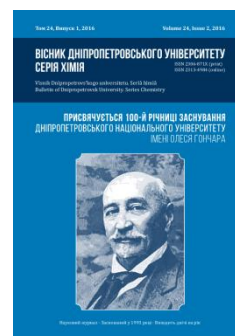




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 661.25

SYNTHESIS OF SULFUR-CONTAINING LUBRICANT ADDITIVES ON THE BASIS OF FATTY ACID ETHYL ESTERS

Iurii S. Bodachivskiy*, Grigoriy S. Pop, Olexandr V. Golovchenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Murmanska St.,
Kyiv, 02660, Ukraine*

Received 6 April 2016; revised 16 November 2016; accepted 1 December 2016; available online 31 December 2016

Abstract

The study reveals an energy-, resource- and eco-friendly method for preparation of sulfur-containing lubricant additives via interaction of fatty acid ethyl esters of rapeseed oil with elemental sulfur. The structure of synthesized compounds under various reactants ratio (5–50 wt.% of sulfur), duration (30–240 min) and temperature of the process (160–215 °C) was investigated using various analytical techniques. According to the established data, aside from addition to double bonds, the side reaction of hydrogen substitution at α -methylene groups near these bonds occurs and induces the formation of conjugated systems and chromophoric sulfur-rich derivatives. Also, we found that increase of process duration evokes growth of polysulfane chains, in contrast to the raise of temperature, which leads to the formation of sulfur-containing heterocycles and hydrogen sulfide, as a result of elimination. Influence of accelerators on sulfurization of fatty acid ethyl esters was also examined. The most effective among them are mixtures of zinc dibutyldithiocarbamate with zinc oxide or stearic acid, which soften synthesis conditions and doubly decrease duration of the high-temperature stage. In addition, sulfur-containing compositions of ethyl esters and α -olefins, vulcanized esters by benzoyl peroxide, nonylphenols and zinc dinonylphenyldithiophosphate were designed. The study identified that lithium lubricant with sulfurized vulcanized esters provides improved tribological properties, in comparison with base lubricant or lubricant with the non-modified product.

Keywords: synthesis; lubricant additives; fatty acid ethyl esters; organic polysulfanes.

СИНТЕЗ СУЛЬФУРОВМІСНИХ ДОДАТКІВ ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ВИЩИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Юрій С. Бодачівський*, Григорій С. Поп, Олександр В. Головченко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська, 1,
Київ, 02660, Україна*

Анотація

Розроблено енерго-, ресурсозберігаючий, екобезпечний спосіб отримання сульфуровмісних додатків до мастильних матеріалів шляхом взаємодії етилових естерів вищих жирних кислот ріпакової олії з елементарним Сульфуром. Методами ІЧ-спектроскопії, ^1H ЯМР, диференціальної скануючої калориметрії та елементним аналізом досліджено будову і структуру синтезованих речовин в залежності від співвідношення реагентів (масова частка Сульфуру 5–50%), тривалості (30–240 хв.) й температури процесу (160–215 °C). Встановлено, що крім приєднання Сульфуру за подвійними зв'язками перебігає побічна реакція заміщення Гідрогену α -метиленових груп біля цих зв'язків з утворенням спряжених систем та хромофорних сульфопохідних. З'ясовано також, що з підвищенням тривалості процесу відбувається наростання полісульфанових ланцюгів, а збільшення температури реакції приводить до утворення сульфуровмісних гетероциклічних сполук та сірководню, як наслідок елімінування. Досліджено вплив активаторів на сульфурування етилових естерів вищих жирних кислот і продемонстровано, що найбільш ефективними є суміш цинк оксиду з цинк дибутилдитіокарбаматом чи стеариновою кислотою, які пом'якшують умови синтезу й зменшують тривалість високотемпературної стадії процесу в два рази. Розроблено сульфуровмісні композиції етилових естерів із

*Corresponding author: tel.: +380445596059; e-mail address: bodachivskiy@gmail.com

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081609

α -олефінами, вулканізованими естерами пероксидом бензоїлу, нонілфенолами та цинк динонілфенілдитіофосфатом. Виявлено, що літйове мастило з сульфурованими вулканізованими естерами за трибологічними властивостями перевершують базове мастило та мастило на основі немодифікованого продукту.

Ключові слова: синтез; додатки до мастильних матеріалів; етилові естери вищих жирних кислот; органічні полісульфани.

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Юрий С. Бодачевский*, Григорий С. Поп, Александр В. Головченко
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, ул. Мурманская, 1,
Киев, 02660, Украина

Аннотация

Разработан энерго-, ресурсосберегающий, экобезопасный способ получения серосодержащих присадок к смазочным материалам путем взаимодействия этиловых эфиров высших жирных кислот рапсового масла с элементарной серой. Методами ИК-спектроскопии, ^1H ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии и элементным анализом исследовано строение и структуру синтезированных веществ в зависимости от соотношения реагентов (массовая доля серы 5–50%), продолжительности (30–240 мин) и температуры процесса (160–215 °C). Установлено, что кроме присоединения серы по двойным связям протекает побочная реакция замещения водорода α -метиленовых групп у этих связей с образованием сопряженных систем и хромофорных сульфопроизводных. Выяснено также, что с повышением продолжительности процесса происходит нарастание полисульфановых цепей, а увеличение температуры реакции приводит к образованию серосодержащих гетероциклических соединений и сероводорода, как следствие элиминирования. Исследовано влияние активаторов на сульфурование этиловых эфиров высших жирных кислот и показано, что наиболее эффективными являются смесь оксида цинка с дибутилдитиокарбаматом цинка или стеариновой кислотой, которые смягчают условия синтеза и уменьшают продолжительность высокотемпературной стадии процесса в два раза. Разработаны серосодержащие композиции этиловых эфиров α -олефинами, вулканизированными эфирами пероксидом бензоила, нонилфенолами и динонилфенилдитиофосфатом цинка. Выведено, что литиевая смазка с сульфурованными вулканизированными эфирами по трибологическим свойствам превосходит базовую смазку и смазку на основе немодифицированного продукта.

