

Вплив активаторів на сульфуровування естерів вищих жирних кислот олій

Ю.С. Бодачівський, Г.С. Поп, С.П. Рогальський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Використанням активаторів вулканізації синтезовано низку сульфуровмісних етилових естерів вищих жирних кислот ріпакової і соняшникової олій. Встановлено, що найефективніші активатори знижують температуру і скорочують тривалість перебігу реакції сульфуровування. Розроблені мастила й оливи за використання синтезованих сульфанив вирізняються поліпшеними трибологічними, захисними та антиокиснювальними властивостями.

Зношування рухомих частин механізмів конструкційних матеріалів, тривалість і ефективність їхньої роботи залежать від навантаження та інтенсивності процесів тертя. Для захисту поверхонь від передчасного зношування використовують мастильні матеріали (ММ), які істотно збільшують довговічність роботи різноманітних машин і механізмів. Загалом ММ – це складна система, що містить базову оливу (дисперсійне середовище) і функціональні присадки, які врегульовують численні експлуатаційні властивості композицій, а з боку трибології відповідають за антифрикційні (АФ) та антизадирні (АЗ) характеристики. Хоча між останніми не існує чіткої межі, оскільки в різних умовах вони можуть виконувати як АФ, так і АЗ функції, їхня відмінність простежується за механізмом дії [1]. АФ добавки сорбуються на поверхні й розширюють межу еластично-гідродинамічного режиму, АЗ знижують коефіцієнт тертя у граничному режимі внаслідок перебігу трибохімічних реакцій з поверхнею за підвищених навантажень і/або температур [2].

Універсальними присадками, що не тільки забезпечують високі трибологічні характеристики, а й поліпшують антиокиснювальні властивості ММ, є синтетичні сульфуровмісні олефіни, естери, кислоти та їх чисельні похідні [1]. Ці присадки, що мають дещо кращі АЗ і токсикологічні властивості, поступово витіснили з ринку хлорозаміщені парафіни та фосфоровмісні сполуки [1, 3, 4]. Дедалі зростаюча вартість і дефіцит нафтової сировини разом із незадовільними токсиколого-екологічними властивостями сприяли пришвидшеному переходу галузі ММ на відновлювану рослинну сировину, зокрема олій й численні продукти олеохімії. Осірковані олії порівняно з нафтохімічними алкенами мають поліпшені змащувальні, а сульфуровмісні естери низькомолекулярних спиртів і вищих жирних кислот (ВЖК) олій – ще й антиокиснювальні властивості.

Нині найширше використовують чотири основні шляхи синтезу сульфуровмісних речовин і матеріалів. Серед них – взаємодія ненасичених вуглеводнів з еле-

ментним сульфуром (пряме сульфуровування) чи сірководнем під тиском, сульфохлорування дитіохлоридом або хлорування з наступним дехлоруванням сульфідом натрію [1]. Сірководневий метод вирізняється складністю апаратурного оснащення для забезпечення високого тиску (1,5–2,0 МПа для естерів чи 5–6 МПа для низькокиплячих алкенів) і довготривалістю процесу (6–7 год) [1, 5]. Сульфохлорування і хлорування – процеси двостадійні, потребують проведення дехлорування сульфідом натрію та наступної утилізації побічних продуктів реакції.

У працях [6–8] наведено приклади застосування пришвидшувачів процесів сульфуровування ненасичених сполук різного походження. Зокрема автори [6] описали каталітично-активувальний вплив амінів, неорганічних солей, що містять аніони S^{2-} , OH^- , CN^- , Γ , $S_2O_3^{2-}$, кислот Льюїса, деяких металів, активованого вугілля. Професор Г.О. Сіренко та співавт. [7, 8] вивчили використання як каталізаторів сульфуровування ВЖК олій дифенілтіосечовини й дитіодиморфоліну. Насправді, оскільки за температури проведення процесу (180–200 °С) ці речовини розкладаються, наприклад дитіоморфолін із виділенням чадного газу, оксидів сульфурі та нітрогену, вони виконують роль не каталізаторів, а активаторів сульфуровування й, можливо, інгібіторів корозії.

