

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ІМЕНІ В.П. КУХАРЯ**

**Боначівський Юрій Станіславович**

УДК 621.9.079:621.7.079 (031)

**СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ Й ЗАСТОСУВАННЯ ОЛЕОХІМІЧНИХ  
ПОЛІСУЛЬФАНІВ**

02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

**Поп Григорій Степанович,**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
ім. В.П. Кухаря НАН України,  
завідувач відділу поверхнево-активних речовин

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

**Патриляк Любов Казимирівна**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
ім. В.П. Кухаря НАН України,  
завідувач відділу каталітичного синтезу

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України,

доктор хімічних наук, професор

**Брей Володимир Вікторович,**

директор Інституту сорбції та проблем ендоекології  
НАН України

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

**Гудзенко Наталія Василівна**

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України,

старший науковий співробітник

відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів

Захист відбудеться 26 жовтня 2018 р. о 12-й год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України за адресою: 02094, Київ-94, вул. Мурманська, 1.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

Автореферат розісланий      вересня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В.О.Євдокименко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Діорганілсульфани  $R-S_n-R$  ( $R$  – органіл) – ковалентні сполуки, що містять в своїй структурі дивалентний сульфур ( $n = 1$ ) чи полісульфанові угруповання ( $n \geq 2$ ), які наділяють їх комплексом специфічних властивостей. Незважаючи на різноманітне застосування і потреби промисловості, більшість методів отримання органосульфанив (ОС) засновані на важко біорозкладаваній нафтохімічній сировині, потребують використання токсичних реагентів, підвищеного тиску, високовартісних каталізаторів та додаткової стадії утилізації побічних продуктів. В сукупності приведені аргументи зумовлюють пошук нових методів синтезу ОС із залученням екобезпечної відновлювальної сировини. У цьому зв'язку хімічні перетворення ліпідів та їхніх похідних з отриманням перспективних «зелених» ОС, є актуальними як в загальнонауковому плані, так і з боку їхнього практичного використання.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана в рамках планових науково-дослідних робіт відділу поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України: «Олеохімічний синтез ПАР і практично важливих ультрадисперсних речовин в мікроемульсіях» (№ держреєстрації 0112U002652, 2012-2016 рр.), «Синтез поверхнево-активних речовин і ультрадисперсних речовин у міцелярних і мікроемульсійних системах» (№ держреєстрації 0117U000098, 2017-2020 рр.), «Розробка та впровадження oleохімічних багатофункціональних додатків до мастильних матеріалів і пластичних мастил покращеної якості» цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біологічні ресурси і новітні технології біоенергоконверсії» (№ держреєстрації 0113U003671, 2013-2017 рр.), «Розроблення безвідходного комплексу енергоефективних і ресурсозберігаючих технологій з виробництва паливно-мастильних матеріалів на базі олійних культур та побічних продуктів від їх виробництва» Цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку (№ держреєстрації 0115U002922, 2015-2019 рр.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є синтез полісульфанів на основі ліпідів, встановлення механізму сульфурування, дослідження будови, властивостей і шляхів застосування нових речовин.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних завдань:

- Провести сульфурування алкілових естерів жирних кислот (АЕЖК) олій та курячого жиру за різних умов перебігу реакцій.
- Встановити механізми сульфурування, будову і властивості отриманих продуктів.
- Дослідити вплив активаторів на сульфурування АЕЖК.
- Розробити методи комплексної хімічної трансформації АЕЖК вулканізуючими агентами та дослідити їхні властивості.

– З використанням синтезованих речовин розробити мастильні матеріали та дослідити їхні властивості.

– Розробити технічні умови і технологічні регламенти на виробництво дослідних партій ОС і пластичного мастила.

– В умовах діючих підприємств виготовити дослідні партії поліфункційного додатка і пластичного мастила, провести порівняльні випробування їхньої якості та видати рекомендації з організації дослідно-промислового виробництва.

**Об'єкт дослідження** – синтез, властивості та застосування полісульфанів.

**Предмет дослідження** – олеохімічні полісульфани.

**Методи дослідження** – хімічний синтез, елементний аналіз, ІЧ- та ЯМР-спектроскопія, диференціальна скануюча калориметрія (ДСК), реологічні дослідження, квантовохімічні розрахунки, стандартизовані методи визначення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей синтезованих речовин і розроблених матеріалів.

**Наукова новизна отриманих результатів.**

– Розроблено екобезпечний ресурсо- й енергозаощадливий метод отримання полісульфанів шляхом вулканізації АЕЖК олій та курячого жиру елементним сульфуром та бензоїл пероксидом.

– Досліджено вплив активаторів вулканізації на процес сульфування АЕЖК й показано, що найбільш ефективними є цинк дибутилдитіокарбамат та його суміш з цинк оксидом, або суміш цинк оксиду із стеариноюю кислотою, які суттєво пом'якшують умови перебігу реакції.

– Методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ЯМР, ДСК та реологічними дослідженнями в залежності від співвідношення вихідних реагентів, температури, тривалості сульфування та наявності активаторів доведено будову синтезованих речовин. Показано, що синтезовані ОС – комплексні структури різного ступеню зшивання, які складаються з сульфуровмісних циклічних та лінійних похідних естерів жирних кислот.

– З використанням квантовохімічних моделей оптимізовано будову виявлених молекул та обчислено енергетичні параметри перебігу ймовірних реакцій. Передбачено, що приєднання за подвійними зв'язками перебігає шляхом взаємодії октасульфуріду за полярним механізмом, а заміщення алільних гідрогенів алкенів радикалами дисульфуріду – за вільно-радикальним механізмом. Продемонстровано, що утворені таким чином сульфани чи гідросульфани можуть взаємодіяти з вихідними алкенами чи іншими інтермедіатами з формуванням циклічних та лінійних продуктів.

– Дослідженням фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей полісульфанів показано, що вони покращують в'язкісно-температурні, антиокиснювальні, протизношувальні і антизадирні властивості, завдяки яким рекомендовані як функціональні добавки до мастильних матеріалів.

***Практичне значення отриманих результатів.***

– З використанням олеохімічних полісульфанів розроблено оливи і літійові пластичні мастила, які вирізняються високими антиокиснювальними, трибологічними та еко-токсикологічними властивостями і в жорстких умовах експлуатації не викликають корозії сталі та міді (Патент на винахід 113364 Україна, 2017).

– На основі синтезованих полісульфанів та побічного продукту виробництва біодизельного пального – гліцерину – розроблено екобезпечну водноемульсійну мастильно-холодильну рідину для механічної обробки металів (Патент на винахід 112946 Україна, 2016).

– Розроблено технічні умови ТУ У 20.5-03563790-015:2016 і технологічний регламент ТР 03563790–11–005–2016, за якими у виробничих умовах ТОВ «НВП Рімол» і «КСМ Протек» виготовлено дослідно-промислові партії поліфункціональної присадки «Етерол-*nS*» до трансмісійних та індустріальних олив, пластичних мастил і мастильно-холодильних рідин.

– З використанням присадки «Етерол-*nS*» виготовлено мастильні матеріали, серед яких «Мастило залізничне ЖРО» (Патент на винахід 113364 Україна, 2017) та мастильно-холодильна рідина (Патент на винахід 112946 Україна, 2016).

– Розроблено технічні умови ТУ У 19.2-03563790-011:2016 і напрацьовано в умовах вище зазначених підприємств дослідно-промислові партії.

***Особистий внесок здобувача.*** Аналіз і узагальнення науково-технічної інформації, виокремлення нерозв’язаних проблем і формулювання задач для їхнього вирішення, синтез олеохімічних полісульфанів і дослідження їхньої будови та властивостей, квантовохімічні розрахунки та обґрунтування механізмів перебігу сульфурування виконані безпосередньо дисертантом. Постановка роботи, узагальнення та обговорення результатів досліджень виконані спільно з науковим керівником д.х.н., с.н.с. Г.С. Попом. Планування робіт із одержання АЕЖК та безпосередньо синтез проведено у співпраці із д.х.н., с.н.с. Л.К. Патриляк, к.х.н., с.н.с. М.В. Охріменком та м.н.с. С.В. Зубенком. Розроблення активаторів сульфурування на основі гуанідину проведено за консультації к.х.н., с.н.с. С.П. Рогальського та м.н.с. О.П. Тарасюк. Створення мастильних матеріалів й дослідження їхніх властивостей виконано за участі співробітників відділу ПАР – к.х.н., с.н.с. Л.В. Железного, к.т.н., н.с. О.О. Папейкіна та н.с. І.О. Венгер.

***Презентація результатів досліджень.*** Матеріали дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: II Міжнародній науково-практичній конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості» (Ніжин, 2013); XXIII Українській конференції з органічної хімії (Чернівці, 2013); IV і V Всеукраїнських з’їздах екологів з міжнародною участю (Вінниця, 2013 і 2015); V Міжнародній науково-технічній конференції

«Проблеми хімотології» (Київ, 2014); VII і VIII Міжнародних науково-технічних конференціях «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2014 і 2016); XXX Scientific conference on bioorganic chemistry and petrochemistry of the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine (Київ, 2015); International Conference in Organic Synthesis Balticum Organicum Syntheticum (Рига, 2016).