Ключевые слова: синтез; присадки к смазочным материалам; этиловые эфиры высших жирных кислот; органические полисульфаны.

Вступ

У галузі мастильних матеріалів (ММ) визначне місце займають органічні полісульфани – сульфуровмісні добавки, які проявляють антифрикційні та антизадирні властивості на металічних поверхнях тертя і водночас підвищують антиокиснювальні характеристики змащувальних систем [1; 2]. Разом з цим, вони характеризуються покращеними екотоксикологічними показниками і біорозкладанням, що вирізняє їх серед інших трибододатків до мастил, таких як хлоро- чи фосфоровмісні похідні [3].

У науково-технічній літературі синтезу органічних полісульфанів присвячено низку робіт, що відрізняються використанням різних за походженням вихідних реагентів, методами одержання, хімічною будовою і складом кінцевих продуктів [1; 2; 4–11]. Для ММ особливо важливі добавки на основі сульфурованих алкенів, терпенів, аренів, ненасичених синтетичних спиртів, кислот та їх естерів, олій, тваринних жирів та продуктів

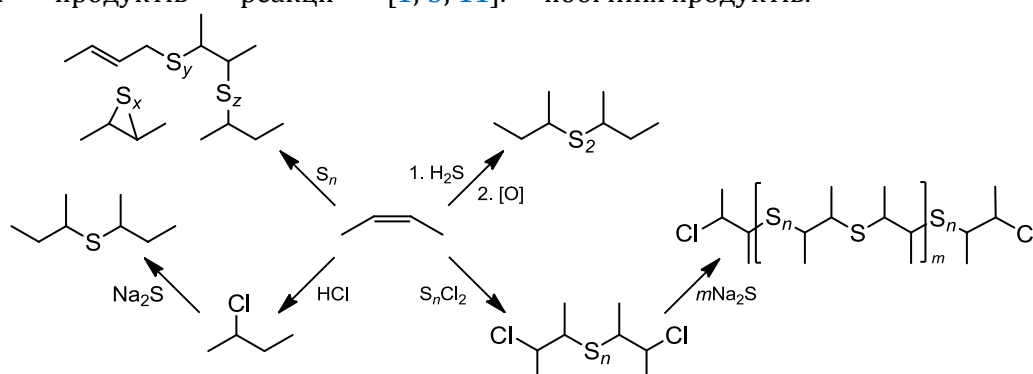
їх перетворення, а також чисельні композиції на основі перерахованих реагентів.

Зростаюча вартість і дефіцит нафтової сировини сприяли пришвидшеному переходу галузі ММ на відновлювальну сировину, насамперед до продуктів олеохімії. Сульфуровані олії здавна відомі своїми високими змащувальними властивостями, за якими вони, безумовно, переважають нафтохімічні аналоги [12]. Проте, їх використання обмежене недостатньою хімічною і термоокиснювальною стабільністю. Водночас продукти трансформації олій, зокрема естери низькомолекулярних спиртів і вищих жирних кислот (ВЖК), позбавлені цих недоліків і, наразі, є найбільш перспективною сировиною для виробництва сульфуровмісних додатків до ММ [1; 11].

На теперішній час найбільш широкого використання набули чотири основні методи синтезу органічних полісульфанів [1; 2]. Серед них – взаємодія ненасичених вуглеводнів з елементарним Сульфуром (пряме сульфування) чи сірководнем під тиском,

сульфохлорування дитіохлоридом чи хлорування з наступним дехлоруванням сульфідом натрію за [схемою 1](#).

Сірководневий метод характеризується складністю апаратурного облаштування для забезпечення високого тиску (для естерів ВЖК 1.5–2.0 МПа), тривалістю перебігу реакції – 6–7 год та екотоксикологічними обмеженнями. Сульфохлорування і хлорування – процеси двостадійні й вимагають проведення дехлорування сульфідом натрію і наступної утилізації побічних продуктів реакції [1; 3; 11].



Scheme 1. Pathways of sulfur-containing lubricant additives produce. $n = x + y + z$, m - integer
Схема 1. Шляхи одержання сульфуровмісних додатків до ММ. $n = x + y + z$, m - ціле число

Метою запропонованої роботи є синтез сульфуровмісних додатків до ММ на основі етилових естерів ВЖК (FAEE) ріпакової олії та дослідження їх хімічної будови. Для реалізації поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

1. Провести сульфування етилових естерів ріпакової олії при зміні співвідношення вихідних реагентів, температури і тривалості перебігу реакції.

2. Встановити будову одержаних продуктів.

3. Дослідити вплив активаторів на сульфування етилових естерів жирних кислот.

4. Розробити методи модифікування сульфуровмісних етилових естерів.

5. Створити мастильні матеріали на основі синтезованих продуктів та встановити їх властивості.

Результати та їх обговорення

Синтезовані сульфуровані етилові естери ВЖК (етероли- nS) є в'язкими рідинами червоного чи темно-вишневого забарвлення з масовою часткою хімічно зв'язаного Сульфуру (n) в межах 5–46 % від загальної маси продукту і специфічним запахом, притаманним сульфанам.

Зрозуміло, що найбільш привабливим методом з погляду техніко-економічних показників і екобезпеки є дія на сполуки з подвійним зв'язком елементним Сульфуром.

Незважаючи на промислове використання сульфуровмісних додатків, дискусія про їх структуру і властивості ведеться й досі. Відмічаються розбіжності в будові продуктів, отриманих з різних видів сировини чи в залежності від умов синтезу, пропонуються механізми перебігу реакцій, що супроводжуються паралельним утворенням побічних продуктів.

Аналіз та співставлення результатів синтезу, зведених у [табл. 1](#), вказує на те, що за використання етилових естерів умови реакції значно пом'якшуються в порівнянні з перебігом реакції безпосереднього сульфування ріпакової олії.

Так, температура процесу знижується зі 180–200 °C для олії ([табл. 1](#), зразок 1) до 160–165 °C для FAEE (зразки 2–7), за зниження тривалості реакції на 50–90 хв. З іншого боку, етероли- nS характеризуються підвищеними виходами, які, залежно від концентрації зв'язаного Сульфуру у кінцевому продукті, знаходяться в межах 91–100 % від розрахункових значень.

