах, а также во многих легковых автомобилях. Их популярность во многом обусловлена их высоким тепловым КПД, что приводит к более низкому расходу топлива по сравнению с бензиновыми двигателями. Хорошо известно, что сгорание топлива в дизельных двигателях приводит к образованию оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) в выхлопных газах, которые вредны для окружающей среды. В 1990-х гг. производители дизельных двигателей замедлили время впрыска топлива, чтобы соответствовать установленным законодательством целевым показателям выбросов  $\text{NO}_x$ . Однако такой подход привел к увеличению количества сажи, переносимой в моторное масло<sup>1</sup>.

Образование углеродсодержащих побочных продуктов (например, сажи) во время работы двигателя внутреннего сгорания неизбежно, и агрегация этой сажи приводит к вредным последствиям, включая абразивный износ двигателя, повышение вязкости масла и отложение шлама. Диспергаторы, состоящие из гидрофобной хвостовой части и полярной головной группы, используются в качестве присадок к маслам, помогающих суспендировать и стабилизировать частицы сажи. Полиизобутиленсукцинимид (PIBSI) является наиболее распространенным классом диспергаторов и характеризуется линейной архитектурой и полиаминовой головной группой, которая взаимодействует с сажой за счет кислотно-основных и диполь-дипольных взаимодействий. Однако за счет содержания высокомолекулярной неполярной части молекулы структура данного типа присадок является не до конца изученной. Таким образом, исследование структуры диспергатора и альтернативных взаимодействий диспергатора с сажой, а также определяющие характеристик этих взаимодействий является актуальным научным направлением<sup>2</sup>.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – один из самых распространенных методов молекулярной спектроскопии, который занимается изучением колебательных спектров молекул. Метод Фурье-ИК-спектроскопии основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредством процесса поглощения и в результате дает набор диапазонов, называемый спектром (данный спектр уникален для каждого химического вещества и служит «молекулярным отпечатком»). Эти спектры определяются строением молекулы и связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или – в классической интерпретации – с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Число и частоты полос зависят, во-первых, от числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации; во-вторых, от потенциального поля внутримолекулярных сил. Таким образом, колебательные спектры, в т.ч. и для сукцинимидных присадок, являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, чем и объясняется широкое применение их в химических исследованиях [1].

Инфракрасная область спектра занимает диапазон длин волн от границы видимой до микроволновой области, т.е. от 0,5 до 1000 мкм. Однако в спектроскопии под инфракрасной областью подразумевают более узкий интервал от 2,5 до 16 мкм. Более коротковолновый и длинноволновый участки спектра называют соответственно ближней и дальней инфракрасными областями. Для характеристики инфракрасного излучения обычно используют волновые числа, обратные длинам волн, измеряемые в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ). Так, интервал 2,5–16 мкм соответствует интервалу 4000–625  $\text{см}^{-1}$  [2].

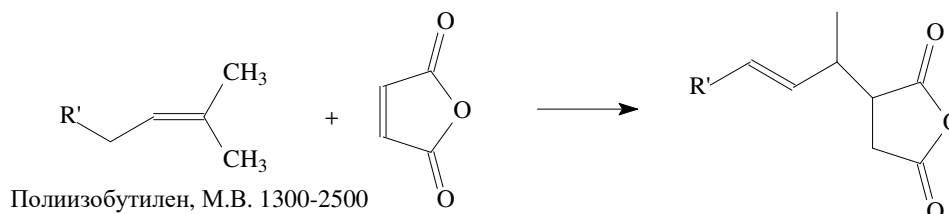
<sup>1</sup> A History of Mack Engine Lubricant Tests from 1985–2005: Mack T- 7 Through Mack T-12 / G. Shank, K. Goshorn, M. Cooper et al. // Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition (October 24, 2005). DOI:10.4271/2005-01-3713

<sup>2</sup> Holbrook T.P. Dissertation Adsorption of Polyisobutylene-Based Dispersants onto Carbon Black. – University of Southern Mississippi, 2019. URL: <https://aquila.usm.edu/dissertations/1718>

Сукцинимидные присадки получают в две стадии. На первой стадии образуется полиизобутиленантарный ангидрид (PIBSA), который получают реакцией полиизобутилена (PIB) с малеиновым ангидридом посредством реакции Альдера–Эна между концевой двойной связью PIB непосредственно с малеиновым ангидридом при температуре 200–300 °С<sup>3</sup>.