За результатами виконаних і проголошених праць Ю. Бодачівського визнано переможцем XXX наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії (1-е місце, Київ, 2015 р.) та VII і VIII Міжнародних науково-технічних конференцій «Поступ в нафтовій і газовій промисловості та нафтохімії» (2-і місця, Львів, 2014 і 2016 рр.).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи отримано 3 патенти України на винаходи і опубліковано 19 наукових праць, з яких 6 статей у провідних фахових журналах, 5 – у збірниках наукових праць і 8 тез доповідей в матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури з виокремленням проблемних питань і постановкою завдань для їхнього вирішення, характеристики вихідних реагентів та методів досліджень, чотирьох розділів власних досліджень, висновків, списку використаної літератури з 164 найменувань та 8 додатків, в яких приведена науково-технічна документація на виробництво дослідних партій продуктів та акти їхніх дослідно-промислових напрацювань. Вона викладена на 175 сторінках машинописного тексту, проілюстрована 27 схемами, 16 таблицями і 11 рисунками.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**Огляд науково-технічної інформації.** Узагальнено результати досліджень, опублікованих в науково-технічній і патентній літературі, із синтезу ОС сульфуванням алкенів, алкілфенолів, жирних кислот та їхніх естерів елементним сульфуром, сірководнем й дитіодихлоридом. Увагу сконцентровано на використанні відновлюваних джерел та їхніх різноманітних композиціях, ОС з яких надають мастильним матеріалам різного призначення поліфункціональних, зокрема антизадирних і протизношувальних властивостей за одночасного підвищення еко-токсикологічної безпеки навколишнього середовища. Виходячи з аналізу літератури виокремлена низка невирішених завдань фундаментального і прикладного характеру, які лягли в основу подальших досліджень.

**Матеріали та методи досліджень.** Олеохімічні полісульфани отримували на основі продуктів перетворення соняшникової (СО), ріпакової (РО), ріпакової високоерукової (ЕРО) і гірчичної (ГО) олій та курячого жиру (КЖ). ЕРО виділяли екстракцією селекційно вирощеного високоурожайного озимого ріпаку (Івано-Франківська державна сільськогосподарська дослідна станція), а КЖ – зневодненням шквар і розвареної маси відходів птахофабрики «Наша ряба» у вакуумі (0,13-0,66 кПа) за температури 60 °С.

Усі зразки олій додатково очищали виморожуванням та азеотропною відгонкою води.

Для отримання АЕЖК використовували: метанол, етанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол та *n*-гексанол, які попередньо осушували на молекулярних ситах 3А з доведенням масової частки основної речовини до ~99,9 %. Сульфурування проводили з використанням осадженого сульфуру, в якому масова частка S складала 99,9 %. Товарний бензоїл пероксид (БП) – білий порошок з масовою часткою основної речовини 75 %, перед синтезом перекристалізували з діетилового етеру. Гідроксиди калію і натрію, *n*-толуолсульфонову кислоту, індустриальні оливи І-20А та І-40А, як й інші допоміжні реагенти для синтезу і створення практично-важливих композиційних систем, використовували марки «хч» або гатунку визначеного технічними умовами.

Виходи і будову синтезованих речовин досліджували методами елементного аналізу, газорідної хроматографії, ІЧ-спектроскопії, ЯМР та ДСК. Виходи АЕЖК визначали газохроматографічним аналізом за DIN EN14103 на приладі Agilent 7890А з полум'яно-іонізаційним детектором, а сульфанів за матеріальним балансом перебігу реакцій, виходячи з даних елементного аналізу. ІЧ-спектри записували у тонкій плівці на спектрометрі Bruker Vertex-70. ЯМР-спектри записували на приладі Bruker AVANCE DRX-500 (400 МГц) із застосуванням дейтерованого диметилсульфоксиду чи дейтерованого хлороформу і внутрішнього стандарту – тетраметилсилану. Твердофазові перетворення синтезованих продуктів реєстрували методами ДСК або ДСК з модульованим тепловим потоком на калориметрі Q2000 TA в діапазоні температур від –90 до 30 °С та швидкості нагрівання 2 і 5 °С/хв.

Фізичні та фізико-хімічні характеристики вихідних реагентів і полісульфанів визначали за стандартними методами. Трибологічні властивості розроблених мастильних матеріалів визначали на чотирьохкульовій машині тертя (ГОСТ 9490-90), антиокиснювальні – визначенням кислотних чисел до і після витримання зразків за температури 120 °С впродовж 10 год (ГОСТ 5734), корозію сталі – за ГОСТ 9.080, механічну стабільність – модифікованим методом ASTM D 1831 (60 °С, 6 годин), біорозкладання – за ДСТУ 4247:2003 (CECL 33-A-93).

Механізми сульфурування елементним сульфуром досліджували квантовохімічними методами з використанням програми Gaussian 09, функціоналів B3LYP (в такому разі базисний набір був 6-31+G(d)) чи B3PW91 (базисний набір: 6-311+G(3d,f)). Розрахунки термодинамічних констант проводили для модельних реакційних систем, що знаходяться у газовій фазі за температури 159 °С (температура полімеризації сульфуру) і тиску 101,325 кПа.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Основною сировиною для синтезу сульфанів і розроблення практично важливих матеріалів обрано АЕЖК олій та курячого жиру, які, з одного боку, є відновлювальними і доступними, а з іншого – мають лінійну будову й оптимальні фізичні властивості (в'язкість, температура топлення та ін.).

Першочергово проведена серія модельних синтезів олеохімічних сульфанив шляхом естерифікації олеїнової кислоти етанолом, з використанням *n*-толуолсульфонової кислоти як каталізатора, і наступним сульфуруванням етилолеату (ЕО) елементним сульфуром за мольного співвідношення ЕО : S = 1 : 0,5 (1, 4), температури 159 °С або 190 °С і тривалості 3-120 хв. Перебіг сульфурування контролювали дослідженням розчинності продукту в ацетоні й осадженням сульфуру з цього розчинника (сульфур, порівняно до продукту, є малорозчинним у ацетоні й швидко осаджується з розчину за кімнатної температури). Після повної конверсії сульфуру реакційну систему продували нітрогеном впродовж 30 хв і центрифугували 20 хв для видалення реакційного сірководню і твердих побічних продуктів.

Зіставлення результатів синтезу, зведених в табл. 1, вказує, що збільшення масової частки сульфуру призводить до подовження тривалості процесу й зменшення виходу продуктів реакції. За уведення надлишку сульфуру спостерігається виділення сірководню, а продукт, що утворюється, є нестабільним і після центрифугування з нього виділяються біло-жовті кристали сульфуру. Підвищення тривалості процесу позитивно впливає на вихід сульфанив, а зростання температури – негативно, оскільки за 190 °С спостерігається значне виділення сірководню, хоча реакція при цьому проходить майже миттєво.

Таблиця 1

## Умови та результати синтезу оранічних сульфанив з етилолеату

№ п/п	Мольне співвідношення вихідних реагентів		Умови сульфурування		Результати синтезу		
	ЕО	S	Температура, °С	Тривалість, хв	<i>n</i> S в ОС, %	Вихід, %	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с (40 °С)
1	1	0,5	160	20	4,9	100	9,8
2	1	1	160	30	9,0	96	15,1
3	1	1	160	120	9,2	98	18,9
4	1	1	190	5	7,9	84	10,5
5	1	4	160	80	22,1	76	35,6

*n*S – масова частка сульфуру в ОС

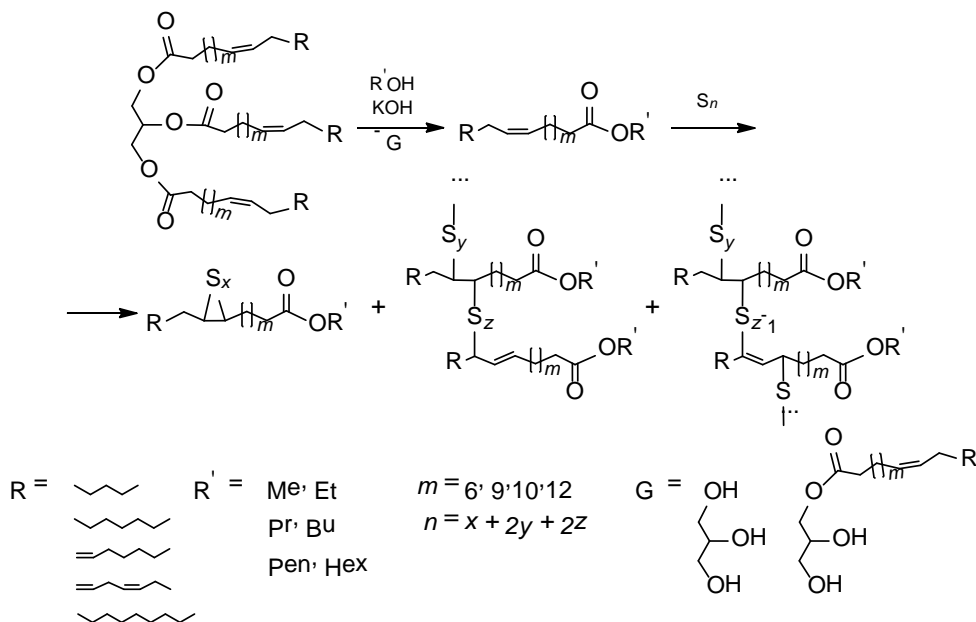
Після проведення модельних реакцій робота була сконцентрована на хімічних перетвореннях ліпідів у ОС. Для цього проводили двохстадійну трансформацію олій чи курячого жиру – алкоголізом та наступним сульфуруванням елементним сульфуром за схемою 1.