В ІЧ-спектрах сульфурованих естерів ([рис. 1](#)) інтенсивність смуги, притаманної валентним коливанням подвійних зв'язків за 3010 cm^{-1} ($\nu = \text{CH}-$), із збільшенням концентрації Сульфуру зменшується. Натомість з'являються смуги поглинання в області 550–450 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням S-S зв'язків. Подібна картина спостерігається у спектрах ^1H ЯМР ([рис. 2](#)) – мультиплет в області 5.45–5.25 м.ч., характерний для протонів водню біля подвійних зв'язків, з підвищенням вмісту Сульфуру зникає. Це підтверджує приєднання Сульфуру переважно за подвійними

зв'язками. Однак, в ІЧ-спектрах етеролів-5S та -9.9S спостерігаються і смуги за 986 cm^{-1} , притаманні діалкілалкенам у *транс*-формі, а починаючи з 19.8 % Сульфуру (етерол-19.8S) і вище, смуги в області $840\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, які відповідають тризаміщеним алкенам. Слід зауважити, що смуга для *транс*-діалкілалкенів проявляється за 965 cm^{-1} . Зміщення останньої в бік високих частот вказує на заміщення Гідрогену при α -атомі Карбону чи на появу спряжених систем. За підвищення в продукті масової частки Сульфуру перебіг заміщення підтверджується і зменшенням у спектрах ^1H ЯМР мультиплету в області 2.00 м.ч., що відповідає Гідрогемам метиленових груп біля подвійного зв'язку [13].

Отже, аналіз спектральних досліджень дозволяє стверджувати, що окрім основної реакції приєднання Сульфуру за подвійними зв'язками, проходить побічна реакція – ізомеризація подвійних зв'язків та заміщення Гідрогену α -метиленової групи біля них. Такий перебіг може відбуватися зі збереженням та міграцією подвійного зв'язку [11]. Пояснення цьому ми вбачаємо у тому, що відрив Гідрогену від молекули естеру радикалом сульфуру чи іншою активною частинкою відбувається з утворенням нового радикалу (ланцюговий процес), який існує у вигляді двох резонансних форм, як це зображено на *схемі 2*.

Table 1

The ratio of initial reagents, conditions and synthesis results of sulfur-containing lubricant additives

Таблиця 1

Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезу сульфуровмісних додатків до ММ

No	Initial reagents ratio			Conditions of sulfurization		Synthesis results		
	Reagent		Mass fraction S, %	Temperature, °C	Duration, min	Mass fraction S (n), %	Yield, wt. %	Viscosity at 40 °C, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
	Name	Mass fraction, %						
1	Rapeseed oil	92	8	160–175 180–200	30 85	7.4	93	305.2
2	FAEE	95	5	130–150 160–165	10 15	5.0	100	8.46
3	FAEE	90	10	130–150 160–165	20 20	9.9	99	14.56
4	FAEE	80	20	130–150 160–165	20 30	19.8	98	55.90
5	FAEE	70	30	130–150 160–165	20 35	29.1	97	93.87
6	FAEE	60	40	130–150 160–165	20 40	38.4	96	158.49
7	FAEE	50	50	130–150 160–165	20 45	45.7	91	281.83

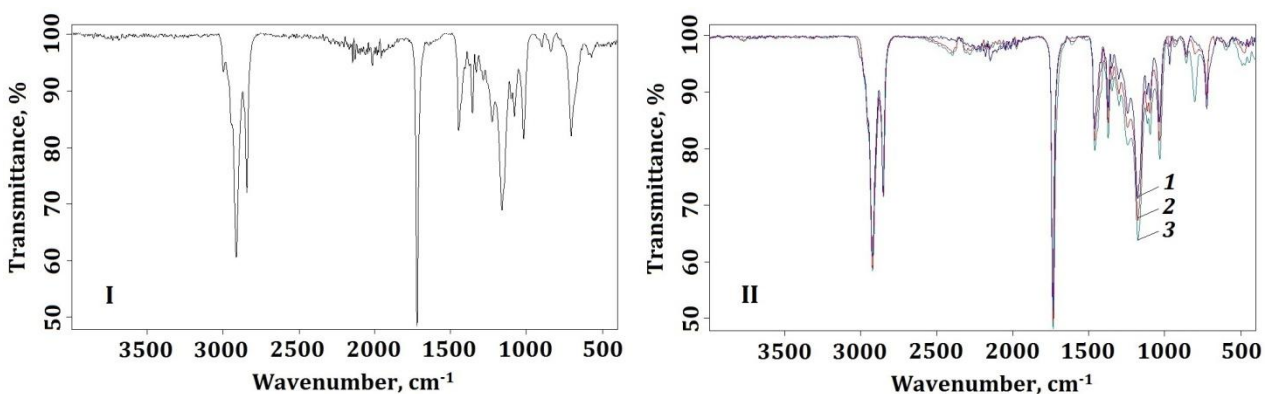
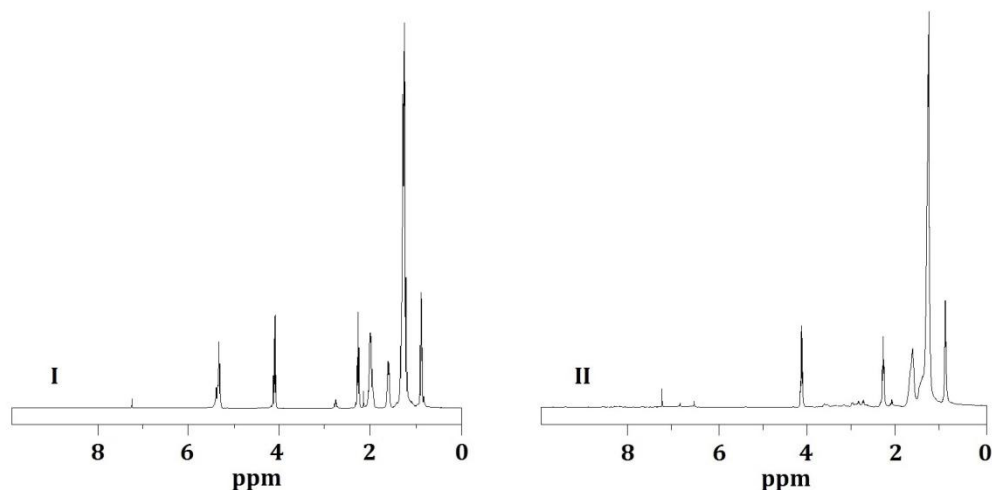
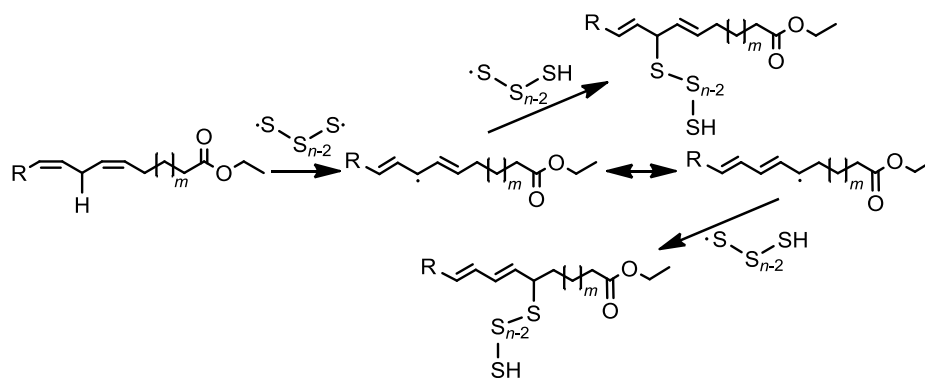