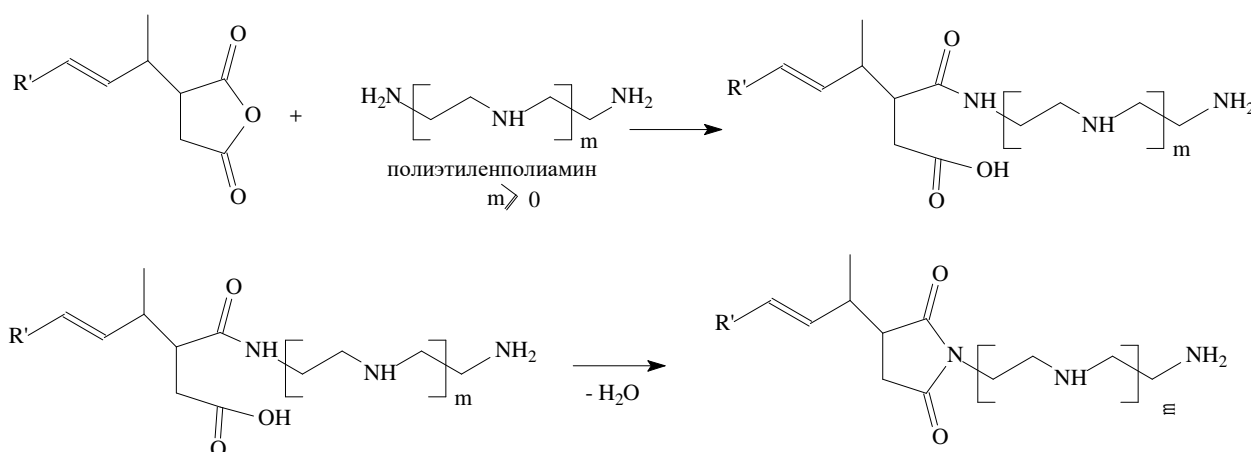
Условно данную реакцию можно представить следующей схемой.

Первая стадия – взаимодействие олефина (PIB) с малеиновым ангидридом:



Необходимо отметить, что при данной реакции наряду с алкенилантарным ангидридом может образовываться некоторое количество продуктов конденсации более сложного состава (смолы).

Вторая стадия – амидирование алкенилантарного ангидрида с образованием моно- и бис-сукцинимида. На схеме представлено образование моноструктуры.



В зависимости от температуры возможно образование различных соединений. Так, при взаимодействии алкенилантарного ангидрида с аминами возможно образование амина, имида, имидазолина и соли.

**Основная часть. Реагенты.** Полиизобутилен с высокой реакционной способностью PIB Glissopal компании BASF. Этот полимер содержит 84 мол. %  $\alpha$ -олефиновых звеньев. Малеиновый ангидрид (Mw = 98,08 г/л). Амины: диэтилентриамин (ДЭТА), триэтиленпентамин (ТЕПА) и смесь тяжелых полиаминов.

**Методики.** ИК-спектры сняты в виде тонкой пленки на ИК-Фурье спектрометре TENSOR II (фирмы BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см<sup>-1</sup>. Данные анализировали с помощью программного обеспечения OPUS (Bruker). Спектры корректировали и нормализовали базовую линию.

Диспергирующая способность полученных присадок оценивалась по методике ООО «ЭддиТек». Метод основан на перемешивании испытуемого образца масла с мелкодисперсной сажей. Сажа в данном случае используется для имитации агрегатов, образующихся при неполном сгорании дизельного топлива в ДВС и загрязняющих масло. Результатом сажевого теста является разность кинематических вязкостей при 100 °С испытуемого образца масла после и до введения сажи.

**Результаты и их обсуждение.** Отнесение найденных колебательных частот проводили исходя из известных принципов при использовании литературных источников и практических навыков.