На першій стадії отримували АЕЖК шляхом лужнокаталітичної трансестерифікації олій чи курячого жиру метанолом, етанолом, *n*-пропанолом, *n*-бутанолом, *n*-пентанолом, чи *n*-гексанолом. Для цього реагенти змішували за мольного співвідношення тригліцерид : спирт – 1 : 6, додавали гідроксид калію (1,8 мас. частки % на олію чи жир) та перемішували за кімнатної температури впродовж 30 хв. Після завершення процесу надлишок спирту відганяли під вакуумом, а суміш переносили у ділильну лійку для



відокремлення гліцерину. Вміст АЕЖК у верхній фазі складав 90, 93, 85, 88, 89, 87 мас. частки % (відносно вихідної олії чи жиру) для метилових (МЕЖК), етилових (ЕЕЖК), *n*-пропілових (ПрЕЖК), *n*-бутилових (БЕЖК), *n*-пентилових (ПенЕЖК) та *n*-гексилових (ГЕЖК) естерів жирних кислот, відповідно. Для отримання очищеного продукту АЕЖК відганяли з естерної фази під тиском 0,67-2,67 кПа.

Схема 1



На другому етапі проводили сульфування естерів кислот олій чи курячого жиру елементним сульфуром. Масова частка останнього відносно реакційної системи варіювалася в межах 5-50 %. Для проведення синтезу в реактор завантажували реагенти та поступово нагрівали суміш у дві стадії: впродовж 10-20 хв за температури 130-150 °С і 15-45 хв за 165-170 °С. Перша стадія нагрівання за 130-150 °С необхідна для уникнення виділення сірководню – побічного продукту реакції, оскільки швидке нагрівання системи призводить до інтенсивного виділення цього токсичного газу і як наслідок зниження виходів сульфанив. До повного завершення процесу суміш витримували за встановленої оптимальної температури другого етапу нагрівання (165-170 °С) ще впродовж 10-15 хв. Після проведення реакції усі продукти продували нітрогеном впродовж 30 хв з метою усунення реакційного сірководню та центрифугували за 6000 об/хв. впродовж 20 хв для видалення залишкового сульфуру. У результаті синтезів отримували сульфуровані АЕЖК (*nS*-АЕЖК) з масовою часткою хімічно зв'язаного сульфуру 5,0-45,7 %. Потрібно відзначити, що залишки сульфуру чи виділення сірководню були виявлені лише для зразків з масовою часткою сульфуру понад 30 %. Тобто процес кондиціонування для основної серії синтезів може бути виключений, що значно полегшує технологію процесу, усуваючи утворення побічних продуктів (фактис, сірководень). Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезів

олеохімічних сульфанив на основі АЕЖК олій чи курячого жиру, і для порівняння ОС ріпакової олії, зведені в табл. 2.

Таблиця 2

## Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезу ОС

№ п/п	Реагенти, мас. частка %		Умови сульфування		Результати синтезу		
	Олія чи АЕЖК	S, %	Температура, °С	Тривалість, хв	nS в ОС, %	Вихід, %	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с (40 °С)
1	РО – 90	10	160–175 180–200	30 85	7,4	93	86,8
2	МЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,9	99	13,9
3	ЕЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,9	99	14,3
4	ПрЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,8	98	14,9
5	БЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,8	98	15,0
6	ПенЕЖК(РО)– 90	10	130–150 165–170	20 20	9,8	98	16,7
7	ГЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,7	97	18,6
8	ЕЕЖК(СО) – 90	10	130–150 165–170	10 20	9,7	97	12,1
9	ЕЕЖК(ЕРО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,9	99	14,56
10	ЕЕЖК(ГО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,7	97	12,9
11	ЕЕЖК(КЖ) – 90	10	130–150 165–170	20 30	9,1	91	14,56
12	ЕЕЖК(РО) – 95	5	130–150 165–170	10 15	5,0	100	8,5
13	ЕЕЖК(РО) – 85	15	130–150 165–170	20 20	14,9	99	39,3
14	ЕЕЖК(РО) – 80	20	130–150 165–170	20 30	19,8	98	55,9
15	ЕЕЖК(РО) – 70	30	130–150 165–170	20 35	29,1	97	93,9
16	ЕЕЖК(РО) – 60	40	130–150 165–170	20 40	38,4	96	158,5
17	ЕЕЖК(РО) – 50	50	130–150 165–170	20 65	45,7	91	281,8

З приведених прикладів видно, що умови синтезу і виходи полісульфанів суттєво залежать від вихідної сировини. Наприклад, сульфування тригліцеридів ріпакової олії (табл. 2, зразок 1) вимагає жорсткіших умов і, як наслідок, призводить до зменшення виходу і утворення побічних продуктів реакції порівняно з сульфуванням естерів жирних кислот і низькомолекулярних спиртів. Вочевидь, це зумовлено високою в'язкістю реакційної суміші і, як наслідок, зниженням швидкості переносу реагентів в межах реакційної системи. Під час проведення процесу

спостерігається виділення сірководню, а на стадії очищення продукту виявлено залишки чорного осаду, нерозчинного у більшості органічних розчинників. З іншого боку, на виходи і тривалість процесів впливає жирнокислотний склад вихідної сировини. Зокрема, для естерів соняшникової олії (зразок 8) з високим вмістом поліненасичених лінолевої та ліноленової кислот, тривалість процесу дещо менша, ніж для естерів курячого жиру (зразок 11), в жирнокислотному складі якого переважають мононенасичені та насичені кислоти. При цьому, виходи полісульфанів з естерів курячого жиру зменшуються. Оптимальними за своїм складом виявилися естери ріпакової олії з високим вмістом олеїнової кислоти (86 мас. частки %). Встановлено, що з підвищенням концентрації сульфуру тривалість процесу подовжується і виходи зменшуються. Наприклад, за додавання масової частки сульфуру 5 % (від загальної реакційної маси), тривалість складає 25 хв за кількісного виходу, а за 50 % сульфуру – 85 хв. за виходу 91 %. Аналогічні закономірності спостерігалися в процесі синтезу сульфурованих естерів ВЖК усіх спиртів від метилового до гексилінового, хоча виходи сульфанів дещо зменшувалися із зростанням довжини алкільного ланцюгу спирту, що певно пов'язано із зростанням в'язкості естерів й відповідно, зниженням швидкості переносу сульфуру в реакційній системі.

Підсумовуючи результати синтезів, можна констатувати, що розроблений метод є ефективним (основна серія синтезів характеризується практично кількісними виходами й не потербує залучення каталізаторів), екологічним (синтез базується на використанні екологічно безпечних реагентів й не супроводжується виділенням токсичних побічних продуктів) та енергозаощадливим (технологія не потребує залучення устаткування для роботи під тиском за високої чи від'ємної температури та додаткових стадій кондиціонування продуктів) у порівнянні з відомими промисловими способами сульфурування.

Наступний етап досліджень було спрямовано на пошук активаторів сульфурування АЕЖК. Для цього проаналізовано вплив активаторів чи пришвидшувачів сіркової вулканізації каучуку різного класу і механізму дії на сульфурування ЕЕЖК(РО), зокрема: цинк оксиду, гуанідину, полігексаметиленгуанідину, цинк бутилксантогенату, цинк дибутилдитіокарбамату, суміші цинк оксиду з цинк дибутилдитіокарбаматом або зі стеариновою кислотою за варіювання їхньої масової частки в межах 2-5 % (відносно маси реакційної суміші). Співвідношення вихідних реагентів, концентрація й тип активаторів, умови і результати синтезу сульфурованих ЕЕЖК зведено в табл. 3.

Як впливає з приведених результатів, хімічний склад і природа активаторів суттєво і неоднозначно впливають на перебіг сульфурування. Використання, наприклад, ZnO (табл. 3, зразок 1), не лише не пришвидшує, а гальмує сульфурування естерів. Цинк бутилксантогенат (зразки 2 і 3) також погіршує умови сульфурування естерів, причому, негативний вплив його зростає із збільшенням концентрації ксантогенату. Гуанідини (зразки 4 і 5)

прискорюють перебіг процесу, однак цей вплив певно проявляється опосередковано через продукти амідування естерів. Оптимальним активатором виявився цинк дибутилдитіокарбамат (зразки 6-8), який забезпечує високі виходи за пом'якшених умов перебігу реакції сульфування естерів. Нарешті, не зважаючи на описаний вище незадовільний вплив цинк оксиду на перебіг реакції сульфування естерів, суміші ZnO з цинк дибутилдитіокарбаматом (зразок 9) чи стеариною кислотою (зразок 10) виявилися ефективними промоторами, за додавання яких тривалість другої стадії сульфування за 151-155 °С зменшується у два рази, а виходи ОС досягають 96-97 %.

Таблиця 3

## Вплив активаторів на перебіг сульфування естерів жирних кислот

№ п/п	Реагенти, мас. ч. %		Активатор		Умови сульфування		Результати синтезу	
	ЕЕЖК РО	S	Формула	Масова частка, %	Температура, °С	Тривалість, хв	nS, %	Вихід, %
1	90	10	ZnO	2,0	130–150 160–165 166–180	20 25 20	9,6	96,0
2	90	10	$[(C_4H_9OC(S)S)_2Zn]$	2,0	130–150 160–165 166–180	20 20 10	9,5	95,0
3	90	10	$[(C_4H_9OC(S)S)_2Zn]$	5,0	130–150 160–165 166–180	20 20 25	9,3	93,0
4	90	10	$(NH_2)_2CNH$	2,0	130–150 151–160	20 15	10,0	100
5	90	10	ПГМГ	2,0	130–150 151–160	20 20	9,2	92,0
6	90	10	$[(C_4H_9)_2NC(S)S)_2Zn]$	2,0	130–150 151–155	20 15	9,7	97,0
7	90	10	$[(C_4H_9)_2NC(S)S)_2Zn]$	5,0	130–150 151–155	20 20	9,4	94,0
8	70	30	$[(C_4H_9)_2NC(S)S)_2Zn]$	2,0	130–150 151–155	20 30	28,5	95,0
9	90	10	$[(C_4H_9)_2NC(S)S)_2Zn$ ZnO	1,5 0,5	130–150 151–155	20 10	9,6	96,0
10	90	10	$C_{17}H_{35}C(O)OH$ ZnO	1,5 0,5	130–150 151–155	20 10	9,7	97,0

$[(C_4H_9OC(S)S)_2Zn]$  – цинк бутилксантогенат; ПГМГ – полігексаметиленгуанідин;  
 $[(C_4H_9)_2NC(S)S)_2Zn]$  – цинк дибутилдитіокарбамат;  $C_{17}H_{35}C(O)OH$  – стеаринова кислота

Оцінивши результати синтезів в цілому, можна констатувати, що основними недоліком апробованих активаторів сульфування ЕЕЖК ріпакової олії (крім гуанідинів) є утворення сірководню та неможливість їх відновлення – виділений і регенований цинк дибутилдитіокарбамат не давав активаційного ефекту в наступному синтезі. Основною причиною цього є те, що за перебігу сульфування цинк дибутилдитіокарбамат частково розкладається до цинк сульфіді та дибутилдитіокарбамінової кислоти з одночасним виділенням сірководню.

