

Синтез сіркоорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості

Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главати

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Досліджено реакцію взаємодії сірки з метиловими ефірами ненасичених жирних кислот рослинних олій та вплив технологічних параметрів на властивості сірковмісних сполук. Вивчено активуючу дію різних добавок на хід реакції і вихід продукту, а також їх вплив на антикорозійний захист. Встановлено, що під час сульфидування перегнаних метилових ефірів активатори одноразово виконують функції інгібітора корозії, тоді як у випадку неочищених вихідних продуктів для забезпечення необхідних антикорозійних властивостей слід додатково вводити пасиватори. Показано, що синтезовані продукти з підвищеним вмістом сірки забезпечують низький коефіцієнт тертя, що дає змогу рекомендувати їх до застосування в якості протизношувальних присадок до мастильних матеріалів, які працюють в зоні тертя в агресивних середовищах.

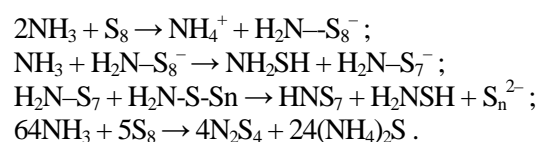
Здатність елементарної сірки вступати в реакцію з органічними речовинами з утворенням практично важливих продуктів відома давно. Ще у стародавньому Римі для боротьби зі шкідниками виноградної лози широко застосовувалась суміш, яка утворювалась при нагріванні сірки з оливковою олією та смолою.

Систематичні ж дослідження сульфидування ненасичених жирних кислот як індивідуальних, так і у складі рослинних олій проведено у першій половині ХІХ ст. [1, 2]. Подальші дослідження реакції взаємодії елементарної сірки з різними органічними сполуками найбільш повно висвітлено у монографії [3]. Наведений у ній експериментальний матеріал і встановлені закономірності дають змогу певною мірою передбачити напрям перебігу реакції сульфидування з різними класами сполук. Проте у випадку складних сполук, до яких відносяться і рослинні олії та продукти їх перетворень, процес сульфидування вивчений недостатньо. Це обумовлено складною структурою самої сірки та її здатністю реагувати у декількох паралельних напрямках одночасно внаслідок перебігу реакцій заміщення, приєднання, гідрування, конденсації, полімеризації тощо [3]. При цьому, як правило, виділяються сірководень [1] і полісульфіди, що супроводжують більшість процесів сіркування та викликають нестійкість проміжних сполук, що часто перетворюються у смолоподібні речовини і спричиняють труднощі виділення бажаних кінцевих продуктів реакції.

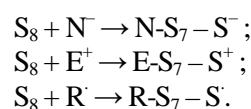
Відомо, що сірка плавиться при 112,8 °С і за звичайних умов у реакціях неактивна. Її реакційна здатність при підвищеній температурі в присутності активаторів добре відома і описана в літературі [3, 4]. Залежно від умов проведення процесу та завдяки взаємним алотропним перетворенням вона може утворювати реакційно здатні частинки, які містять від одного до декількох мільйонів атомів [4]. Найбільшу термодинамічну стійкість має циклічна молекула S₈. Напрямок реа-

кції залежить від середовища, в якому вона протікає, та наявності речовин, що активують сірку і тим самим підвищують її реакційну здатність під час взаємодії з органічними ненасиченими сполуками.

Найвідомішими каталізаторами процесу сульфидування є аміни. В їх присутності сіркування проходить при 60 °С [5], тоді як без каталізаторів реакція протікає тільки при високій температурі. Аміносполуки та аміак реагують з сіркою з утворенням низки циклічних сполук [5, 6]:



Зв'язки С–С у молекулах сірки легко розщеплюються під дією електрофільних (E⁺), нуклеофільних (N⁻) та вільних радикалів (R) [4–7].



Утворені полісульфідні ланцюжки мають більшу реакційну здатність, ніж стійка молекула S₈. Як основні каталізатори використовують сполуки, які при дисоціації спроможні утворювати аніони S²⁻, OH⁻, CN⁻, J⁻, S₂O₃²⁻ [5].

Сірка взаємодіє з органічними сполуками в присутності кислотних каталізаторів (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) і кислот Льюїса (AlCl₃, FeCl₃, SbCl₃, AlI₃), J₂, SJ₂, CuJ₂ за схемою: S₈ + AlCl₃ → S⁺-S₆-S → Al⁻-Cl₃.