З техніко-економічних і екологічних міркувань найприйнятнішим способом сульфуровування залишається дія на ненасичені сполуки елементним сульфуром. Як і для широковідомих процесів вулканізації каучуків та гумово-технічних сумішей пряме сульфуровування проводять також із використанням активаторів [9]. Їхні тип і природа визначають умови зв'язування сульфурі, структуру і властивості кінцевого продукту, тобто активатори не тільки пришвидшують перебіг реакції, а й безпосередньо впливають на хімізм процесу і склад вулканізату. На сьогодні неорганічні пришвидшувачі маловідомі, тоді як активатори органічної природи, зокрема дитіокарбамати, ксанто-

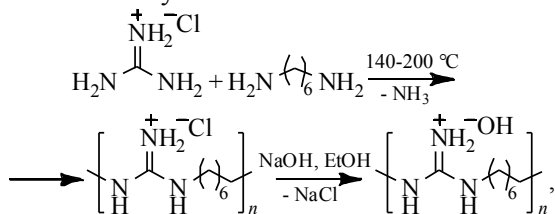
генати, гуанідини, тіурами, тіазоли, набули широкого використання [9].

Метою нашої роботи було дослідження впливу активаторів на процес сульфуровання етилових естерів вищих жирних кислот (Ет-ВЖК) та встановлення взаємозв'язку будови і властивостей отриманих продуктів.

Експериментальна частина

Вибір основного реагенту ґрунтувався на результатах наших попередніх досліджень [10], в яких доведено технологічну та екологічну доцільність використання Ет-ВЖК ріпакової і соняшникової олій. Масова частка сульфуру в основній серії синтезів становила 10 %, що відповідає продукту Dailube GS-230S фірми DС, розробленому на основі синтетичних естерів ВЖК нафтохімічного походження [11].

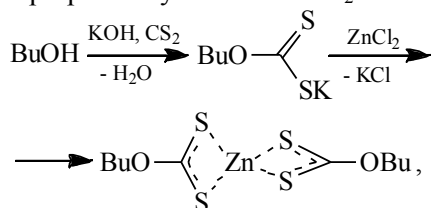
Активаторами слугували оксид цинку, гуанідин, полігексаметиленгуанідин (ПГМГ), бутилксантогенат цинку (БК-Zn) та дибутилдитіокарбамат цинку (ДБД-Zn) за варіювання їх масової частки в межах 2–5 %. Оксид цинку та гуанідин використовували марки х.ч., ПГМГ синтезували за методикою [12] і виділяли з гідрохлориду ПГМГ (ПГМГ-HCl) нейтралізацією NaOH у розчині етанолу.



де Et – C₂H₅.

Для цього ПГМГ-HCl розчиняли в етанолі (мас. частка 10 %), добавляли еквімолярну кількість NaOH і перемішували впродовж 60 хв. Утворений NaCl відфільтровували, отриманий спиртовий розчин ПГМГ-основи (ступінь полімеризації $n = 110$) змішували з естером.

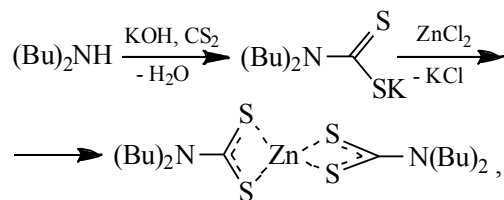
БК-Zn одержували за реакцією обміну бутилксантогенату калію з хлоридом цинку у водному розчині. Для цього до розчину KOH в бутанолі поступово добавляли CS₂ за охолодження до 0–5 °C і постійного перемішування впродовж 30 хв. Після завершення подачі CS₂ за зазначених умов суміш витримували ще 40 хв. Утворену масу жовтого кольору розчиняли у воді й добавляли розраховану кількість ZnCl₂.