Для розроблення продуктів з потенційно покращеними властивостями було синтезовано композиції сульфанив з естерів та лінійних  $\alpha$ -олефінів, нонілфенолів чи цинк динонілфенілдитіофосфатів. Іншим напрямком модифікування був процес комплексної вулканізації АЕЖК бензоїл пероксидом (1-10 мас. частка % від маси реакційної системи) та елементним сульфуром. Встановлено, що із збільшенням концентрації БП виходи підвищуються до майже кількісних, що, очевидно, є наслідком активації сульфуру та утворення нових реакційних центрів – ароматичних кілець. Водночас на стадії кондиціонування ОС не виявлено виділення сірководню або інших побічних продуктів, що засвідчує перспективність цього методу одержання сульфуровмісних додатків.

Значну увагу в роботі присвячено дослідженню будови та механізмів утворення ОС. Модельними синтезами встановлено, що сульфування елементним сульфуром перебігає в основному за подвійними зв'язками та алільними гідрогенами біля них. В ІЧ- спектрах сульфурованого ЕО (рис. 1) інтенсивність смуги, притаманної валентним коливанням подвійних зв'язків  $\nu =\text{C}=\text{H}$  за  $3010\text{ см}^{-1}$ , із збільшенням концентрації сульфуру зменшується. Натомість з'являються смуги поглинання в області  $550\text{--}450\text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням  $\nu\text{ S-S}$  зв'язків. Подібна картина спостерігається у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР – мультиплет в області 5,45–5,25 м.ч., характерний для протонів гідрогену ( $=\text{CH}$ ) біля подвійних зв'язків, з підвищенням вмісту сульфуру зникає. Однак, в ІЧ-спектрах ОС, що містять 4,9 і 9,0 % сульфуру (табл. 1, зразки 1, 2) проявляються і смуги за  $986\text{ см}^{-1}$ , притаманні діалкілалкенам у *транс*-формі (поза площинні деформаційні коливання  $=\text{CH}$ ), а в ЕО-22,1S – смуга в області  $800\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає тризаміщеним алкенам (поза площинні деформаційні коливання  $\delta =\text{CH}$ ). Ізомеризація подвійних зв'язків з *цис*-форми, яка властива природним ліпідам, у *транс*-форму найімовірніше засвідчує появу радикалів сульфуру. Слід також зауважити, що смуга для *транс*-діалкілалкенів проявляється за  $965\text{ см}^{-1}$ . Зміщення останньої в бік високих частот вказує на заміщення гідрогену біля  $\alpha$ -атома карбону чи на появу спряжених систем. За підвищення в продукті масової частки сульфуру перебіг заміщення алільних гідрогенів підтверджується і зменшенням у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР мультиплету в області 2,00 м.ч., що відповідає гідрогенам метиленових груп біля подвійного зв'язку ( $=\text{C}-\text{CH}_2$ ).

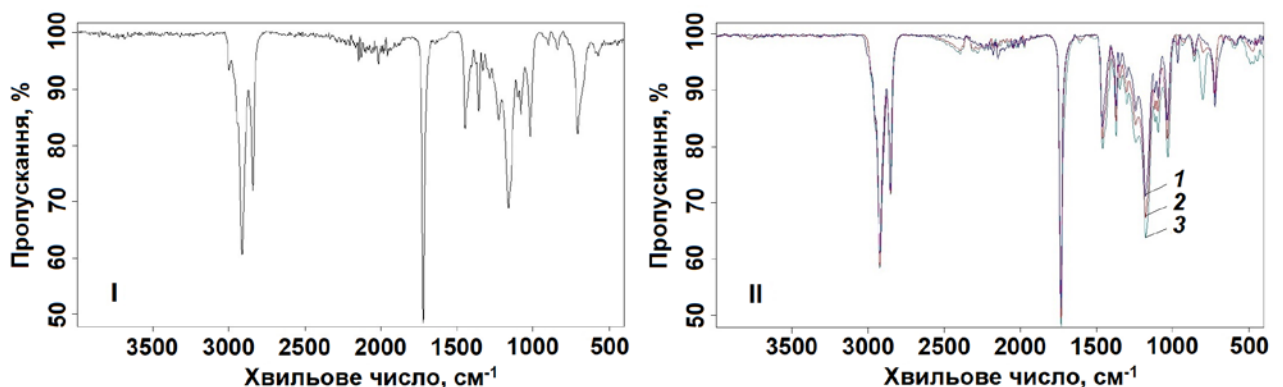
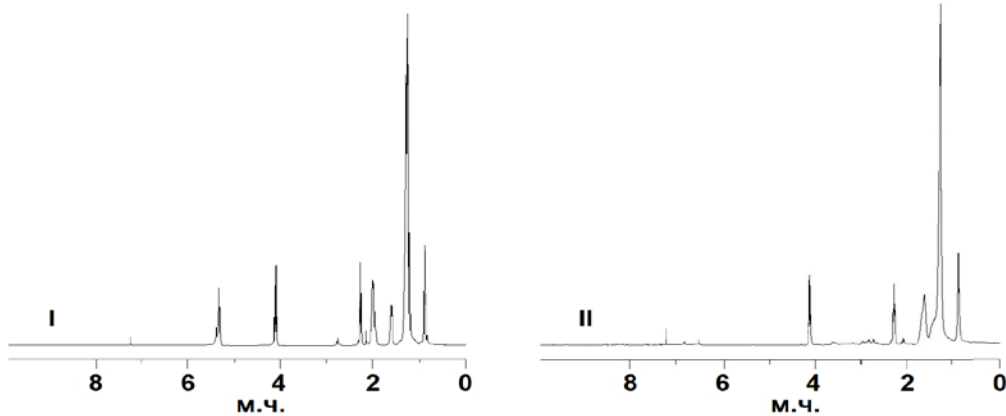


Рис. 1. ІЧ-спектри ЕО (I) та *n*S-ЕО (II): 1 – 4,9S-ЕО; 2 – 9,0S-ЕО; 3 – 22,1S-ЕОРис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР-спектри ЕО (I) та 22,1S-ЕО (II).

На зшивання естерів з підвищенням концентрації сульфуру вказує збільшення інтенсивності смуг  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> (симетричні деформаційні, 1375-1355 см<sup>-1</sup>),  $\gamma$  CH<sub>3</sub> (скелетні, 1250-1245 см<sup>-1</sup>),  $\gamma$  CH<sub>2</sub> (скелетні, 1070-1065 см<sup>-1</sup>), C–H (площинні деформаційні, 1310-1295 см<sup>-1</sup>),  $\nu$  C=O (валентні, 1740 см<sup>-1</sup>),  $\nu$  C–O (валентні, 1175, 1115 см<sup>-1</sup>) і  $\nu_{ас}$  C–O (асиметричні валентні, 1025 см<sup>-1</sup>). Таке припущення важливе, але недостатньо переконливе, оскільки відмічена тенденція може вказувати і на наявність електронегативних замісників у структурі алкільних ланцюгів. Тому, методом ДСК додатково досліджено низькотемпературні перетворення в структурі сульфанив (рис. 3).

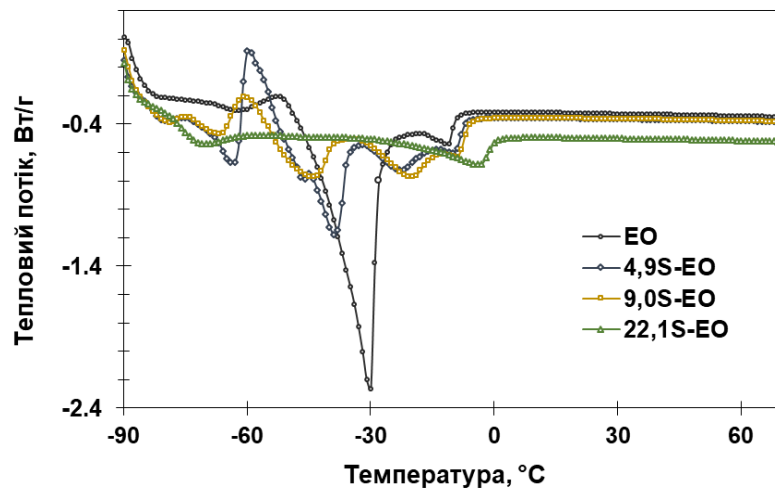


Рис. 3. Температурна залежність теплового потоку ЕО та його сульфуровмісних похідних

