

УДК 547.541.3, 547.542.7

DOI: 10.34824/VKNPIRAN.2022.11.3.014

## ИМИДАЗОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ БИОЦИДНОЙ ДОБАВКИ К СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМ ЖИДКОСТЯМ

© Бабаева Вафа Гидаят

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана, Азербайджан, г. Баку; кандидат химических наук, ст.н.с. лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» ИНХП НАНА, Nuraybabayeva2008@gmail.com

**Аннотация.** Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) находят широкое применение в промышленных процессах механической обработки материалов (сверление, фрезерование, токарная обработка, резка и т. д.). Они используются для улучшения условий резания материалов и увеличения срока службы инструмента. Однако, в ходе применения свойства материалов и товаров ухудшаются вследствие повреждения бактериями, грибами, насекомыми как в условиях длительного хранения, так и при производстве, транспортировании и эксплуатации. В результате воздействия микроорганизмов на различные материалы снижается экономическая ценность товаров, нарушаются процессы эксплуатации изделий (биоповреждение). Одним из важнейших средств защиты промышленных материалов, в том числе топлив и масел, от микробиологического воздействия является использование биоцидных присадок. В настоящей работе представлены новые фунгицидные добавки к смазочно-охлаждающим жидкостям на основе синтезированных алкилгалогенидных комплексов имидазолина, полученного на основе норборненкарбоновой кислоты и диэтилентриамин. Показано, что полученные комплексы обладают ярко выраженной фунгицидной активностью в отношении целого ряда грибов и при концентрации 0.5 % способны подавлять их рост и, таким образом, предотвращать процесс биоповреждения. В связи с этим, синтезированные комплексы были рекомендованы для применения в качестве фунгицидной присадки для СОЖ.

**Ключевые слова:** имидазолины, норборненкарбоновая кислота, диэтилентриамин, биоцидные присадки, смазочно-охлаждающая жидкость

## IMIDAZOLIN COMPLEXES AS A BIOCIDAL ADDITIVE TO LUBRICANT-COOLANT LIQUIDS

© Babayeva Vafa Gidayat

Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Azerbaijan, Baku; candidate of chemical sciences, senior researcher of the laboratory «Antimicrobial properties and bio-damage research» of INHP NASA,  
Nuraybabayeva2008@gmail.com

**Abstract.** Lubricating fluids (coolants) are widely used in industrial processes of mechanical processing of materials (drilling, milling, turning, cutting, etc.). They are used to improve cutting conditions in materials and increase tool life. However, in the course of use, the properties of materials and goods deteriorate due to damage by bacteria, fungi, insects, both under long-term storage conditions and during production, transportation and operation. As a result of the impact of microorganisms on various materials, the economic value of goods decreases, the processes of product operation are disrupted (biological damage). One of the most important means of protecting industrial materials, including fuels and oils, from microbiological effects is the use of biocidal additives. This paper presents new fungicidal additives for cutting fluids based on synthesized alkyl halide complexes of imidazoline obtained from norbornenecarboxylic acid and diethylenetriamine. It was shown that the resulting complexes have a pronounced fungicidal activity against a number of fungi and, at a concentration of 0.5%, are able to suppress their growth and, thus, prevent the process of biodamage. In this regard, the synthesized complexes were recommended for use as a fungicidal additive for coolant.

**Key words:** imidazolines, norbornenecarboxylic acid, diethylenetriamine, biocidal additives, cutting fluid

**Введение.** Смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ) представляет собой тип охлаждающей жидкости и смазки, специально разработанный для процессов металлообработки, таких как механическая обработка и штамповка. В ходе этих процессов материалы нагреваются и деформируются под воздействием условий высокого напряжения, что приводит к снижению качества обработки, выходу оборудования и инструмента из строя. Применение СОЖ снижает температуру во время обработки до приемлемого уровня за счет теплообмена и большего образования пара. Наличие смазывающих свойств у СОЖ значительно снижает возможность трения, износа, задиров и повреждений поверхностей обрабатываемых деталей и инструментов в зоне обработки. Применение СОЖ играет важную роль в повышении интенсивности технологических процессов и производительности оборудования.

Большое значение имеет разработка удобных методов синтеза для практического применения N-содержащих присадок с биоцидными свойствами, определение влияния структурных параметров на реакционную способность и эффективность присадок к смазочным материалам, а также исследование новых областей применения. В современное время возрастает спрос на присадки к смазочно-охлаждающим жидкостям. Наиболее эффективным способом защиты оборудования и инструментов, используемых в процессе обработки, от повреждений является химический метод, при котором в смазочно-охлаждающие жидкости добавляют биоцидные и фунгицидные присадки. Добавки не только останавливают

развитие живых клеток, но и полностью их уничтожают. Их правильное использование создает условия для повышения интенсивности технологических процессов и производительности оборудования.