**ИК-спектр полиизобутилена** (рисунок 1) можно интерпретировать следующим образом:

- 3073 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связей С-Н в HRC=CH<sub>2</sub>;
- 2949 и 2893 см<sup>-1</sup> – симметричные и асимметричные валентные колебания СН-, СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп;
- 1641 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связей С=С, концевая винильная группа HRC=CH<sub>2</sub>;
- 1470 см<sup>-1</sup> – ножничные деформационные колебания -СН<sub>2</sub>- и асимметричные деформационные колебания СН<sub>3</sub>-групп;
- 1389 см<sup>-1</sup> – симметричные деформационные колебания СН<sub>3</sub>-групп;

<sup>3</sup> Multifunctional lubricant additive derived from polyisobutylene succinimide dispersant / Sh. Wang, Sh. Yu, J. Feng et al. // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2021. – Vol. 42, Iss. 3. – P. 396–406. DOI: 10.1080/01932691.2020.1729172

- 1365  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания  $\text{CH}_3$ -групп;
- 1229  $\text{cm}^{-1}$  валентные колебания  $-\text{CH}_2-$ ;
- 950, 923  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в концевой винильной группе  $\text{HRC}=\text{CH}_2$ ;
- 890  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в концевой метиленовой группе  $\text{HRC}=\text{CH}_2$ .

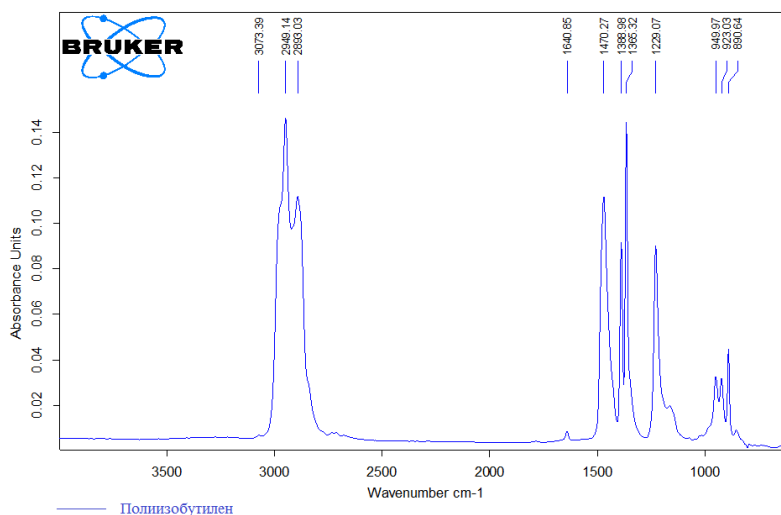


Рисунок 1. – ИК-спектр полиизобутилена

ИК-спектр малеинового ангидрида интерпретирован исходя из литературных данных [3]:

- 1854  $\text{cm}^{-1}$  – сильные симметричные валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ;
- 1782  $\text{cm}^{-1}$  – сильные ассиметричные валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ;
- 1059, 896, 939  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ .

На первой стадии было выбрано соотношение сырья РИВ:МА- 1:1 моль, в результате чего образовался алкенилянтарный ангидрид (рисунок 2), ИК-спектр которого интерпретирован следующим образом:

- 3077  $\text{cm}^{-1}$  – ассиметричные валентные колебания  $=\text{CH}_2$ ;
- 2949, 2892  $\text{cm}^{-1}$  – сильные валентные колебания  $\text{CH}$ ;
- 1574  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{C}$  – циклический алкен;
- 1470 и 1228  $\text{cm}^{-1}$  – изгиб  $\text{CH}$ ;
- 1389 и 1365  $\text{cm}^{-1}$  – качели  $\text{CH}_3$ ;
- 1070 - 990  $\text{cm}^{-1}$  – полоса растяжений с максимумами  $\text{C}=\text{C}$ ;
- 922  $\text{cm}^{-1}$  – пик изгиба  $\text{C}=\text{C}$ .

Головная группа:

- 1785 и 1864  $\text{cm}^{-1}$  – увеличение колебаний  $\text{C}=\text{O}$ , т.е. присутствие групп янтарного ангидрида, присоединенного к ПИБ (симметричное и ассиметричное карбонильное растяжение).