де Bu – C₄H₉.

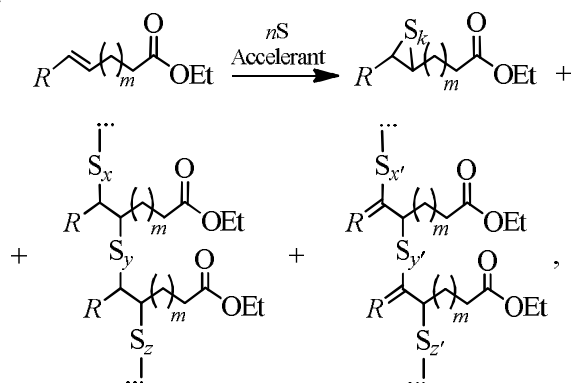
Білі кристали БК-Zn відфільтровували, кілька разів промивали діетиловим етером і висушували у вакуум-сушильній шафі. Вихід – 92 %.

ДБД-Zn синтезували за методикою, описаною в [13], за такою схемою:



Для цього 0,12 моль KOH розчиняли у 3–5 см³ води і змішували з 0,12 моль сірковуглецю в бензолі. До цієї суміші за температури 0–5 °C і постійного перемішування добавляли 0,1 моль дибутиламіну впродовж 60 хв. Утворений дибутилдитіокарбамат калію осаджували петролейним етером, розчиняли у воді й змішували з водним розчином ZnCl₂. При цьому отримували нерозчинний у воді ДБД-Zn, який відфільтровували, промивали водою та діетиловим етером і висушували у вакуум-сушильній шафі. Вихід ДБД-Zn – 89 %.

Процеси сульфуровання Ет-ВЖК залежно від типу, природи та концентрації активатора дещо відрізняються. Однак загалом перебіг реакції відповідає такій схемі:



де R – вуглеводневий ланцюг; n – масова частка S (10 і 30 % від загальної маси); $k = n - (x + y + z + x' + y' + z')$; $m = 6-12$.

Для проведення синтезу в реактор завантажували розраховані кількості Ет-ВЖК та активатора. Температуру плавно підвищували до повного розчинення або диспергування каталізатора в естері, після чого добавляли сульфур. Нагрівали суміш у два або три етапи з витриманням за температури 130–150, 151–(155–165) і 166–180 °C. Температура і тривалість витримання залежали від природи й механізму дії активатора. Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації вільного сульфуру в реакційній масі. Момент, коли сульфур переставав викристалізовуватися з розчину продукту реакції у гептані після охолодження до кімнатної температури, вважали часом закінчення реакції. Після остигання реакційної суміші активатори (окрім гуанідинів) відокремлювали на центрифугі за підтримання режиму 6000 об/хв упродовж 5 хв. Сульфурований естер декантували, активатор переносили на фільтр, видаляли рештки продукту і промивали петролейним етером.

Таблиця 1. Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати сульфування естерів

Номер зразка	Мас. частка вихідного реагенту, %		Активатори		Умови сульфування		Результати синтезу	
	Ет-ВЖК	Сульфур	Назва або формула	Мас. частка, %	Температура, °С	Тривалість, хв	Мас. частка S, %	Вихід мас. частки, %
1	90	10	–	–	130–150 160–165	20 20	10,0	100
2	90	10	ZnO	2,0	130–150 160–165 166–180	20 25 20	9,6	96,0
3	90	10	БК-Zn	2,0	130–150 160–165 166–180	20 20 10	9,5	95,0
4	90	10	БК-Zn	5,0	130–150 151–165 166–180	20 20 25	9,3	93,0
5	90	10	(NH ₂) ₂ CNH	2,0	130–150 151–160	20 15	10,0	100
6	90	10	ПГМГ	2,0	130–150 151–160	20 20	9,2	92,0
7	90	10	ДБД- Zn	2,0	130–150 151–155	20 15	9,7	97,0
8	90	10	ДБД- Zn	5,0	130–150 151–155	20 20	9,4	94,0
9	70	30	ДБД- Zn	2,0	130–150 151–155	20 30	28,5	95,0
10	90	10	ДБД- Zn ZnO	1,5 0,5	130–150 151–155	20 10	9,6	96,0