Як бачимо, на кривій зміни теплового потоку зразку 4,9S-ЕО замість ендотермічного піку плавлення, що спостерігається для вихідного ЕО, реєструються дві ендотерми плавлення з максимумами за  $-46$  та  $-39$  °C і  $-23$  та  $-10$  °C, а також екзотермічний пік з максимумом за  $-60$  °C. Поява низки теплових ефектів зумовлена наявністю в суміші частинок різної будови – від вільних естерів до їхніх сульфуровмісних димерів, тримерів або олігомерів. З підвищенням концентрації сульфуру в продукті до 9 % твердофазові

перетворення проявляються менше, що вказує на зниження кількості незв'язаних довгих вуглеводневих ланцюгів, здатних формувати упорядковані ділянки. Водночас залишаються і вільні молекули, здатні до конформаційної впорядкованості, що характеризує ендотерми плавлення за  $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для 22,1S-EO структура відповідає вже зшитому невпорядкованому стану, що відображено на кривій ДСК відсутністю ендотерм плавлення та зникненням твердофазових переходів після склування. При цьому, з підвищенням вмісту зв'язаного сульфуру температура склування збільшується, що мабуть зумовлено зростанням кількості й довжини полісульфанових ланцюгів й утворення невпорядкованих структур з більшим вільним об'ємом між молекулами ОС. Якщо для EO початок склування фіксується за  $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то для 22,1S-EO ця величина досягає вже величини  $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такі перетворення в структурі супроводжуються значним підвищенням в'язкості *nS*-EO зі збільшенням масової частки зв'язаного сульфуру в кінцевому продукті (табл. 1).

За дослідженнями впливу тривалості (30-120 хв) та зміни температури процесу ( $159-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на прикладі 9S-EO встановлено, що з підвищенням часу перебігу реакції інтенсивність смуг в області  $550-450\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  S-S) збільшується. Це зумовлено наростанням полісульфанових ланцюгів та зшиванням молекул, що корелюється із симбатним зростанням в'язкості продуктів. Підвищення температури сульфурування, навпаки, приводить до обриву полісульфанових ланцюгів, на що вказує зниженням інтенсивності валентних коливань  $\nu$  S-S. При цьому інтенсивність смуги  $800\text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає тризаміщеним алкенам, зростає, а смуга біля  $986\text{ cm}^{-1}$ , що характерна для двох алкільних замісників біля подвійного зв'язку, зменшується. Це може бути результатом обриву полісульфанових ланцюгів з наступною внутрішньомолекулярною циклізацією. За даними елементного аналізу з підвищенням температури реакції масова частка сульфуру в ОС знижується, що вказує на перебіг елімінування, яке супроводжується виділенням сірководню за температури  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

ІЧ- спектри сульфанив, отриманих з активаторами сульфурування, підтверджують, що гуанідини реагують з естерами з утворенням амідів, що реєструється появою смуг валентних коливань карбонільних груп амідів  $\nu\text{C=O}$  за  $1650$  та  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Застосування інших активаторів, або додавання  $\alpha$ -олефінів, нонілфенолів чи цинк динонілфенілдитіофосфатів суттєво не впливає на будову сульфурованих естерів. Натомість процес комплексної вулканізації бензоїл пероксидом та елементним сульфуром змінює будову кінцевих продуктів. Як і у випадку безпосереднього сульфурування естерів, в ІЧ-спектрах продуктів АЕЖК вулканізованих БП та сульфуром (*m*БП-*n*S-АЕЖК, де *m* – масова частка БП, *n* – масова частка S), які зображені на рис. 4, можна побачити, що смуга  $\nu$  =СН (валентні коливання,  $3010\text{ cm}^{-1}$ ), притаманна подвійним зв'язкам вихідних естерів, зникає після вулканізації БП і елементним сульфуром, а коливання, властиві  $\nu$  S-S ( $550-450\text{ cm}^{-1}$ ) полісульфановим зв'язкам, з'являються. Крім того, з підвищенням

концентрації БП спостерігається низка характеристичних смуг, які вказують на зшивання естерів, про що вже йшлося вище.

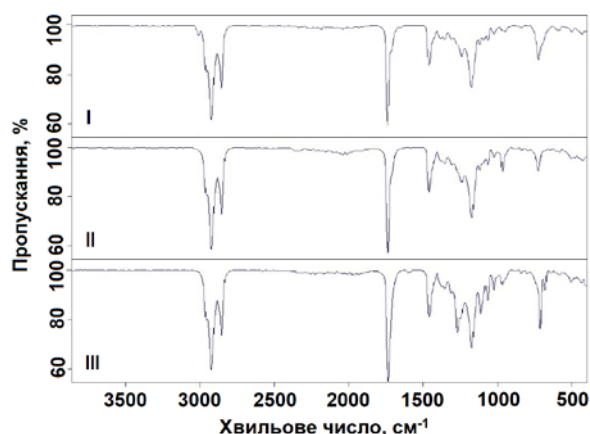


Рис. 4. ІЧ-спектри БЕЖК (I), 10БП-9,7S-БЕЖК (II), 10БП-9,9S-БЕЖК (III)

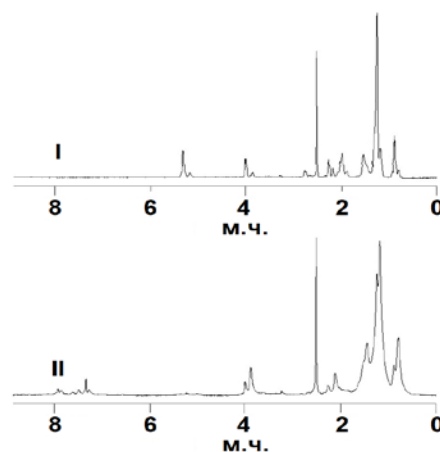


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри БЕЖК (I) і 10БП-9,9S-БЕЖК (II)

Відмічені закономірності підтверджуються і спектрами  $^1\text{H}$  ЯМР, представленими на рис. 5. Зокрема встановлено, що мультиплет характерний для протонів біля подвійних зв'язків за 5,45-5,25 м.ч. (м,  $\text{CH}=\text{CH}$ ) знижується із зростанням концентрації БП і зовсім зникає для продукту, отриманого за масової частки БП 10 %. Натомість, з'являється множина піків в області 8,20-7,00 м.ч. (м,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), які характерні для ароматичних та гетероароматичних похідних. Дещо знижуються і смуги в області 2,25-2,00 м.ч. (м,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ ), що свідчить про заміщення алільних гідрогенів. Підтвердженням зростання молярної маси і відповідно зшивання естерів за підвищення концентрації БП, є суттєве збільшення площі піків, характерних для метильних та метиленових груп як алкільних ланцюгів ВЖК, так і бутильних груп естерів в області 1,75-0,50 м.ч.

В літературі описано декілька гіпотез щодо механізму сульфурування ненасичених сполук елементарним сульфуром. Однак не існує переконливого експериментального підтвердження, що, насамперед, пов'язано із низькою селективністю перетворення частинок сульфуру в розплаві та недосконалістю аналітичних методів реєстрації утворених частинок. З іншого боку, досі не обґрунтовано теоретичні засади процесу сульфурування. Експериментально з'ясовані деталі будови олеохімічних сульфанив та виявлені закономірності перебігу сульфурування дозволяють висунути власні міркування щодо механізму перебігу цієї комплексної реакції. Для їхнього підтвердження використано квантовохімічні методи.

Для встановлення ймовірної природи механізму цього процесу першочергово було проаналізовано продукти гомолізу та гетеролізу циклічного сульфуру  $\text{S}_8$  у аліциклічні частинки октасульфуру у синглетному та триплетному станах (цвіттер-іони та дирадикали  $\text{S}_8$ , відповідно), що продемонстровано на рис. 6. Виявлено, що цвіттер-іонний стан є стабільнішим (ентальпія активації  $\Delta E = 78,45$  кДж/моль) а, відповідно,



гетероліз за полярним механізмом – ймовірнішим. Подальші дослідження перетворення октасульфуру та інших реакційних частинок також продемонстрували можливість утворення дирадикалу дисульфуру, наприклад, за розкладання циклу  $S_{10}$  ( $\Delta E = 51,43$  кДж/моль), або рекомбінації циклів  $S_6$  та  $S_{12}$  ( $\Delta E = 5,30$  кДж/моль). Це свідчить, що деякі реакції можуть все ж таки відбутися і за вільно-радикальним механізмом.