В этом направлении имеются работы, показывающие высокую эффективность имидазолиновых комплексов для применения их в качестве биоцидных добавок [1-5]. Так, в одной из работ синтезированы и испытаны два диспергатора имидазолиновой структуры с целью улучшения характеристик двигателя за счет снижения отложений в топливном контуре [1]. Характеристика диспергаторов была произведена путем определения аминного азота. Их оценивали путем измерения стабильности суспензии и скорости седиментации наноразмерных металлических порошков железа и меди на приборе *Turbiscan Lab*. Стабильность суспензии увеличивается с увеличением содержания аминного азота в диспергаторах аналогичной структуры. Увеличение содержания добавки от 0 до 100 ppm улучшает стабильность суспензии. Показано, что карбоксильные соединения имидазолиновой структуры могут быть использованы в качестве диспергаторов дизельного топлива, при этом диспергирующие свойства проявляются тем сильнее, чем выше содержание аминного азота.

В работе [2] осуществлен синтез аминоэтилимидазолинов жирных кислот хлопкового масла с диэтилентриамином с помощью ультразвукового устройства, создающего эффект кавитации. Выход имидазолинов составил 90-95%. Исследовано влияние синтезированных имидазолинов на смазывающие свойства малосернистых дизельных топлив, обладающих низкими смазывающими свойствами. Результаты показали, что синтезированные имидазолины в концентрациях 200-250 ppm могут применяться в качестве присадок, улучшающих смазывающие свойства дизельных топлив.

В другой работе [3] изучено влияние amino- и гидроксэтилимидазолинов нефтяных кислот на антистатические свойства и смазывающую способность дизельного топлива. Исследования показали, что при повышении температуры кипения нефтяных кислых фракций влияние имидазолинов на антистатические свойства и смазывающую способность дизельного топлива снижается. Кроме того, известно, что влияние аминоэтилимидазолинов нефтяных кислот на антистатические свойства и смазывающую способность дизельного топлива лучше, чем влияние гидроксэтилимидазолинов. При их добавлении в дизельное топливо, антистатический эффект со временем усиливается.

Однако, исследования по применению имидазолиновых комплексов в качестве присадок к СОЖ в литературе практически отсутствуют. В связи с этим, нами проведены исследования для определения возможности применения имидазолиновых комплексов в качестве биоцидных добавок к СОЖ

**Материалы и методы.** В качестве исходных соединений были использованы следующие реагенты: 5-норборнен-2-карбоновая (бицикло[2.2.1]-2-гептен-5-карбоновая, НКТ) кислота представляет собой прозрачную жидкость с  $M_R$  138, плотностью при 25<sup>0</sup>С 1.1226 г/см<sup>3</sup>, показателем преломления 1.4902, температурой кипения 136-138<sup>0</sup>С (10 мм.рт.ст.), иодным числом 75 г J<sub>2</sub>/100 г; диэтилентриамин (2,2<sup>1</sup>-иминоди-этиламин, ДЭТА) представляет собой прозрачную гигроскопичную жидкость с резким запахом и  $M_R$  103, плотностью при 20<sup>0</sup>С 0.9520 г/см<sup>3</sup>, показателем преломления 1.4810, температурой кипения 206.7<sup>0</sup>С

Получение имидазолина на основе НКТ и ДЭТА осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. В реакционную колбу помещают 0.5 моль 5-норборнен-2-карбоновой кислоты и нагревают до 80-100<sup>0</sup>С при

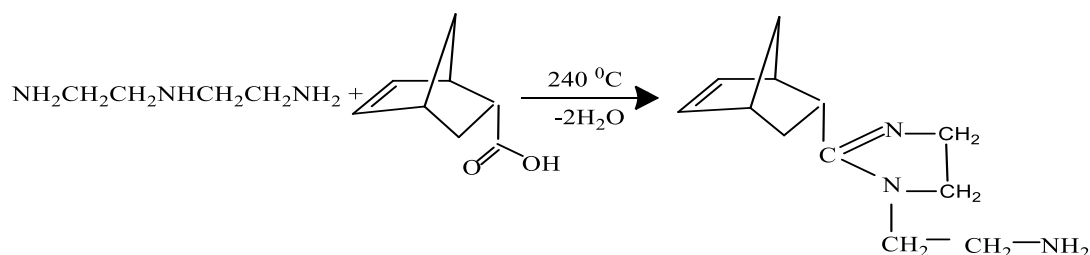
перемешивании. При этой температуре с помощью капельной воронки к кислоте добавляют 0.5 моль ДЭТА. Для синтеза имидазолина температуру нагревают до 240°C и при этой температуре реакция проводится в течение 3-3.5 ч. при интенсивном перемешивании. По истечении этого времени, нагревание прекращают, а перемешивание продолжают до понижения температуры до 50-60°C и затем синтезированный продукт переносят в колбу из темного стекла. Выход полученного имидазолина составляет 93%. В ходе реакции наряду с имидазолином, выделяется 2 моль воды.