Співвідношення вихідних реагентів, концентрація й тип активаторів, умови і результати синтезу сульфування Ет-ВЖК зведено в табл. 1.

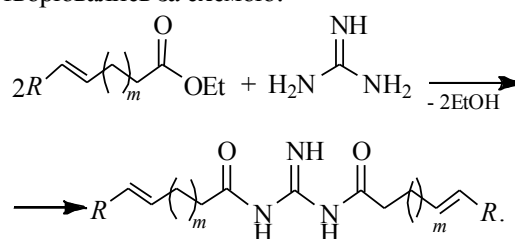
Будову синтезованих речовин встановлювали методами ІЧ-спектроскопії та елементним аналізом, властивості ММ на їхній основі визначали за стандартами: антиокиснювальні – за ГОСТ 5734-76, трибологічні – за ГОСТ 9490-75, вплив на корозію металів – за ГОСТ 9.080-77.

Результати досліджень та їх обговорення

З аналізу результатів синтезів, наведених у таблиці 1, чітко простежується вплив досліджених речовин на перебіг процесу сульфування естерів ВЖК олій відносно зразка 1, отриманого без активатора реакції. Так, оксид цинку (зразок 2) не тільки не пришвидшував, а й відчутно гальмував сульфування – температура і тривалість процесу зростали на 15 °С і 25 хв відповідно за зменшення виходу продукту на 4 %.

Бутилксантогенат цинку (зразки 3, 4) також погіршував умови сульфування естерів, причому негативний вплив його зростає з підвищенням концентрації активатора. Так, якщо при додаванні масової частки БК-Zn 2 % (зразок 3) тривалість процесу відносно зразка 1 збільшувалась на 10 хв, то при додаванні масової частки 5 % – вже на 25 хв (зразок 4) за одночасного підвищення температури сульфування до 166–180 °С і зменшення виходів на 5–7 %.

Гуанідин (зразок 5, табл. 1) та ПГМГ (зразок 6, табл. 1) пришвидшували перебіг процесу, однак цей вплив виявлявся опосередковано через продукти амідування, що утворювались за схемою:



З'ясувалося, що гуанідин реагує з Ет-ВЖК вже за кімнатної температури, а ПГМГ – за 65–75 °С. При цьому колір суміші змінювався з жовтого на червоний, а в ІЧ-спектрах виділених зразків з'являлися смуги, характерні для амідів. З підвищенням температури з реакційної суміші спочатку відганявся етанол, а за 151–160 °С упродовж 15–20 хв процес завершувався кількісним утворенням цільового продукту. Вихід 92 % у випадку ПГМГ зумовлений утворенням наприкінці процесу нерозчинних у системі сульфуровмісних амідів полігуанідину. Цей осад диспергується у водних розчинах кислот і не має практичного застосування.

Оптимальним активатором виявився дибутилдитіокарбамат цинку (зразки 7–9), який забезпечував високі виходи і задовільну якість продуктів за пом'якшених умов перебігу реакції сульфування естерів. Разом з

тим, як і для БК-Zn, з підвищенням концентрації ДБД-Zn вихід сульфурованого продукту зменшувався, що зумовлено подібним механізмом їх дії.