Fig. 1. IR-spectra of FAEE (I) and eterols-nS (II; n: 5 % (1), 19.8 % (2), 38.4 % (3))
Рис. 1. ІЧ-спектри FAEE (I) та етеролів-nS (II; n: 5 % (1), 19.8 % (2), 38.4 % (3))

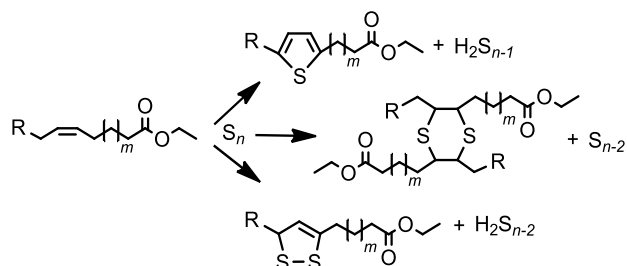
Fig. 2. ^1H NMR-spectra of FAEE (I) and eterol-29.1S (II)Рис. 2. ^1H ЯМР-спектри FAEE (I) та етеролу-29.1S (II)Scheme 2. Formation of unsaturated organic polysulfanes with retention or migration of the double bond.
R - alkyl chainСхема 2. Утворення ненасичених органічних полісульфанів із збереженням чи міграцією подвійного зв'язку.
R - алкільний ланцюг

Окрім вільно-радикального механізму, подібні реакції можуть проходити і за полярним механізмом. Наприклад, міграція подвійного зв'язку може перебігати за $\text{S}_{\text{N}}2'$ -механізмом через взаємодію побічно утворених ненасичених органічних полісульфанів з новими ланцюгами Сульфуру або іншими проміжними сполуками.

Серед побічних реакцій можна відмітити і між- та внутрішньомолекулярну взаємодію полісульфанів з утворенням циклічних систем [1; 2], наприклад, похідних тіофенів чи інших сульфуровмісних гетероциклів відповідно до схеми 3.

Наведені побічні реакції пояснюють, на нашу думку, появу темного забарвлення сульфурованих естерів як наслідок ізомеризації подвійних зв'язків й появи спряжених систем, а також утворення хромофорних сульфопохідних.

Вивчаючи структуру і низькотемпературні перетворення синтезованих сполук в залежності від концентрації Сульфуру



Scheme 3. Formation of sulfur-containing heterocycles from acid esters

Схема 3. Формування сульфуровмісних гетероциклічних похідних естерів кислот

методом диференціальної скануючої калориметрії, нами встановлено наявність твердофазових перетворень в етеролі-5S (рис. 3). Крім того, на кривій залежності теплоємності від температури замість одного ендотермічного піку плавлення реєструється дублет з максимумами за $-44\text{ }^\circ\text{C}$ та $-23\text{ }^\circ\text{C}$, що зумовлено наявністю в суміші частинок різної будови [14]. За концентрації Сульфуру в продукті 9.9% твердофазові перетворення

вже майже не виявляються, що вказує на значне зменшення кількості незв'язаних довгих вуглеводневих ланцюгів, здатних формувати кристалічні ділянки. Водночас залишаються і вільні молекули, здатні до конформаційної впорядкованості, що характеризує нечіткий ендотермічний пік плавлення за $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Починаючи з етерол-19.8S, структура відповідає вже зшитому неупорядкованому стану, що відображено на кривій диференціальної скануючої калориметрії відсутністю ендотерм плавлення та зникненням твердофазових переходів. При цьому, з підвищенням вмісту зв'язаного Сульфуру температура склування збільшується, що зумовлено зростанням кількості й довжини полісульфанових ланцюгів або/та зшиванням молекул естерів. Такі перетворення в структурі підтверджуються значним підвищенням в'язкості етеролів-*nS* зі збільшенням масової частки зв'язаного Сульфуру в кінцевому продукті (табл. 1).