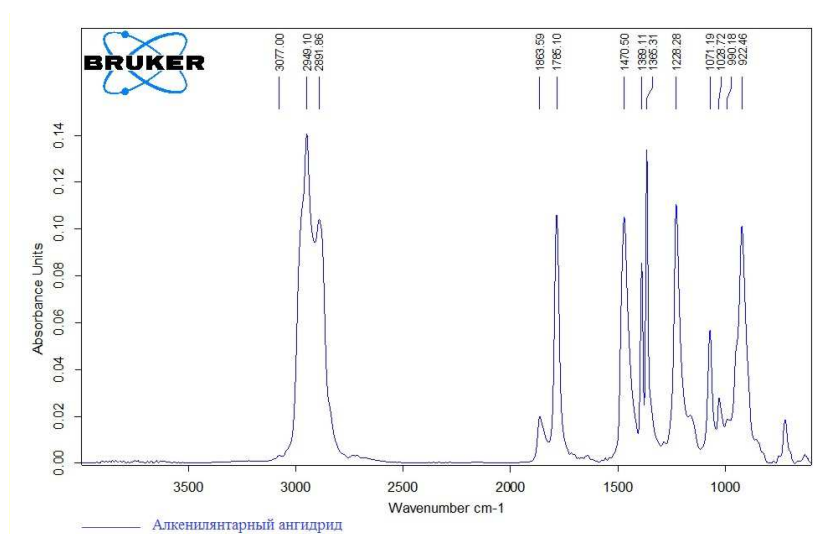


Рисунок 2. – ИК-спектр алкенилянтарного ангидрида

В качестве примера ИК-спектра амина был выбран ДЭТА (рисунок 3), спектр которого можно интерпретировать следующим образом [4]:

- 3353  $\text{см}^{-1}$  – асимметричные валентные колебания ассоциированной  $-\text{NH}_2$ -группы;
- 3279  $\text{см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания ассоциированной  $-\text{NH}_2$ -группы;
- 2925 и 2815  $\text{см}^{-1}$  – интенсивные полосы относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям метиленовых групп  $\text{CH}_2$ ;
- 1596  $\text{см}^{-1}$  – полоса вторичной аминогруппы  $\text{R}_2\text{N-H}$  маскируется более интенсивной полосой первичной аминогруппы  $-\text{NH}_2$ ;
- 1455 и 1353  $\text{см}^{-1}$  – полосы соответствуют ножничным и всерным деформационным колебаниям метиленовых групп  $\text{CH}_2$ ;
- 1100–1000  $\text{см}^{-1}$  – серия полос обусловлена валентными колебаниями связей  $\text{C-N}$ ;
- 826 и 770  $\text{см}^{-1}$  – широкая полоса неплоских деформационных колебаний  $\text{N-H}$  связей.

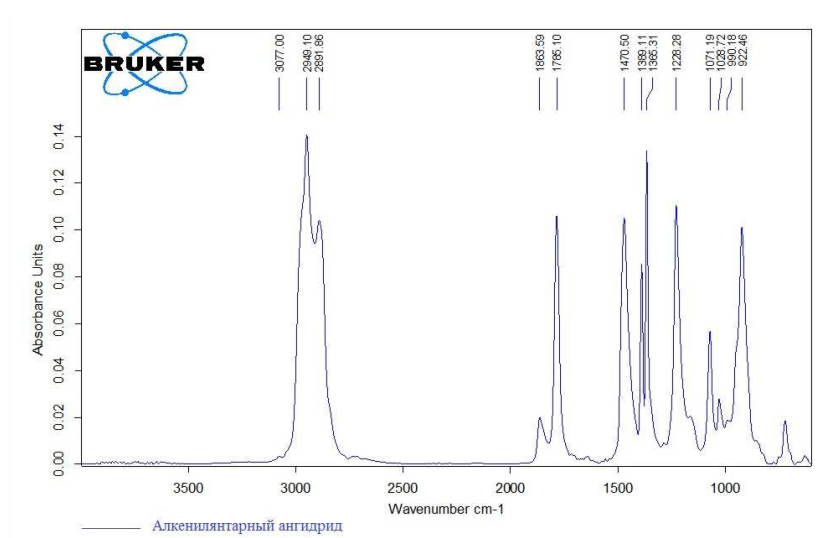
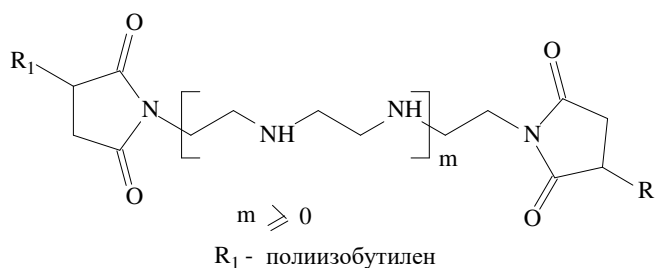


Рисунок 3. – ИК-спектр ДЭТА

Начиная с диэтилентриамина, ИК-спектры полиэтиленполиаминов становятся сходными по основным колебательным частотам. Отличия в ИК-спектрах связаны преимущественно с перераспределением относительных интенсивностей полос поглощения, вызванным изменением соотношения первичных и вторичных аминогрупп и групп  $\text{CH}_2$  при переходе от низших гомологов к высшим.