Ксантогенати, як і дитіокарбамати, належать до ультрапришвидшувачів. У процесах вулканізації каучуків вони працюють за мінімальних кількостей сульфур (мас. частка 2–3 %) і температури 80–125 °С [9]. Проте в разі сульфуровання естерів їхня активність знижується, а за збільшення масової частки сульфур до 10 % взагалі виключається активувальна дія ксантогенатів. Водночас ДБД-Zn пришвидшує перебіг сульфуровання естерів. За концентрації 2 % виходи перевищують 95 %. Цікавим і важливим є той факт, що висока ефективність його зберігається і за масової частки сульфур ≥ 30 % (зразок 9, табл. 1).

Нарешті, незважаючи на інгібувальну дію оксиду цинку в складі комплексного пришвидшувача сульфуровання естерів з дитіокарбаматом цинку і ZnO (зразок 10), останній виявився ефективним промотором. Вихід 96 % досягався в разі зменшення тривалості високотемпературної стадії сульфуровання у 2 рази.

Оцінивши результати синтезів, у цілому можна констатувати, що основним недоліком апробованих пришвидшувачів процесу сульфуровання Ет-ВЖК олій (окрім гуанідинів) є виділення сірководню. Основною причиною цього, згідно з дослідженням механізму вулканізації каучуків за наявності дитіокарбаматів цинку [14], є хімізм дії пришвидшувача, що відбувається за схемою.

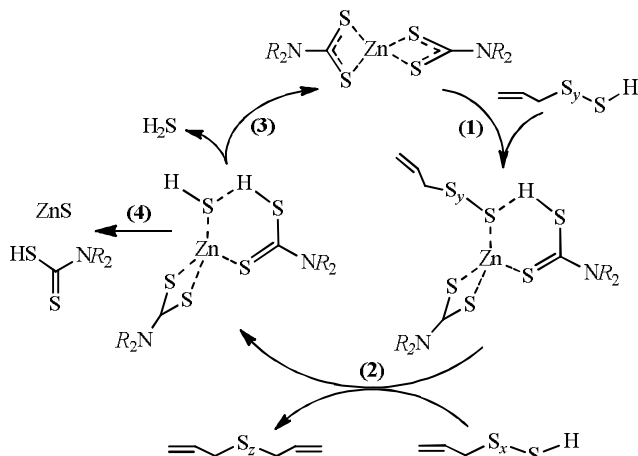


Схема активування і розкладання діалкілдитіокарбаматів цинку в процесі сульфуровання ($z = x + y + 1$)

Із наведеної схеми видно, що на стадії (1) дитіокарбамати взаємодіють з тіолами, які утворюються при заміщенні водню метильної групи біля подвійного зв'язку. Наступне приєднання до каталітичного комплексу іншої молекули тіолу зумовлює утворення полісульфанів (2) з вивільненням сірководню під час регенерації активатора (3). Крім того, активатор частково розкладається до сульфиду цинку й дитіокарбамінової кислоти (4). Останнє ми підтвердили спектральними дослідженнями і даними елементного аналізу твердої фази, що залишається після сульфуровання.

ІЧ-спектроскопією також доведено, що будова сульфурованих естерів залежить від природи активатора. Як уже зазначалося, в спектрах продуктів, отриманих із використанням гуанідинів, ідентифікуються смуги, характерні для амідів.

Спектри зразків, одержаних без активаторів та з ZnO і БК-Zn, практично ідентичні, однак дещо відрізняються від продуктів, добутих з ДБД-Zn. Основна їхня відмінність полягає у різному співвідношенні інтенсивності смуг коливань в інтервалі 990–960 см⁻¹, притаманних дизаміщенням, і 840–800 см⁻¹ – тризаміщенням похідним алкенів [15]. Попередніми дослідженнями [10] ми довели, що поява таких смуг зумовлена утворенням побічних продуктів унаслідок заміщення атомів водню метиленової групи в α -положенні (990–960 см⁻¹) або біля подвійного зв'язку (840–800 см⁻¹). Для продукту, отриманого з використанням ДБД-Zn, менша інтенсивність цих смуг вказує на сповільнення перебігу побічних реакцій, тоді як висока інтенсивність смуг валентних S–S-коливань за 550–450 см⁻¹ підтверджує утворення переважно основного продукту.