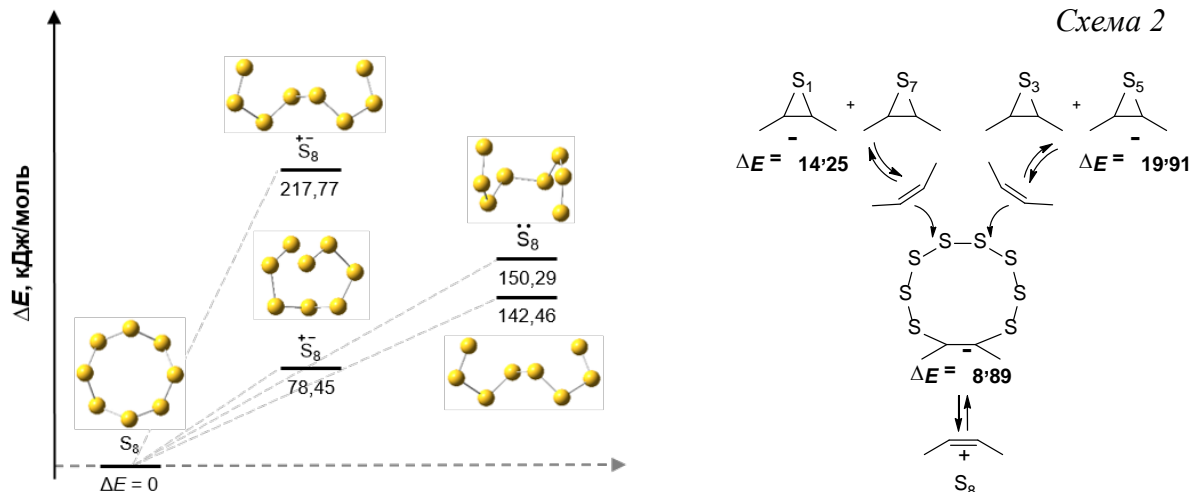


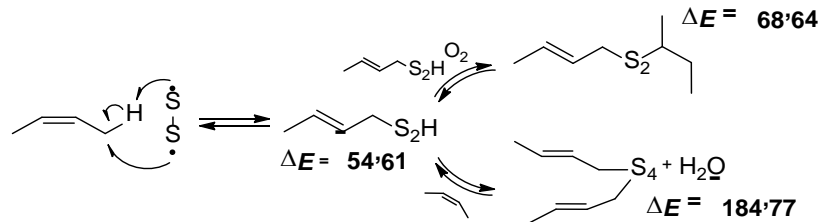
Рис. 6. Енергетична діаграма перетворення октасульфуру у радикальні чи іонні інтермедіати

Усвідомлюючи, що процес сульфування за своєю природою гетерогенний, теоретично, можна передбачити, що будь-яка з активних частинок з розплаву сульфуру може реагувати за ненасиченими центрами алкенів. Однак, з обрахованих даних виявлено, що перетворення  $S_8$  в інші форми є енергозатратним процесом, а тому лівова частка сульфуру залишається у формі восьмичленного циклу. Для встановлення можливості взаємодії циклічного октасульфуру з *цис*-2-бутеном за подвійними зв'язками або за алільними гідрогенами проведено ряд розрахунків модельних реакцій, які показали, що серед можливих перетворень з формуванням алкілполісульфанів або алкілгідрополісульфанів, що містять від одного до восьми атомів сульфуру термодинамічно вигідним є лише безпосереднє приєднання октасульфуру за подвійним зв'язком ( $\Delta E = -8,89$  кДж/моль). Ймовірно, приєднання відбувається з попереднім утворенням цвіттер-іону  $S_8$  за полярним механізмом. Аддукт з вісьмома атомами сульфуру може в подальшому взаємодіяти з алкенами, формуючи за негативної енергії утворення інші продукти приєднання, що репрезентовані на схемі 2.

Безпосередня взаємодія октасульфуру з алкенами пояснює приєднання за подвійними зв'язками, що встановлено спектральними методами, але заміщення алільних гідрогенів у такому випадку є мало ймовірним і суперечить експериментальним даним. Враховуючи можливе утворення радикалів дисульфуру шляхом перетворення частинок  $S_8$  або інших інтермедіатів, передбачено їхню взаємодію за алільним гідрогеном *цис*-2-бутену за схемою 3. Важливо, що у такому разі енергія утворення є негативною, а значить перебіг заміщення за вільно-радикальним механізмом

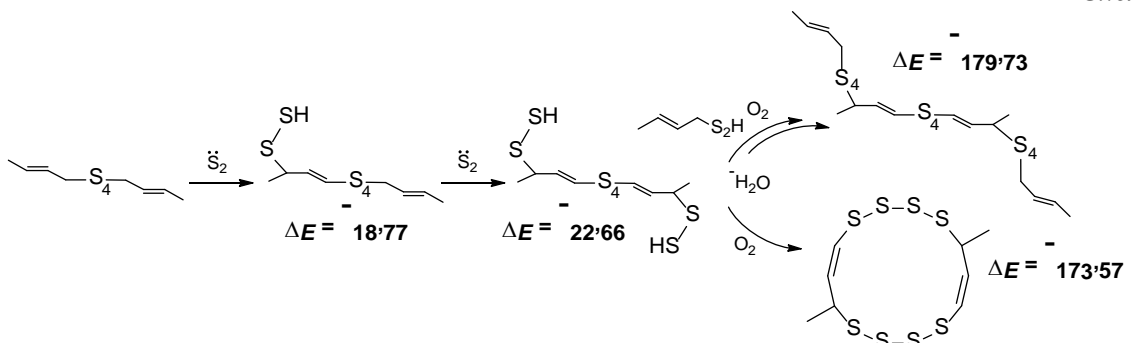
є термодинамічно дозволеним. Запроновано також шляхи подальшого утворення полісульфанів, що найімовірніше пояснюється приєднанням гідрополісульфанів до алкенів (аналогічно до тіол-енового приєднання), або за участі молекулярного кисню (наприклад, з повітря), як продемонстровано на схемі 3. Останній процес характеризується значною негативною енергією і пояснює експериментально виявлене утворення води за перебігу сульфування.

Схема 3



Можливе приєднання сульфуру за подвійними зв'язками з утворенням циклічних полісульфанів і утворення лінійних діалкеніполісульфанів – продуктів заміщення алільних гідрогенів радикалами дисульфуру та наступним окисненням – добре описує процес за масової частки сульфуру до 10 %. Однак, за вищих концентрацій S відбувається зшивання алкенів подібно до процесів вулканізації каучуку. Для таких високомолекулярних сполук провести обчислення, застосовуючи високі рівні теорії, дуже складно. Висунуті припущення зводяться до першочергового зшивання через розкладання тіїранів – одних з малостабільних продуктів перетворення аддуктів *цис*-2-бутену з октасульфуром (схема 2), оскільки добре відомо, що тіїрани олігомеризуються до високомолекулярних продуктів, особливо, за підвищеної температури. З іншого боку, можливе подальше заміщення алільних гідрогенів, або приєднання з міграцією подвійних зв'язків діалкеніполісульфанів та наступне окиснення високомолекулярних гідрополісульфанів молекулярним киснем у циклічні та лінійні полісульфани за схемою 4.

Схема 4



Переходячи до властивостей продуктів, можна відмітити, що за стандартних умов виробництва і зберігання синтезовані полісульфани є в'язкими рідинами червоного чи темно-вишневого кольору із притаманним їм специфічним запахом. Вони розчинні у аліфатичних і ароматичних вуглеводнях, хлорогранічних і деяких полярних розчинниках. Олеохімічні ОС відносяться до малонебезпечних речовин (4-й клас небезпеки) і не

зумовлюють утворення токсичних сполук у присутності інших речовин. Вони нелеткі, не схильні до гідролізу, полімеризації та окиснення. Згідно з ГОСТ 12.1.044-89, отримані продукти відносяться до групи термостійких горючих рідин – температура спалаху у відкритому тиглі складає 265-270 °С; температура займання – 319-323 °С. Нарешті, синтезовані полісульфани добре розчиняються і змішуються з багатьма відомими мінеральними оливами, мастильними композиціями і функціональними присадками до них. Це дозволило провести випробування їх як додатків до мастильних матеріалів.

Перш за все, проведена низка досліджень з установлення впливу ОС на чорні й кольорові метали. Виявилось, що на чавуні і сталі ШХ-15, як і на міді, за вмісту сульфуру до 15 % корозія відсутня. Однак, для *n*S-ЕЕЖК(РО) за *n* 19,8 чи 29,1 % вже помітне потемніння пластинок міді, а за *n* 38,4 або 45,7 % пластинки вкриваються тонким чорним нальотом, що є ознакою ураження поверхні реакційним сульфуром додатків. Тому без додаткового введення інгібіторів корозії рекомендовано використовувати синтезовані полісульфани з масовою часткою сульфуру до 15 %.

ОС, як і очікувалося, виявилися ефективними змащувальними додатками до олив в умовах високих навантажень. Так, 5 %-й розчин 9,9S-ЕЕЖК в оливі І-20А забезпечує: критичне навантаження ( $P_K$ ) 1170 Н, навантаження зварювання ( $P_3$ ) 2930 Н, діаметр сліду зношування ( $d_3$ ) і коефіцієнт тертя ( $f$ ) при осьовому навантаженні 196 Н, відповідно 0,5 мм і 0,045, корозія на міді – витримує. При цьому біорозкладання зростає з 26 % для вихідної оливи І-20А до 34-48 % для оливи з ОС. Тобто, за експлуатаційними та екологічними властивостями цей продукт переважає аналогічні додатки вітчизняного виробництва і не поступається імпортному додатку «Англамол» фірми Лубризол ( $P_K = 1235$  Н,  $P_3 = 2930$  Н,  $d_3 \geq 0,7$  мм,  $f = 0,045$ ).

Аналогічне поліпшення властивостей спостерігається і в пластичних мастилах. Це означає, що уведення в мастило типу Літол полісульфанів у всьому діапазоні вмісту S ( $n = 5,0-45,7$  %) практично не впливає на кислотність вихідного мастила, проте зменшує його окиснення за 120 °С впродовж 10 год більше, ніж в 3 рази. Як і в оливах, полісульфани в мастилі за умов випробування (120 °С, 3 год) демонструють цілковиту відсутність корозійного впливу на сталі, чавуні і міді за вмісту сульфуру до 15 %, тоді як за  $n = 19,8-45,7$  % на пластинках відмічається тонкий наліт чорного кольору, що зумовлено дією реакційного сульфуру додатків.