На второй стадии амидирования было взято рассчитанное количество аминов для получения сукцинимидных присадок бис-структуры:



ИК-спектр сукцинимида (рисунок 4) можно интерпретировать следующим образом:

- 3500–3200  $\text{см}^{-1}$  – широкая размытая полоса со слабо выраженными максимумами, обусловленными валентными колебаниями связанных  $\text{NH}$ -групп;
- 2960–2854  $\text{см}^{-1}$  – ассиметричные и симметричные валентные колебания  $\text{CH}$  (группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ );
- 1480–1400  $\text{см}^{-1}$  – растяжение  $\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  и  $\text{CH}$ -групп;
- 1465  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $\text{C-H}$ , обусловленные группами  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ;
- 1390, 1365  $\text{см}^{-1}$  – качели  $\text{CH}_3$ -группы;
- 1230  $\text{см}^{-1}$  – изгиб  $\text{CH}$  в  $-\text{CH}_2$ - группе на полиизобутиленовой цепи;
- 1145  $\text{см}^{-1}$  – пик изгиба  $\text{C}-(\text{CH}_2)$ ;
- 950  $\text{см}^{-1}$  – увеличение  $\text{C}=\text{CHR}$ ;
- 923  $\text{см}^{-1}$  – растяжение изгиба  $\text{C}=\text{C}$ ;
- 722  $\text{см}^{-1}$  – полоса поглощения появляется из-за искривления  $\text{CH}_2$  (прямая цепь  $> 7$  атомов углерода).

Головная группа:

- 1703 и 1773  $\text{cm}^{-1}$  – интенсивность полос возрастает, что соответствует валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  сукцинимид;
- 1560 и 1640  $\text{cm}^{-1}$  – полосы колебания амидного фрагмента  $\text{C}-\text{NH}$ ;
- 1145  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{C}-\text{N}$ .

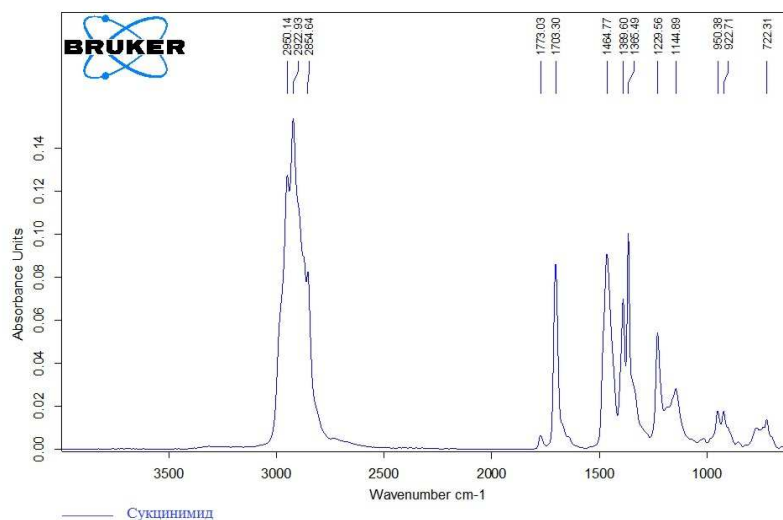


Рисунок 4. – ИК-спектр сукцинимид

Протекание процесса амидирования в динамике: сначала происходит рост характеристических полос для амидного фрагмента при 1560 и 1640  $\text{cm}^{-1}$ , далее интенсивность данных полос снижается и возрастает интенсивность характеристических полос для имидного фрагмента при 1703 и 1773  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$  циклические имиды с пятью кольцами). Помимо этого, происходит увеличение интенсивности валентных колебаний при 1145  $\text{cm}^{-1}$ , что показывает увеличение связей  $\text{C}-\text{N}$ , т.е. переход из амида в имид. Также по ИК-спектру можно судить о реакции ангидрида с первичной аминогруппой: снижение полосы 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$ . Таким образом, по характеристическим полосам можно судить о полноте протекания процесса.