В процессе получения неорганических комплексов имидазолинов были использованы алкилгалогениды  $C_6H_{13}Br$  и  $C_6H_{13}Cl$ . Комплексы синтезировали методом N-алкилирования. При синтезе комплексов брали по 0,05 моль имидазолина и алкилгалогенидов в соотношении 1:1. Учитывая температуры кипения галогенидов, реакцию в основном проводили при перемешивании в трехгорлой колбе при температуре 80-90°C в течение 3 часов. При синтезе каждого комплекса в качестве растворителя использовали 20 г (25 мл) изопропилового спирта.

Антимикробные свойства комплексов изучали методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052-88. Исследования проводили в Институте Химии Присадок имени академика А.М. Гулиева В качестве тест-культур использовали такие типы грибков как *Aspergillus niger*, *Cladosporium resiane*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*). Результаты исследований сравнивали с результатами эталона (СОЖ).

После внесения приготовленной питательной среды в чашку Петри и ее охлаждения на поверхность питательной среды вносили микроорганизмы. Затем на поверхности среды с помощью стерилизованной палочки вскрывали бороздки глубиной 4–5 мм и диаметром 10 мм, в которые добавляли 0,3–0,5 мл исследуемых проб (комплексных соединений). Чашку Петри помещали в термостат и выдерживали при  $29 \pm 2^\circ C$  в течение 3-4 дней для развития грибов

**Результаты и их обсуждение.** Реакция получения имидазолинга на основе НКТ и ДЭТА осуществлена по нижеприведенной схеме:



Полученный имидазолин представляет собой вязкую жидкость темно-коричневого цвета с резким запахом. Выход имидазолина составил 93 %. ИК-спектр имидазолина, полученного на основе НКТ и ДЭТА приведен на рис. 1 и в нем наблюдаются следующие полосы поглощения:

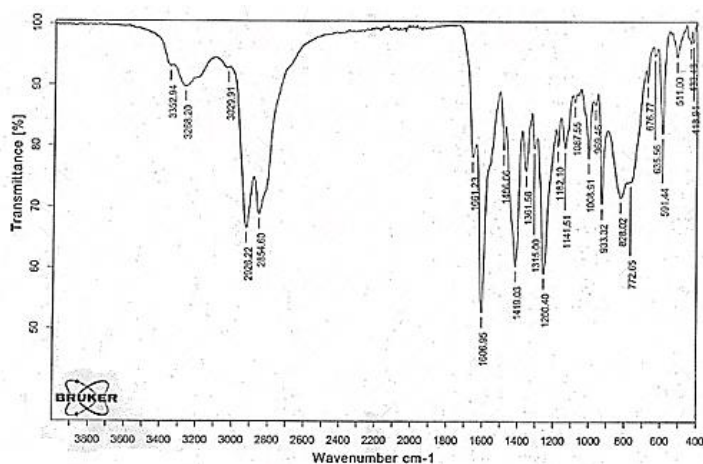
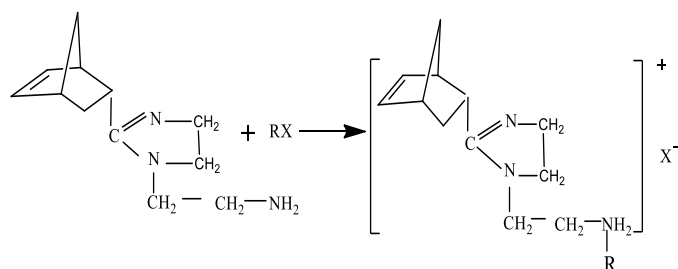


Рис. 1. ИК-спектр имидазолина на основе НКТ и ДЭТА

676, 772, 828  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания связи N–H группы C–NH<sub>2</sub>; 933, 969  $\text{cm}^{-1}$  – полоса поглощения C=C связи непредельного углеводорода ; 1087, 1141, 1182, 1260  $\text{cm}^{-1}$  – связь C–; 1315, 1361, 1419, 1486  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания связи C–H групп CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и CH ; 1606  $\text{cm}^{-1}$  – полоса поглощения связи N–H ароматического цикла и группы C–NH<sub>2</sub> ; 1661  $\text{cm}^{-1}$  – полосы поглощения связи C=C непредельного углеводорода и связи C=N; 2854, 2926  $\text{cm}^{-1}$  - валентные колебания связи C–H групп CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и CH; 3029  $\text{cm}^{-1}$  валентные колебания связи C–H группы –HC=C–.