За дослідженнями впливу тривалості (від 30–50 до 240 хв.) та температури процесу (від 160–165 до 210–215 $^{\circ}\text{C}$) на прикладі етерол-15S встановлено, що з підвищенням часу перебігу реакції інтенсивність смуг в області 550–450 cm^{-1} (ν S–S) зростає, що зумовлено наростанням полісульфанових ланцюгів та зшиванням молекул. Це твердження корелюється із симбатним зростанням в'язкості продуктів (з 39.34 до 70.17 mm^2/c). Наприклад, для етерол-15S, одержаного на 90 хв. процесу, кінематична в'язкість за 40 $^{\circ}\text{C}$ становить 50.98 mm^2/c , а на 210 хв. – вже 70.17 mm^2/c . Підвищення температури сульфування, навпаки, приводить до обриву полісульфанових ланцюгів, що відображено в ІЧ-спектрі зниженням інтенсивності валентних коливань S–S (рис. 4). При цьому інтенсивність смуги 800 cm^{-1} , що відповідає тризаміщеним алкенам, зростає, а смуга біля 986 cm^{-1} , що характерна для двох алкільних замісників біля подвійного зв'язку,

зменшується. Це може бути результатом обриву полісульфанових ланцюгів з наступною внутрішньомолекулярною циклізацією. З даних елементного аналізу синтезованих сполук встановлено, що з підвищенням температури реакції масова частка Сульфуру в продукті знижується, а йодне число, навпаки, підвищується. Це вказує на перебіг елімінування, що супроводжується виділенням сірководню за температури вище 180–185 $^{\circ}\text{C}$.

Наступний етап досліджень було спрямовано на пошук активаторів сульфування FAEE. Для цього проаналізовано вплив пришвидшувачів сіркової вулканізації каучуку різного класу і механізму дії, зокрема: цинк оксиду, гуанідину, полігексаметиленгуанідину (PHMG), цинк бутилксантогенату (ZDX), цинк дибутилдитіокарбамату (ZDD) та суміші цинк оксиду з ZDD чи стеариною кислотою (SA), при варіюванні їх масової частки від маси реагентів в межах 2–5 % [15]. Масова частка Сульфуру в основній серії синтезів складала 10 %, що відповідає продукту Dailube GS-550 фірми DIC, розробленого на основі синтетичних ВЖК нафтохімічного походження [16].

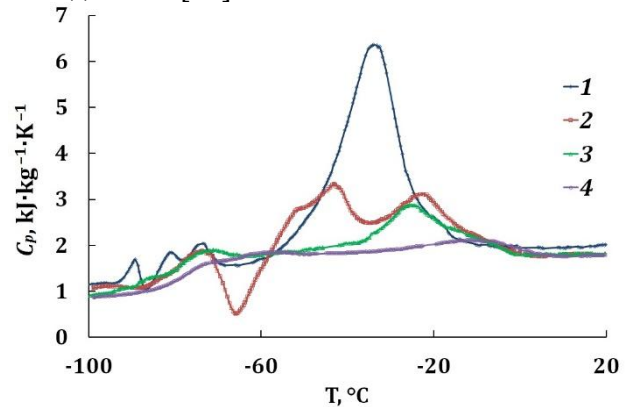


Fig. 3. Dependence of specific heat (C_p) from temperature (T) for FAEE (1), eterol-5S (2), eterol-9.9S (3), eterol-19.8S (4)

Рис. 3. Крива залежності питомої теплоємності (C_p) від температури (T) для FAEE (1), етерол-5S (2), етерол-9.9S (3), етерол-19.8S (4)

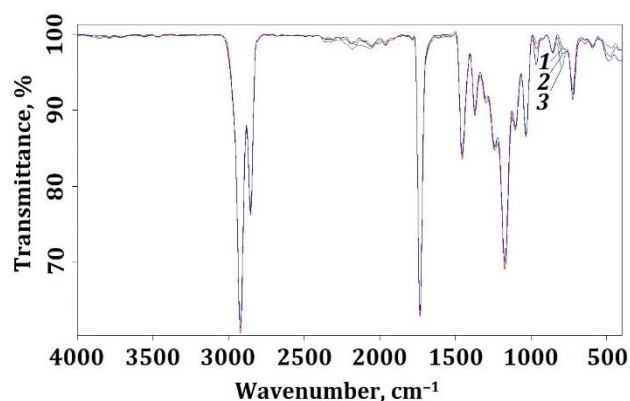


Fig. 4. IR-spectra of eterols-15S obtained at temperature, °C: 160–165 (1); 180–185 (2); 210–215 (3)

Рис. 4. ІЧ-спектри етеролів-15S отриманих за температури, °C: 160–165 (1); 180–185 (2); 210–215 (3)

У процесі синтезів, результати яких зведено в табл. 2, встановлено, що хімічний склад і природа активаторів суттєво і

неоднозначно впливають на перебіг сульфуровання. Використання, наприклад, цинк оксиду (табл. 2, зразок 1) не лише не пришвидшує, а й подовжує сульфуровання естерів. Процес проходить за жорсткіших умов – задовільний вихід продукту 96 % досягається лише за додаткового витримування реакційної суміші при 166–180 °C впродовж 20 хв.

ZDX (зразки 2 і 3) також погіршує умови сульфуровання естерів, при чому, негативний вплив його зростає зі збільшенням концентрації ксантогенату. Якщо за масової частки 2 % ZDX (зразок 2) тривалість додаткової високотемпературної стадії збільшується відносно зразка 3 (табл. 1) на 10 хв., то за 5 мас. % – вже на 25 хв. (табл. 2, зразок 3), при одночасному зменшенні виходів на 4–6 %.

Table 2

Influence of accelerators on esters sulfurization

Таблиця 2

Вплив активаторів на сульфуровання естерів

No	Initial reagents ratio, wt. %		Accelerators		Conditions of sulfurization		Synthesis results	
	FAEE	Sulfur	Name or formula	Mass fraction, %	Temperature, °C	Duration, min	n, %	Yield, wt. %
1	90	10	ZnO	2.0	130–150	20	9.6	96.0
					160–165	25		
					166–180	20		
2	90	10	ZDX	2.0	130–150	20	9.5	95.0
					160–165	20		
					166–180	10		
3	90	10	ZDX	5.0	130–150	20	9.3	93.0
					151–165	20		
					166–180	25		
4	90	10	(NH ₂) ₂ CNH	2.0	130–150	20	10.0	100
					151–160	15		
5	90	10	PHMG	2.0	130–150	20	9.2	92.0
					151–160	20		
6	90	10	ZDD	2.0	130–150	20	9.7	97.0
					151–155	15		
7	90	10	ZDD	5.0	130–150	20	9.4	94.0
					151–155	20		
8	70	30	ZDD	2.0	130–150	20	28.5	95.0
					151–155	30		
9	90	10	ZDD+ZnO	1.5	130–150	20	9.6	96.0
				0.5	151–155	10		
				1.5	130–150	20		
10	90	10	SA+ZnO	1.5	130–150	20	9.7	97.0
				0.5	151–155	10		