В результате исследований выявлены зависимости ИК-спектров и диспергирующих свойств сукцинимидных присадок. В качестве сравнения были выбраны сукцинимиды, полученные с добавлением различных аминов: ДЭТА, ТЕРА и смеси тяжелых полиаминов (рисунок 5). Результаты представлены в таблице 1.

Как видно из рисунка 5 и таблицы 1, с ростом гомологического ряда полиаминов увеличивается интенсивность полос поглощения при 1703 и 1773  $\text{cm}^{-1}$  и улучшаются диспергирующие свойства.

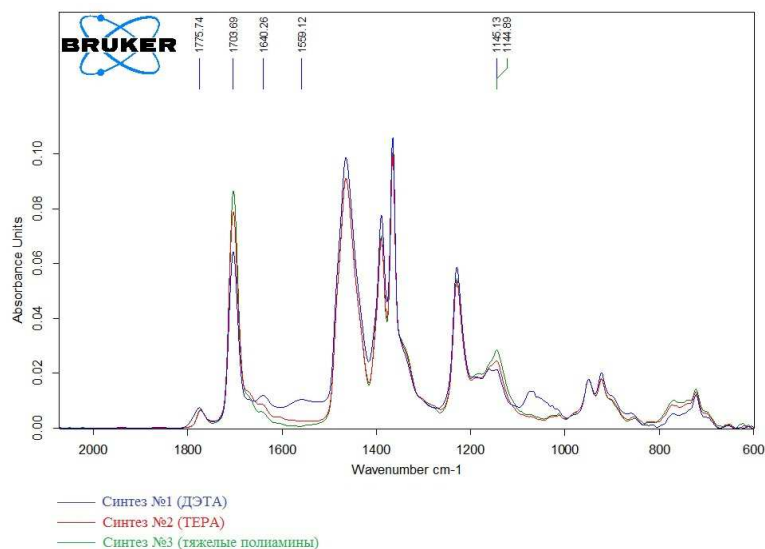


Рисунок 5. – ИК-спектр сукцинимидных присадок с вовлечением различных аминов

Таблица 1. – Показатели качества сукцинимидных присадок с различными аминами

Показатели качества	Нормативный документ	Синтез № 1 (ДЭТА)	Синтез № 2 (ТЕРА)	Синтез № 3 (тяжелые полиамины)
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	ГОСТ 33-2016	220	252	293
Щелочное число, мг КОН/г	ГОСТ 30050-93	13	36	48
Содержание азота, % масс.	СТБ 2510-2017	1,2	1,8	2,1
Диспергирующие свойства, сСт	Методика ООО «ЭддиТек»	22	9	4

При проведении синтеза № 3 с вовлечением тяжелых полиаминов произведен отбор проб в разное время на стадии амидирования (рисунок 6, таблица 2).

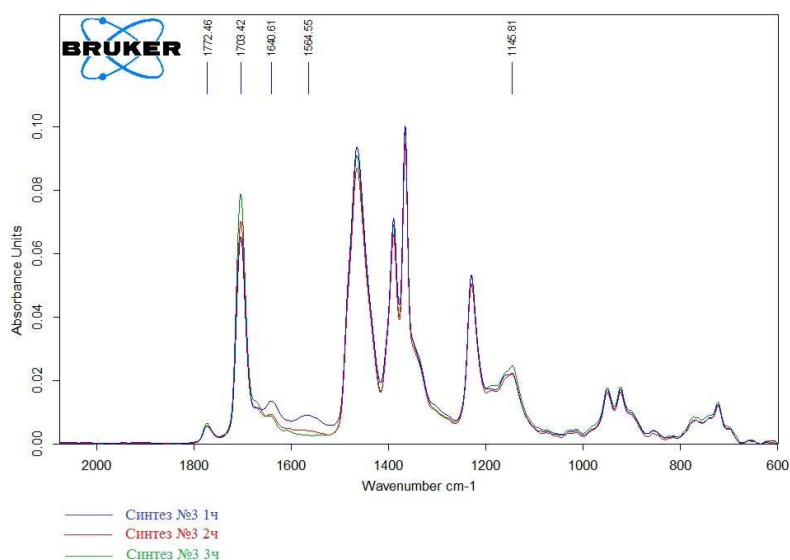


Рисунок 6. – ИК-спектр синтеза № 3

Таблица 2. – Диспергирующие свойства сукцинимидных присадок при синтезе № 3 с тяжелыми полиаминами

Показатели качества	Сукцинамид	1 ч амидирования	2 ч амидирования	3 ч амидирования
Диспергирующие свойства, сСт	11	9	6	4

Как видно из рисунка 6 и таблицы 2, с ростом времени выдержки на стадии амидирования увеличивается интенсивность полос поглощения при 1703 и 1773  $\text{см}^{-1}$ , снижается интенсивность полос поглощения при 1640 и 1560  $\text{см}^{-1}$  и улучшаются диспергирующие свойства.