Крім синтезів і доведення будови сульфуровмісних Ет-ВЖК порівняльними дослідженнями властивостей ММ, отриманих на їхній основі (табл. 2), виявлено низку цікавих закономірностей, які, з одного боку, вказують на вагомий роль присадки і можливість цілеспрямованого керування експлуатаційними властивостями, а з іншого, дозволяють пришвидшити їх практичне застосування.

Зокрема встановлено, що в жорстких умовах – після витримування зразків за 120 °С упродовж 10 год – їхні кислотні числа (КЧ) практично не змінюються, тобто антиокиснювальні характеристики усіх розроблених ММ (зразки 3–6), на відміну від вихідного зразка 1, залишаються високими.

Сульфуровмісні естери мають добрі захисні властивості щодо чорних металів. На чавуні та сталі ШХ-15 не помічено навіть слідів корозії. Водночас зразок 2, отриманий сульфурованням без використання жодних активаторів, як з часом, так і за підвищення температури, спричинює потемніння поверхні мідних пластин. Детальним аналізом встановлено, що це пов'язано з дією на мідь активного сульфору нестійких полісульфанових ланцюгів, що супроводжується утворенням сульфідів міді.

На прикладі розроблених ММ ми переконливо довели, що продукти, синтезовані з використанням пришвидшувачів типу дитіокарбаматів або ксантогенатів (зразки 3 і 4, табл. 2), зменшують вплив активного сульфур, а в присутності оксиду цинку чи гуанідинів (зразки 5, 6) – взагалі запобігають корозії. Антикорозійний вплив БК-Zn або ДБД-Zn очевидно зумовлений розкладанням активатора й появою у складі ММ інгібіторів – ксантогенатових чи дитіокарбамінових кислот. Не виключений і безпосередній захист міді ксан-

Таблиця 2. Властивості мастила літол із синтезованими сульфуровмісними присадками

Номер зразка	Активатор сульфурування	Мас. частка присадки у мастилі, %	Стійкість до окиснення за КЧ, мг КОН/г		Стійкість до корозії		Трибологічні характеристики	
			до випробування	після випробування	на сталі	на міді	$P_{кр}$, Н	$P_{зв}$, Н
1	Немає	Немає	0,51	1,91	витримує	витримує	657	1568
2	Немає	2,5	0,53	0,53	витримує	не витримує	657	2323
3	БК-Zn	2,5	0,38	0,40	витримує	не витримує	784	2067
4	ДБД- Zn	2,5	0,33	0,36	витримує	не витримує	823	1960
5	(NH ₂) ₂ CNH	2,5	0,26	0,26	витримує	витримує	657	2195
6	ZnO	2,5	0,49	0,50	витримує	витримує	696	2450

Примітка: $P_{кр}$ – критичне навантаження; $P_{зв}$ – навантаження зварювання

тогенатами й дитіокарбаматами, частково розчиненими в продукті.

Виявлений антикорозійний вплив пояснює деякі закономірності погіршення АЗ властивостей сульфанив, синтезованих в присутності активаторів. Якщо сульфуровмісний Ет-ВЖК олій (зразок 2) через активну взаємодію сульфуру виявляє потужну трибохімічну активність на поверхні металу [1, 3], то часткова сорбція і слабка вандерваальсова взаємодія сульфуровмісних амідів гуанідину та ксантогенатових або дитіокарбамінових кислот – продуктів розкладення БК-Zn і ДБД-Zn – екранує поверхню, ослаблює взаємодію сульфанив із металом і унеможливує виявлення ними трибологічних функцій. Однак у продуктів, отриманих в присутності оксиду цинку (зразок 6) – індиферентного активатора реакції сульфурування, навпаки, поліпшуються як антикорозійні, так і АЗ властивості. З'ясування природи цього неординарного факту потребує подальших поглиблених досліджень.