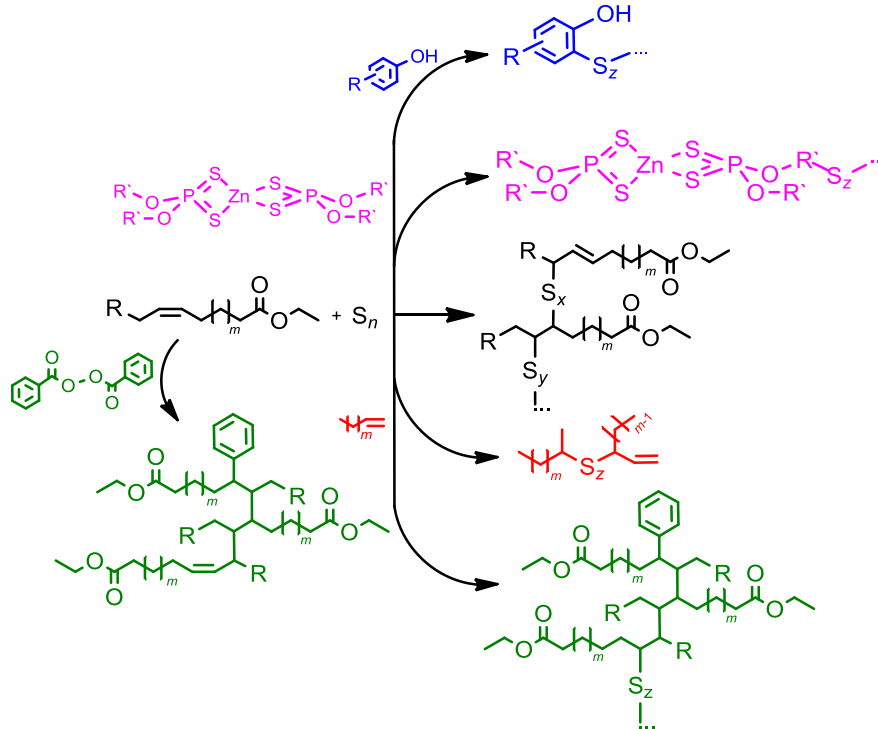
Гуанідини (зразки 4 і 5) прискорюють перебіг процесу, однак цей вплив проявляється опосередковано через продукти амідування естерів. Гуанідин реагує вже за кімнатної температури, а PHMG за 65–75 °C, що супроводжується зміною кольору з жовтого на червоний. В ІЧ-спектрах цих зразків з'являються смуги за 1650 та 1560 см⁻¹, характерні для амідів. Оптимальним

активатором виявився ZDD (зразки 6–8), який забезпечує високі виходи за пом'якшених умов перебігу реакції сульфуровання естерів. Разом з тим, як і у випадку з ZDX, з підвищенням концентрації ZDD вихід осіркованого продукту зменшується, що зумовлено схожим механізмом їх дії [15]. Важливим є той факт, що висока ефективність його зберігається і за масової частки

Сульфуру $\geq 30\%$ (зразок 8).

Нарешті, не зважаючи на описану вище незадовільну дію цинк оксиду, у суміші з ZDD (зразок 9) чи SA (зразок 10) ZnO є ефективним промотором. Виходи 96–97% досягаються при зменшенні тривалості другої стадії сульфурування за 151–155 °C у два рази.

Для покращення експлуатаційних властивостей етеролів-*n*S ми скористалися композиційним методом, створивши суміші етилових естерів і лінійних α -олефінів, вулканізованих естерів пероксидом бензоїлу (BP), нонілфенолів (NPh) чи цинк динонілфенілдитіофосфатів (ZDDP) з наступним їх сульфуруванням за [схемою 4](#).



Scheme 4. Methods of obtaining of modified eterols-*n*S. R` - (C₉H₁₉)Ph
Схема 4. Шляхи одержання модифікованих етеролів-*n*S. R` - (C₉H₁₉)Ph

Співвідношення реагентів, умови та залишаються приблизно однаковими, окрім результату синтезу деяких зразків зведені в додатковій стадії взаємодії естеру з пероксидом бензоїлу за 85–95 °C (зразки 3, 4)

The ratio of initial reagents, conditions and synthesis results of modified eterols-10S

Table 3

Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезу модифікованих етеролів-10S

No	Initial reagents ratio, wt.%						Conditions of sulfurization		Yield, wt.%
	FAEE	S	α -olefins (C ₁₄ –C ₂₀)	BP	NPh	ZDDP	Temperature, °C	Duration, min	
1	85	10	5	–	–	–	130–150	20	100
							160–165	25	
2	70	10	20	–	–	–	130–150	20	100
							160–165	20	
3	88	10	–	2	–	–	85–95	10	99
							130–150	20	
							160–165	20	
4	85	10	–	5	–	–	85–95	20	100
							130–150	20	
							160–165	20	
5	70	10	–	–	20	–	130–150	20	98
							160–165	45	
6	88	10	–	–	–	2	130–150	20	100
							160–165	25	
7	85	10	–	–	–	5	130–150	20	100
							160–165	25	

та підвищення тривалості процесу для суміші з нонілфенолами (зразок 5). При цьому, виходи для всіх зразків залишаються практично кількісними.

Дослідженням експлуатаційних властивостей літійового мастила з використанням модифікованих етеролів-10S встановлено, що за термоокиснювальною стійкістю та трибологічними характеристиками вони

переважають вихідне базове мастило, а деякі зразки, наприклад суміш FAEE з вулканізованими естерами чи з α -олефінами, мають покращені трибологічні характеристики навіть по відношенню до мастила на основі немодифікованого продукту. Результати аналізу практичних властивостей деяких зразків синтезованих додатків наведені в [табл. 4](#).