**Закключение.** Анализируя совокупность полученных результатов, можно выявить зависимость диспергирующих свойств сукцинимидных присадок, увеличение полос поглощения при 1703 и 1773  $\text{см}^{-1}$ , характерных для С=О группы в пятичленных имидах, и снижение полос поглощения при 1640 и 1560  $\text{см}^{-1}$ . При этом ожидается, что полярное ядро диспергатора будет адсорбироваться на поверхности сажи, тогда как неполярный хвост стабилизирует частицы в масле. Таким образом, контроль получения сукцинимидных присадок методом инфракрасной спектроскопии позволит в дальнейшем определять влияние сырья, соотношения компонентов и технологических параметров на структуру и, соответственно, прогнозировать диспергирующие свойства присадки.

## ЛИТЕРАТУРА

- Харланов А.Н., Шилина М.И. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов: учеб.-метод. пособие. – М.: МГУ, 2011. – 110 с.
- Инструментальные методы анализа органических соединений. Инфракрасная спектроскопия: методические указания / Е.В. Гриненко, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев. – СПб.: СПбГЛТУ, 2014. – 60 с.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
- Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил (С8-С12) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов, методом ИК-спектроскопии / М.Н. Амирасланова, Н.Р. Абдуллаева, Л.И. Алиева и др. // Пластические массы. – 2019. – № 5-6. – 2019, 16-19 с.

## REFERENCES

1. Kharlanov, A.N. & Shilina, M.I. (2011). *Infrakrasnaya spektroskopiya dlya issledovaniya adsorbtsionnykh, kislotnykh i osnovnykh svoistv poverkhnosti getero-gennykh katalizatorov*. Moscow: MGU. (In Russ.)
2. Grinenko, E.V., Ryabukhin, D.S. & Vasil'ev, A.V. (2014). *Instrumental'nye metody analiza organicheskikh soedinenii. Infrakrasnaya spektroskopiya*. St. Petersburg: SPbGLTU. (In Russ.)
3. Tarasevich, B.N. (2012). *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy*. Moscow: MGU. (In Russ.).
4. Amiraslanova, M.N., Abdullaeva, N.R., Alieva, L.I., Rustamov, R.A., Akhmedbekova, S.F., Azizbeili, E.I. ... Alieva, A.P. (2019). Issledovanie struktury i mekhanizma reaktsii sinteza monoalkil (S8-S12) fenolformal'degidnykh oligomerov, modifitsirovannykh imidazolinami na osnove prirodnykh neftyanykh kislot i poliaminov, metodom IK-spektroskopii [Study of the structure and reaction mechanism of the synthesis of monoalkyl (C8-C12) phenol-formaldehyde oligomers modified with imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines by IR spectroscopy]. *Plasticheskie massy [Plastic masses]*, (5-6), 16–19. (In Russ., abstr. in Engl.)

## ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КПД – коэффициент полезного действия;  
ИК – инфракрасная;  
PIB, ПИБ – полиизобутилен;  
PIBSI – полиизобутиленисукцинимид;  
ДЭТА – диэтилен triамин;  
ТЕРА – триэтиленпентамин.

Поступила 19.12.2022

**IR SPECTROSCOPY AS A METHOD  
FOR INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF SUCCINIMIDE TYPE ADDITIVES ACTIVITY**

**K. MAYOROVA<sup>1</sup>, V. BAKUNIN<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

<sup>2</sup>(*All-Russian Research Institute for Oil Refining, Moscow*)

*In a study by infrared spectroscopy, the synthesized succinimide additives, as well as raw and intermediate components: polyisobutylene, maleic anhydride, polyethylene polyamines and alkenyl succinic anhydride, were studied. Based on the results obtained, the dependences of the dispersing ability and IR spectra of additives were revealed. Ways of further research on the topic are outlined.*

**Keywords:** petrochemical industry, lubricants, succinimide additives, IR spectroscopy, carbon black, dispersing properties.