Получение неорганических комплексов имидазолина NDĪ. полученного на основе НКТ и ДЭТА протекает по нижеприведенному уравнению:



где  $\text{RX} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние синтезированных комплексов на фунгицидные свойства СОЖ**

№	Состав и формула соединения	Концентрация биоцида, %	Зона поражения микроорганизмов (см)
			Грибы ( <i>Aspergillus niger, Cladosporium resiane, Penicillium chrysogenum, Trichoderma viride</i> )
1	NDĪ+C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	0.5	1.0-1.0
		0.25	+++
2	NDĪ+C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl	0.5	1.1-1.1
		0.25	+++

Контрольный образец - СОЖ	–	+++
------------------------------	---	-----

Как видно из табл. 1, при концентрации комплекса в составе СОЖ 0.5 % зона угнетения микроорганизмов составляет 1.0-1.1 см. Однако, при более низких концентрациях синтезированные комплексы не оказывают существенного влияния на анализируемые грибки. Это приводит к выводу о том, что полученные нами комплексы на основе имидазолина и гексилгалогенидов проявляют фунгицидный эффект при концентрации 0.5 %.

**Выводы.** В представленной работе осуществлен синтез неорганических комплексов имидазолина, синтезированного на основе норборненкарбоновой кислоты и диэтилентриамин. В качестве неорганического аниона использованы гексилхлоридный и гексилбромидный реагенты. Синтезированные комплексы испытаны в качестве фунгицидной присадки к смазочно-охлаждающим жидкостям. На основе проведенных испытаний установлено, что синтезированные комплексы при концентрации 0.5 % обладают ярко выраженной фунгицидной активностью и могут быть использованы на практике в качестве фунгицидной присадки к СОЖ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Argesanu C., Bombos D., Vasilevski G. Imidazoline type dispersants for fuels // *Revista de Chimie Bucharest Original Edition*. 2014. Vol. 65, № 3. Pp. 354-357.
2. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Veliyev Kh. R. Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels // *Open Journal of Synthesis. Thoery and Applications*. 2015. Vol. 4, № 2. Pp. 33-39.
3. Namazov A.A., Abbasov V.M., Mammadova T.A. The application of amino- and hydroxyethylimidazolines of petroleum acids as multifunctional additives for diesel fuel // *Journal of Advances in Chemistry*. 2016. Vol. 11, № 10. Pp. 3828-3833.
4. Kasamanli Kh. H. The Comperative Research of the Antistatic Property of the Amino-And Hydroxyethyl Imidazolines of Petroleum and Oil Acids // *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2016. Vol. 4, № 1. Pp. 38-42.
5. Pandey P., Somers A., Hait S. Synthesis of Oil Miscible Novel Silane Functionalised Imidazoline-Based ILs as Lubricant Additives: Characterization and Tribological Evaluations // *Tribology Letters*. 2022. Vol. 70. Pp. 25-29.

#### REFERENCES

1. Argesanu C., Bombos D., Vasilevski G. Imidazoline type dispersants for fuels // *Revista de Chimie Bucharest Original Edition*. 2014. Vol. 65, № 3. Pp. 354-357.
2. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Veliyev Kh. R. Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels // *Open Journal of Synthesis. Thoery and Applications*. 2015. Vol. 4, № 2. Pp. 33-39.
3. Namazov A.A., Abbasov V.M., Mammadova T.A. The application of amino- and hydroxyethylimidazolines of petroleum acids as multifunctional additives for diesel fuel // *Journal of Advances in Chemistry*. 2016. Vol. 11, № 10. Pp. 3828-3833.

4. Kasamanli Kh. H. The Comparative Research of the Antistatic Property of the Amino-And Hydroxyethyl Imidazolines of Petroleum and Oil Acids // International Journal of Engineering Research and Technology. 2016. Vol. 4, № 1. Pp. 38-42.
5. Pandey P., Somers A., Hait S. Synthesis of Oil Miscible Novel Silane Functionalised Imidazoline-Based ILs as Lubricant Additives: Characterization and Tribological Evaluations // Tribology Letters. 2022. Vol. 70. Pp. 25-29.