Table 4

Thermooxidant stability and tribological characteristics of lubricants on the basis of modified eterols-10S

Таблиця 4

Термоокиснювальна стабільність та трибологічні характеристики мастил на основі модифікованих етеролів-10S

No	Additive	Mass fraction of additive, %	Persistence to oxidation by acid value, mg KOH·g ⁻¹		Tribological characteristics	
			Before test	After test	P_c , N	P_w , N
1	–	–	0.51	1.91	657	1568
2	Eterol-10S	2.5	0.53	0.53	823	2323
3	Eterol-10S BP (5 %)	2.5	0.55	0.55	872	2450
4	Eterol-10S α -Olefines (20 %)	2.5	0.52	0.53	784	2450
5	Eterol-10S NPh (5 %)	2.5	0.53	0.55	784	2067
6	Eterol-10S ZDDP (5 %)	2.5	0.56	0.56	696	2450

P_c – critical load; P_w – weld load

Аналізуючи результати вимірювань трибологічних характеристик, серед усіх зразків модифікованих етеролів-10S ми можемо виділити сульфуровані вулканізовані естери ВЖК, що проявили найвищий захист металеві поверхні за жорстких умов тертя. На нашу думку, такого ефекту вдалося досягнути через утворення комплексних полімолекулярних плівок естерів із зовнішніми полісульфановими групами, які здатні одночасно розширювати межі еластично-гідродинамічного режиму і знижувати коефіцієнт тертя в граничному режимі, що й зумовлює потужний захист контактних пар.

Експериментальна частина

Органічні полісульфани отримували шляхом сульфуровання етилових естерів кислот ріпакової олії елементарним Сульфуром. Для проведення синтезу в реактор завантажували реагенти та поступово нагрівали суміш у два етапи: впродовж 10–20 хв. за температури 130–150 °C і 15–45 хв. за 160–165 °C. У разі застосування активатора чи модифікатора сульфур вносили після змішування або взаємодії з естерами; у

результаті одержували сульфуровані етилові естери (етероли-*n*S) з масовою часткою хімічно зв'язаного Сульфуру 5.0–45.7 %. Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації вільного Сульфуру в системі. Момент, за якого Сульфур не кристалізувався з розчину продукту в гексані за охолодження, вважали часом закінчення реакції. До повного завершення процесу суміш витримували за встановлених оптимальних умов ще впродовж 5–10 хв. Після проведення синтезів усі продукти продували Нітрогеном впродовж 30 хв. з метою усунення реакційного сірководню та центрифугували за 5000 об/хв. впродовж 10 хв. для видалення залишкового Сульфуру чи активатора.

Встановлення будови і структури сульфурованих продуктів проводили методами ІЧ-спектроскопії (Фур'є спектрометр Vertex 70), ¹H ЯМР (прилад Bruker AVANCE DRX-500), диференціальної скануючої калориметрії та елементарним аналізом. Термоокиснювальну стійкість встановлювали за ГОСТ 5734-76, трибологічні характеристики – за ГОСТ 9490-75.

ІЧ-спектри вихідної олії та продуктів її трансформації одержані у діапазоні хвильових

чисел 360–4500 cm^{-1} у тонкій плівці. Інтерпретацію спектрів проводили у програмі OPUS 6.0.72.

ЯМР-спектри записували у дейтерованому хлороформі (CDCl_3) з внутрішнім стандартом тетраметилсиланом ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Інтерпретацію накопичених сигналів здійснювали за допомогою програми SpinWorks 4.

Залежність питомої теплоємності від температури зразків етеролів-*n*S отримували в діапазоні температур від -100 до 20 °C за швидкості нагрівання 2 К/хв. та однакової термічної передісторії.

Висновки

Розроблено екобезпечний спосіб одержання ефективних поліфункційних додатків до мастильних матеріалів шляхом сульфування етилових естерів ВЖК елементним Сульфуром. Досліджено будову і склад синтезованих продуктів у залежності від співвідношення вихідних реагентів та умов сульфування. Показано, що темне забарвлення є наслідком перебігу побічних реакцій ізомеризації подвійних зв'язків та появи спряжених систем, а також можливим утворенням хромофорних сульфопохідних. Запропоновано активатори сульфування та хімічні методи модифікування синтезованих продуктів. Показано, що цинк оксид у суміші з цинк дибутилдитіокарбаматом чи стеариновою кислотою пом'якшують умови синтезу ефективних антиокиснювальних і антизадирних додатків до мастильних матеріалів. Встановлено, що попередньою вулканізацією естерів пероксидом бензоїлу перед сульфуванням можна поліпшити трибологічні характеристики запропонованих присадок.