Висновки

1. Досліджено вплив різного типу активаторів на процес сульфурування етилових естерів ВЖК ріпакової і соняшникової олій. Найефективнішими серед них виявилися дибутилдитіокарбамат цинку та його суміш з оксидом цинку, за добавлення яких знижується температура і скорочується тривалість перебігу реакції на 6 і 13–25 % відповідно.

2. На основі синтезованих продуктів розроблено мастила з поліпшеними трибологічними, захисними та антиокиснювальними характеристиками.

3. Встановлено, що ММ, отримані з використанням сульфуровмісних естерів ВЖК олій, не спричинюють корозії чавуну і сталі, а в присутності оксиду цинку та сумішей сульфанив з амідами гуанідинів ще й запобігають корозії міді.

4. Доведено, що трибологічні характеристики мастил на базі синтезованих сполук неоднозначні й істотно залежать від типу і природи використаного активатора. Серед продуктів з найкращими антикорозійними і протизадирними властивостями несподівано було виявлено сульфани, отримані з використанням оксиду

цинку – пасиватора реакції сульфурування естерів ВЖК олій, що потребує подальших досліджень.

1. Rudnick L., *Lubricant Additives Chemistry and Application. Second Edition*, New York, CRC Press, 2010, 777.

2. Пасальский Б., Родж'єрс М., Жмудь Б., *Товари і ринки*, 2011, (1), 158–169.

3. Calhoun S.F., *Antiwear and extreme pressure additives for greases*, ASLE Trans., 3 (1960), 208–214.

4. Cristano A., *Requirements for environmentally acceptable greases according to "Blue Angel Regulation"*, NLGI Spokesman, 2000, 64 (8), 22–29.

5. The Lubrizol Corporation, *Pat. EU*, Publ. 07.06.1995.

6. Кравчук Г.Г., Поп Г.С., Главати Л.О., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (9–10), 67–71.

7. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Литвин Б.Л., *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, 1 (10), 189–192.

8. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Мідак Л.Я. та ін., *Там само*, 2007, 8 (3), 641–650.

9. Гофманн В., *Вулканизация и вулканизирующие агенты*, Москва, Химия, 1968.

10. Bodachivskiy Yu.S., Pop G.S., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 27–35.

11. <http://www.dicglobal.com/eu/en/products/additive/sulfur/>

12. Рогальський С.П., Каменєва Т.М., Бардо Ж-Ф. та ін., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (20), 58–63.

13. Бьрько В.М., *Дитіокарбаматы*, Москва, Наука, 1984.

14. Nieuwenhuizen P.J., Ehlers A.W., Haasnoot J.G. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, 121, 163–168.

15. Pretsch E., *Structure Determination of Organic Compound*, Berlin, Springer, 2009.

Надійшла до редакції 08.05.2015 р.

Влияние активаторов на сульфурирование сложных эфиров высших жирных кислот растительных масел

Ю.С. Бодачевский, Г.С. Поп, С.П. Рогальский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Использованием активаторов вулканизации синтезирован ряд сульфурсодержащих этиловых эфиров высших жирных кислот рапсового и подсолнечного масел. Показано, что наиболее эффективные активаторы снижают температуру и сокращают продолжительность протекания реакции сульфурирования. Разработанные смазки и масла при использовании синтезированных сульфанов отличаются улучшенными трибологическими, защитными и антиоксидантными свойствами.

Effect of accelerators on oil higher fatty acid esters sulfurization

Yu.S. Bodachivskyi, G.S. Pop, S.P. Rogalskyi

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

Sulfur-containing higher fatty acid ethyl esters of rapeseed and sunflower oils were synthesized using vulcanization accelerators. It was demonstrated that the most effective accelerants decreased the temperature and duration of sulfurization. The lubricants and oils developed with the use of synthesized sulfanes exhibit better tribological, protective and antioxidant properties.