Дослідженням властивостей мастил з ОС, отриманими за участі активаторів, а також сульфурованими АЕЖК з  $\alpha$ -олефінами, нонілфенолами або з цинк динонілфенілдитіофосфатом та продуктами комплексної вулканізації естерів БП і елементним сульфуром, виявлено ряд нових закономірностей. Насамперед встановлено погіршення трибологічних властивостей полісульфанів, синтезованих в присутності активаторів сіркової вулканізації. Якщо ОС, отримані без активаторів, завдяки взаємодії реакційного сульфуру виявляють потужну трибохімічну активність на поверхні металу, то часткова адсорбція

сульфуровмісних амідів гуанідину та ксантогенатових або дитіокарбамінових кислот – продуктів розкладання цинк бутилксантогенату і цинк дибутилдитіокарбамату – екранує поверхню, ослаблює взаємодію сульфанів з металом, нівелюючи тим самим їхню антизадирну функцію. Проте полісульфани, отримані в присутності цинк оксиду – індиферентного активатора реакції сульфування, навпаки, поліпшують як стійкість до корозії, так і антизадирні властивості мастил. Нарешті виявлено, що суміші сульфурованих АЕЖК з  $\alpha$ -олефінами, або з цинк динонілфенілдитіофосфатом дещо поліпшують антизадирні властивості, а продукти комплексної вулканізації естерів – суттєво підвищують як антизадирні, так і протизношувальні характеристики розроблених мастил.

Приведені результати досліджень покладено в основу погоджених з виробниками присадок (ТОВ «КСМ Протек» і ТОВ «НВП Рімол») технічних умов ТУ У 20.5-03563790-015:2016 і тимчасового технологічного регламенту ТТР 03563790–11–005–2016 на виробництво антизадирного додатку до нафтопродуктів присадка «Етерол-*nS*». За відомою технологією, відповідно до розроблених технічних умов ТУ У 19.2-03563790-011:2016 «Мастило залізничне ЖРО», з використанням товарних сировинних продуктів і сульфурованих ЕЕЖК ріпакової олії (масова частка сульфуру 10 або 15 %) виготовлено і випробувано мастило, у співставленні з товарним мастилом ЖРО виробництва ВАТ «АЗМОЛ». Одержані результати досліджень підтвердили, що заміна сульфуровмісної олії на сульфуровані АЕЖК полегшує процес приготування мастила за зниження енергетичних і матеріальних витрат. При цьому, як слідує з результатів випробувань (табл. 4), рівень експлуатаційних властивостей мастила, за відсутності корозії та поліпшенні еко-токсикологічних характеристик, підвищується.

Таблиця 4

## Порівняльна характеристика пластичних мастил

Найменування показників, одиниця виміру	Метод випробовування	Мастило АЗМОЛ ЖРО	Мастило ЖРО з 10S-ЕЕЖК(РО)
Межа міцності за 50 °С, Па	ГОСТ 7143	320	490-500
Температура крапання, °С	ГОСТ 6793	175	190-194
Навантаження зварювання ( $P_z, H$ )	ГОСТ 9490	1744	2607-2764
Приріст кислотного числа (120 °С, 6 год.), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,24	0,12-0,15
Корозійна дія на мідь	ГОСТ 9.080	Витримує	Витримує
В'язкість за –30 °С, Па·с	ГОСТ 7163	2000	1680-1690
Біорозкладання, %	SECL 33-A-93	28,5	34-38
Межа міцності на зсув за 20 °С, Па: – вихідна; – після руйнування на роликовому стенді фірми Shell; – індекс руйнування, %	ASTM D 1831	480 70 85,4	802-805 341-345 57-58

Іншим прикладом застосування олеохімічних полісульфанів є їхнє використання в композиціях мастильно-холодильних рідин (МХР), які забезпечують під час металообробки видалення металевих уламків з робочої

зони, охолодження оброблюваних деталей та інструментів і запобігають їх зношуванню і корозії. На відміну від відомих емульсійних систем, для підвищення стійкості, трибологічних характеристик і екологічної безпечності МХР, нами розроблено водні мікроемульсійні системи й досліджено їхні експлуатаційні властивості (табл. 5). Розроблені мікроемульсії (зразки 2-5) – прозорі рідини, стабільні в часі й за нагрівання до 80-90 °С. На противагу цьому, аналог 16S-СЖ з сульфурованого твердого жиру (зразок 1) утворює каламутну макроемульсійну систему, яка стабільна лише протягом кількох днів. Мікроемульсії мають такі ж або вищі трибологічні властивості, завдяки низькому міжфазовому натягу і поліпшеному змочуванню оброблюваної поверхні металу. Збільшення кількості полісульфанових ланцюгів полегшує трибохімічну взаємодію і забезпечує вищі протизношувальні й протизадирні характеристики МХР за більш низьких концентрацій. При цьому, поєднання ОС з багатотонажним побічним гліцерином від виробництва біодизельного палива, як емульгатора-стабілізатора мікроемульсійних МХР, закладає підвалини для організації безвідходного комплексного виробництва паливно-мастильних матеріалів на шляху сталого розвитку.

Таблиця 5

## Композиційний склад і характеристика мікроемульсійних МХР

№ п/п	Склад, мас. частка %					Властивості		
	NPh-10	TEA	ГП	Трибологічний додаток – вміст	Кислота – вміст	Корозія сталі-3	$P_k$ , Н	$P_z$ , Н
1	10,0	18,0	–	16S-СЖ – 6,8	Неодеканова – 0,4	Немає	1098	1235
2	1,0	1,4	0,4	9,9S-ЕЕЖК(РО) – 0,7	Бензойна – 0,04	Немає	1235	1303
3	1,0	1,4	0,4	9,9S-ЕЕЖК(РО) – 0,7	Саліцилова – 0,04	Немає	1166	1235
4	1,0	1,4	0,4	9,9S-ЕЕЖК(РО) – 0,7	Борна – 0,04	Немає	1039	1235
5	0,5	1,4	0,4	29,1S-ЕЕЖК(РО) – 0,35	Саліцилова – 0,03	Немає	1180	1744

NPh-10 – нонілфенол етоксильований 10-ма молями етиленоксиду; TEA – триетаноламін, ГП – гліцерин побічний, виділений після синтезу АЕЖК; СЖ – свинячий жир

**ВИСНОВКИ**

1. Розроблено екобезпечний спосіб одержання олеохімічних полісульфанів шляхом алкоголізу тригліцеридів та наступної вулканізації АЕЖК елементним сульфуром і бензоїл пероксидом. Встановлено оптимальні умови проведення процесу за попередження виділення сірководню чи утворенням побічних продуктів. На основі естерів кислот олій чи курячого жиру та їхніх композицій з лінійними  $\alpha$ -олефінами, нонілфенолами або цинк динонлфенілдитіофосфатом синтезовано низку нових перспективних полісульфанів.

2. Синтезовано активатори вулканізації алкенів та встановлено, що найефективнішими серед них в реакціях сульфуровання ЕЕЖК є цинк дибутилдитіокарбамат, його суміш з цинк оксидом або суміш цинк оксиду зі стеариноювою кислотою, які знижують температуру процесу до 151-155 °С і

скорочують тривалість перебігу реакції у два рази за досягнення виходів продуктів 96-97 %.

3. Методами ІЧ- та ЯМР- спектроскопії, ДСК та реологічними вимірюваннями досліджено будову синтезованих полісульфанів в залежності від співвідношення вихідних реагентів й наявності активаторів, температури й часу сульфування. Передбачено, що олеохімічні сульфани – комплексні структури різного ступеню зшивання, які складаються з сульфуровмісних циклічних та лінійних похідних естерів жирних кислот.

4. Квантовохімічними розрахунками оптимізовано будову виявлених структур та обчислено енергетичні параметри перебігу ймовірних реакцій. Запропоновано, що приєднання за подвійними зв'язками проходить через утворення цвіттер-іонів октасульфуру і формування циклічних полісульфанів, а заміщення алільних гідрогенів – взаємодією алкенів з дирадикалом дисульфуру з утворенням гідродисульфанив з подальшою внутрішньомолекулярною циклізацією в циклічні молекули або в лінійні похідні.

5. Всебічним дослідженням фізико-хімічних і практично-важливих властивостей полісульфанів показано, що вони мають антиокиснювальні, протизношувальні й антизадирні властивості, а мастильні матеріали з їхнім використанням – поліпшені експлуатаційні характеристики.

6. На основі полісульфанів з етилових естерів ріпакової олії розроблено поліфункціональний додаток для нафтопродуктів, мастило ЖРО для вузлів тертя залізничного транспорту і мікроемульсійну МХР для процесів металообробки. З виробниками погоджено технічні умови і технологічний регламент, за якими напрацьовано їхні дослідно-промислові партії.

7. Доведено, що розроблений поліфункціональний додаток за основними властивостями не поступається імпортній присадці Англамол-6085, а створені з його використанням пластичне мастило ЖРО й мікроемульсійна МХР за основними експлуатаційними і еко-токсикологічними характеристиками переважають ринкові вітчизняні аналоги.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Oleochemical synthesis of sulfanes, their structure and properties / **Bodachivskiy I.** et al. *Chemistry & Chemical Technology*. Lviv, 2017. № 11(3). P. 365–371.
2. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С. Синтез органосульфанив – поліфункціональних додатків до мастильних матеріалив. *Каталіз и нефтехимия*. Киев, 2017. № 26. С. 12–25.
3. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С., Головченко О.В. Синтез сульфуровмісних додатків до мастильних матеріалив на основі етилових естерів вищих жирних кислот. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*. Дніпропетровськ, 2016. № 24(2). С. 62–72.

4. **Bodachivskiy I.S.**, Pop G.S. Designing and characterization of aqueous microemulsions for metalworking operations. *Каталіз и нефтехимия*. Киев, 2016. № 25. С. 1–4.

5. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С., Рогальський С.П. Вплив активаторів на сульфуровання естерів вищих жирних кислот олій. *Каталіз и нефтехимия*. Киев, 2015. № 24. С. 41–46.