Бібліографічні посилання

- [1] Rudnick L. Lubricant Additives Chemistry and Application. Second edition / L. Rudnick. – New York: CRC Press, 2010. – 777 p.
- [2] Steudel R. The Chemistry of Organic Polysulfanes R-Sn-R ($n > 2$) / R. Steudel // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P. 3905–3945. – Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1021/cr010127m>
- [3] Korff J. Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to «Blue Angel Regulation» / J. Korff, A. Cristano // NLGI Spokesman. – 2000. – Vol. 64, N 8. – P. 22–29.
- [4] Torbacke M. Lubricants: Introduction to Properties and Performance / M. Torbacke, A. K. Rudolphi, E. Kassfeldt. – Chichester: Wiley, 2014. – 210 p.
- [5] Mortier R. M. Chemistry and Technology of Lubricants. Third Edition / R. M. Mortier, M. F. Fox, S. T. Orszulik Eds. – Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer, 2010. – 560 p. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-8662-5>
- [6] Biglova R. Z. Products of Reaction of the Piperylene Fraction with Elemental Sulfur as Additives to Lubricating Oils / R. Z. Biglova, R. F. Talipov, A. U. Galimzyanova // Russ. J. Appl. Chem. – 2008. – Vol. 81, N 3. – P. 443–447. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427208030191>
- [7] Synthesis of a Sulfur-Containing Additive to Transmission Lubricants Based on the C_{20} – C_{26} Fraction of α -Olefins / Yu. V. Popov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86, N 3. – P. 447–449. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427213030257>
- [8] High-Sulfur Additive for Transmission Oils / Yu. V. Popov [et al.] // Chem. Technol. Fuels Oils. – 2014. – Vol. 50, N 3. – P. 202–206. – Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/s10553-014-0509-1>
- [9] Catalytic Sulfidation of C_{12} – C_{14} α -Olefin Fractions / S. M. Ledenyov [et al.] // Chem. Technol. Fuels Oils. – 2015. – Vol. 51, N 5. – P. 454–457. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/s10553-015-0624-7>
- [10] Пат. 106566 України, МПК¹⁰ C10M177/00, 111/00; C 07 M 67/00. Спосіб модифікації олій з одержанням продукту, придатного для використання як базової оливи та/або поліфункціональної присадки для композицій мастильних матеріалів / Поп Г. С., Бодачівський Ю. С., Бодачівська Л. Ю., Кухар В. П., Патриляк К. І., Охріменко М. В. (Україна) ; заявник та патентовласник ІБОНХ НАН України (Україна) – № а2013, 11438 ; заявл. 27.09.2013 ; опубл. 10.09.14, Бюл. № 17. – 8 с.
- [11] Bodachivskiy Yu. S. Synthesis and Structure of Sulfur-Containing Antifricition Additives for Lubricants / Yu. S. Bodachivskiy, G. S. Pop // Катализ и нефтехимия. – 2014. – N 23. – P. 15–20.
- [12] Сіренко Г. О. Вплив каталізатора сульфидування на навантажувальну здатність мастильних матеріалів наноплівки ріпакової оливи на металевих поверхнях / Г. О. Сіренко, О. В. Кузишин, Б. Л. Литвин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – N 1 (10). – С. 189–192.
- [13] Pretsch E. Structure Determination of Organic Compound / E. Pretsch, P. Bühlman, M. Badertscher. – Berlin: Springer, 2009. – 433 p.
- [14] Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials / B. Wunderlich. – Berlin: Springer, 2005. – 894 p.
- [15] Бодачівський Ю. С. Вплив активаторів на сульфування естерів вищих жирних кислот олій / Ю. С. Бодачівський, Г. С. Поп, С. П. Рогальський // Катализ и нефтехимия. – 2015. – N 24. –

C. 41–46.

- [16] Sulfur Petroleum Extreme Pressure Additives. Way of Access : <http://www.dic-global.com/eu/en/products/additive/sulfur/>

References

- [1] Rudnick, L. (2010). *Lubricant Additives Chemistry and Application* (Second edition). New York, USA: CRC Press.
- [2] Steudel, R. (2002). The Chemistry of Organic Polysulfanes R-Sn-R ($n > 2$). *Chem. Rev.*, 102, 3905–3945. doi: 10.1021/cr010127m
- [3] Korff, J., & Cristano, A. (2000). Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to «Blue Angel Regulation». *NLGI Spokesman*, 64(8), 22–29.
- [4] Torbacke, M., Rudolphi, A.K., & Kassfeldt, E. (2014). *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*. Chichester, United Kingdom: Wiley.
- [5] Mortier, R. M., Fox, M. F., & Orszulik, S. T. (Eds.) (2010). *Chemistry and Technology of Lubricants* (Third Edition). Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer. doi: 10.1007/978-1-4020-8662-5
- [6] Biglova, R. Z., Talipov, R. F., & Galimzyanova, A. U. (2008). Products of Reaction of the Piperylene Fraction with Elemental Sulfur as Additives to Lubricating Oils. *Russ. J. Appl. Chem.*, 81(3), 443–447. doi: 10.1134/S1070427208030191
- [7] Popov, Yu. V., Uskach, Ya. L., Ledenyov, S. M., Kroman, D. A., & Pavlova, V. A. (2013). Synthesis of a Sulfur-Containing Additive to Transmission Lubricants Based on the C₂₀–C₂₆ Fraction of α -Olefins. *Russ. J. Appl. Chem.*, 86(3), 479–481. doi: 10.1134/S1070427213030257
- [8] Popov, Yu. V., Uskach, Ya. L., Ledenyov, S. M., Tokmacheva, N. Yu., & Dontsovav, O. N. (2014). High-Sulfur Additive for Transmission Oils. *Chem. Technol. Fuels Oils*, 50(3), 202–206. doi: 10.1007/s10553-014-0509-1
- [9] Ledenyov, S. M., Popov, Yu. V., Kroman, D. A. & Pavlova, V. A. (2015). Catalytic Sulfidation of C₁₂–C₁₄ α -Olefin Fractions. *Chem. Technol. Fuels Oils*, 51(5), 454–457. doi: 10.1007/s10553-015-0624-7
- [10] Pop, G. S., Bodachivskyi, I. S., Bodachivska, L. I., Kukhar, V. P., Patriliak, K. I., & Okhrimenko, M. V. (2014). *Ukraine Patent No. 106566*. Kyiv, Ukraine. BPCI NAS of Ukraine.
- [11] Bodachivskyi, Yu. S., & Pop, G. S. (2014). Synthesis and Structure of Sulfur-Containing Antifricition Additives for Lubricants. *Katal. Neftehim.*, 23, 15–20.
- [12] Sirenko, H. A., Kuzyshyn, O. V., & Lytvyn, B. L. (2009). [Influence of Sulfidizing Catalyst on Loading Capacity of Lubricating Nanofilms of Rape Oil on Metal Surfaces]. *Phys. Chem. Solid State*, 1(10), 189–192 (in Ukrainian).
- [13] Pretsch, E., Bühlman, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compound*. Berlin, Germany: Springer.
- [14] Wunderlich, B. (2005). *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Germany: Springer.
- [15] Bodachivskyi, Yu. S., Pop, G. S., & Rogalskyi, S. P. (2015). [Effect of Accelerants on Oil's Fatty Acid Esters Sulfurization]. *Katal. Neftehim.*, 24, 41–46 (in Ukrainian).
- [16] Sulfur Petroleum Extreme Pressure Additives. Retrieved from <http://www.dic-global.com/eu/en/products/additive/sulfur/>