6. **Bodachivskiy Yu.S.**, Pop G.S. Synthesis and structure of sulfur-containing antifriction additives for lubricants. *Каталіз и нефтехимия*. Киев, 2014. № 23. С. 15–20.

7. Мастило для підшипників кочення залізничних локомотивів: патент на винахід 113364 Україна: МПК С10М 117/02; 121/04; 123/06; 30/06 (2006.01). № а2015 12419; заявл. 15.12.2015; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.

8. Водноемульсійна мастильно-холодильна рідина для механічної обробки металів: патент на винахід 112946 Україна: МПК С10М 173/00, 135/06; 133/02. № а2015 12013; заявл. 04.12.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

9. Спосіб модифікації олій з одержанням продукту, придатного для використання як базової оливи та/або поліфункціональної присадки для композицій мастильних матеріалів: патент на винахід 106566 Україна: МПК (2014.01) С10М 177/00, 111/00; С07М 67/00. № а2013 11438; заявл. 27.09.2013; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.

10. **Бодачівський Ю.**, Поп Г., Бодачівська Л. Сульфурвмісні естери жирних кислот олій – поліфункціональні добавки до мастильних матеріалів. *Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів*: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., с. Волосянка, 19-23 черв. 2017 р. с. Волосянка Львівська обл., 2017. С. 179–181.

11. **Бодачевский Ю.С.**, Поп Г.С., Железный Л.В. Синтез антизадирных присадок на основе эфиров жирных кислот растительных масел и животных жиров. *Трибология — машиностроению*: труды XI междун. научн.-техн. конф., г. Москва, 1-2 нояб. 2016 г. Москва, 2016. С. 23–24.

12. **Bodachivskiy I.**, Pop G. Synthesis of Functional Compounds and Materials From Biolipids. *Balticum Organicum Syntheticum*: abstract for International Conference on Organic Synthesis, Riga, 3-6 July 2016. Riga, Latvia, 2016. P. 47.

13. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С. Олеохімічний синтез органічних полісульфанів, їх властивості та застосування. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості*: матеріали VIII міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 16-21 трав. 2016 р. Львів, 2016. С. 74.

14. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С., Донець О.Є. Проблеми агроекології та радіоекології і шляхи їх вирішення. *V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю*: зб. наук. праць, м. Вінниця, 23-26 верес. 2015 р. Вінниця, 2015. С. 192.

15. **Bodachivskiy I.S.** Synthesis and properties of sulfur-containing multigrade additives for lubricants. *Proceedings of the XXX scientific conference on bioorganic chemistry and petrochemistry of the IBSP NAS of Ukraine*: abstract of

scientific conference, Kyiv, 26-27 March 2015 p. Kyiv, Катализ и нефтехимия, 2015. № 24. С. 96.

16. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С. Синтез сульфурвмісних похідних етилових естерів вищих жирних кислот олій та їх будова. *Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливно-мастильних матеріалів*: матеріали V міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 6-10 жовт. 2014 р. Київ, 2014. С. 249–253.

17. **Бодачівський Ю.С.**, Поп Г.С. Синтез функціональних додатків до мастильних композицій на основі етилових естерів ВЖК. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості*: матеріали VII міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 19-24 трав. 2014 р. Львів, 2014. С. 230–234.

18. Поп Г.С., **Бодачівський Ю.С.** Поглиблення трансформації етилових естерів ВЖК олій для поліпшення їх технологічних властивостей. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості*: матеріали VII міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 19-24 трав. 2014 р. Львів, 2014. С.42.

19. Поп Г.С., **Бодачівський Ю.С.** Ресурсоенергозберігаючі екотехнології для паливно-енергетичного комплексу України. *IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю*: зб. наук. статей, м. Вінниця, 25-27 верес. 2013 р. Вінниця, 2013. С. 260–262.

20. Поп Г.С., **Бодачівський Ю.С.** Олеохімія як складова усталеного розвитку біоенергетики і біоматеріалів. *XXIII Українська конференція з органічної хімії*: матеріали конф., присвяч. 95-річчю Національної академії наук України, м. Чернівці, 16-20 верес. 2013 р. Чернівці, 2013. Д-37.

21. Pop G., Bodachivska L., Bilokopytov Yu., **Bodachivskyu Yu.** “Green energy” – strategic foundation of sustainable development. *8-th International green energy conference*: abstract for scientific conference, Kyiv, 17-19 June 2013. Kyiv: National Aviation University, 2013. P. 307–309.

22. Поп Г.С., **Бодачівський Ю.С.** Олеохімічний синтез поверхнево-активних речовин та перспективи їх використання. *Координаційні сполуки: синтез і властивості*: зб. тез доп. II міжнар. наук.-практ. конф., присвяч. 65-й річниці з дня народж. чл.-кор. НАН України Г.О. Ковтуна, м. Ніжин, 16-17 трав. 2013 р. Ніжин, 2013. С. 59–60.

## АНОТАЦІЯ

**Бодачівський Ю.С.** Синтез, властивості й застосування олеохімічних полісульфанів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.13 «Нафтохімія та вуглехімія». – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена пошуку перспективних методів синтезу екобезпечних органічних полісульфанів, дослідженню механізмів перебігу сульфурування алкенів, властивостей органосульфанив та їхньому



застосуванню для виробництва мастильних матеріалів. Для досягнення цієї мети в роботі розроблено екобезпечний ресурсо- й енергозощадливий спосіб хімічної трансформації олій і жирів шляхом алкоголізу тригліцеридів з наступним сульфуванням естерів жирних кислот або їх послідовною вулканізацією пероксидом бензоїлу та елементним сульфуром.

Методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, диференціальної скануючої калориметрії та реологічних вимірювань досліджено будову синтезованих продуктів в залежності від умов перебігу сульфування та наявності активаторів. Показано, що олеохімічні сульфани – комплексні структури різного ступеню зшивання, які складаються з сульфуровмісних циклічних та лінійних похідних естерів жирних кислот.

Квантовохімічними методами оптимізовано будову виявлених структур та обчислено енергетичні параметри перебігу ймовірних реакцій. Запропоновано, що приєднання за подвійними зв'язками перебігає через утворення цвіттер-іонів октасульфур, а заміщення алільних гідрогенів шляхом взаємодії алкенів з дирадикалом дисульфур з утворенням гідродисульфанив, які в подальшому утворюють циклічні молекули, внаслідок внутрішньомолекулярної циклізації, або взаємодіють з киснем повітря і формують лінійні похідні.

Дослідженням фізико-хімічних і практично-важливих властивостей полісульфанів показано, що вони мають антиокиснювальні, протизношувальні й антизадирні властивості, а мастильні матеріали з їхнім використанням – поліпшені експлуатаційні характеристики в умовах високих навантажень і швидкостей.

Доведено, що синтезовані поліфункціональні добавки та створені з їхнім використанням пластичні мастила й мікроемульсійні мастильно-холодильні рідини за основними експлуатаційними і еко-токсикологічними характеристиками переважають ринкові аналоги. На основі полісульфанів з етилових естерів ріпакової олії розроблено поліфункціональний додаток для нафтопродуктів, мастило ЖРО для вузлів тертя залізничного транспорту і мікроемульсійну мастильно-холодильну рідину для процесів обробки металів. З виробниками додатків погоджено технічні умови і технологічний регламент, за якими в ТОВ «КСМ Протек» і «НВП Рімол» напрацьовано їхні дослідно-промислові партії.

**Ключові слова:** ліпіди, органічні сульфани, зелена хімія, синтез, механізми реакцій, мастильні матеріали.

## ABSTRACT

*Bodachivskiy I.S.* Synthesis, properties, and application of oleochemical polysulfanes. – Qualification scientific work on the manuscript.

Dissertation to receive a scientific degree of Candidate of Sciences (Doctor of Philosophy) in specialty 02.00.13 «Petrochemistry and coal chemistry». –

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The study is dedicated to a development of promising and green methods for synthesis of organic polysulfanes, to an investigation of mechanisms of sulfuration of alkenes, to a study of properties of polysulfanes and to their ultimate use in lubricating systems. To do this, a new method for chemical conversion of vegetable oils and fats via alcoholysis and sulfuration of fatty acid alkyl esters, or multistep vulcanisation of the fatty esters with benzoyl peroxide and elemental sulfur, was developed.

By a means of elemental analysis, IR, NMR, differential scanning calorimetry and rheological readings, the structure of the synthesised products in response to the reaction conditions and presence of accelerants was explored. The achieved data reveals that oleochemical sulfanes are complex structures with a various cross-linking degree and contain sulfur-rich cyclic and linear derivatives.

The modelling of the structure of possible compounds and energy parameters for potential reaction pathways were performed using quantum-chemical methods. The study established that addition to carbon-carbon double bonds occurs via intermediate zwitterions of octasulfur. In turn, substitution of allylic hydrogens likely takes place through the interaction of alkenes with biradicals of disulfur followed by the formation of hydropolysulfanes. The latest molecules can be converted into cyclic polysulfanes via inner-molecular cyclisation or into the linear products through the interaction with air oxygen.

The exploration of physical-chemical and operating characteristics of synthesised polysulfanes asserts their high anti-oxidant, anti-wear and extreme pressure properties under forcing testing conditions. Therefore, polysulfanes obtained from fatty acid ethyl esters have become multifunctional additives to a grease 'ЖПО' for railway transport and microemulsion-type metalworking fluids. In collaboration with manufacturers, a technical documentation and pilot production of additives and lubricants in Ltd. KSM Protec and Ltd. Rimol were done.

**Keywords:** lipids, organic sulfanes, green chemistry, synthesis, reaction mechanisms, lubricants.