Утворені адукти можуть легко реагувати з ароматичними вуглеводнями з одержанням діарилсульфідів [7].

У деяких випадках як активатори в реакціях з сіркою застосовують метали Cu, Pt, Zn, активоване вугіл-

ля, сульфідів цинку [8]. Одночасно вони проявляють відносно сірководню акцепторні властивості.

Для прискорення вулканізації каучуку широко застосовують дитіокарбамати та меркаптобезотіазоляти цинку, свинцю та інших важких металів [5]. У реакціях, які проходять при підвищеній температурі (160–220 °С), сірка сама виступає ініціатором і реагує у вигляді бірадикалів 'S' [9]. До них відноситься процес сіркування різних сполук при високій температурі.

Сірковмісні сполуки [10–18, 20–22], які виробляють переважно на синтетичній основі, дістали широке визнання через їх здатність зменшувати тертя і тим самим збільшувати термін роботи контактуючих поверхонь. У трансмісійних оливах для цього використовують осіркований тетрамер пропілену [11] і присадку КНХ–2 [12], яку одержують взаємодією ізобутилену з монохлористою сіркою з наступною обробкою водно-спиртовим розчином сульфиду натрію.

Недоліком існуючих технологій виробництва традиційних сірковмісних присадок є багатостадійність і складність апаратурного оформлення через корозійну активність кислот, що виділяються в процесі реакції, необхідність використання токсичних реагентів і, як наслідок, утворення токсичних відходів сірководню і стічних вод.

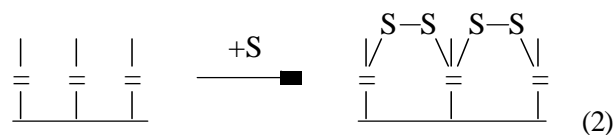
Враховуючи це та обмеженість ресурсів нафти і неухильне підвищення цін на неї, необхідно шукати нові джерела сировини для синтезу ефективних присадок. Техніко-економічний аналіз цієї проблеми показав, що перспективним шляхом її розв'язання є використання відновлювальної рослинної сировини [13, 14]. Для цього Україна має великі площі родючих ґрунтів, на яких можна одержувати врожай понад 3 т/га. Особлива зацікавленість є до 30-кілометрової Чорнобильської зони відчуження, оскільки у процесі переробки насіння рослинних культур радіонукліди не переходять в олію, а залишаються у соломі.

З використанням сірчистої ріпакової олії була розроблена трансмісійна олива Присол ТМ-3-78 [14]. Однак у разі приєднання великої кількості сірки до рослинних олій (приблизно 17 %) утворюються еластичні каучукоподібні фактис-структури, які нерозчинні у вуглеводнях [15]. Встановлено, що у бурому фактисі частина сірки завдяки реакції приєднання зв'язана з утворенням похідних дитіану [3]:

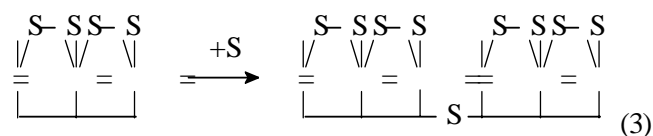


Далі було показано, що реакція сіркування ненасичених олій має стадію, яка протікає нижче початкової температури виділення сірководню, яку можна розглядати як процес приєднання сірки.

Реакція сіркування лляної олії досить детально описана у роботі [3]. Автори вирізняють три основні стадії перебігу реакції. Спочатку сірка взаємодіє з олією і внутрішньомолекулярно зв'язує триолеїнові ланцюги, відповідно до схеми (2):



Друга стадія включає помітне підвищення молекулярної маси, яке вказує на "зшивання" молекул гліцеридів відповідно до схеми (3):



На третій стадії відбуваються утворення і поступове накопичення гелеподібного полімеру, який під час подальшого нагрівання переходить у твердий полімер.

У разі використання індивідуальних ненасичених кислот, наприклад олеїнової, сіркування без каталізаторів проходить тільки при температурі 160–180 °С. Для одержання задовільних виходів реакцію проводять упродовж 15–25 год. І навіть за таких жорстких умов одержують присадку з вмістом сірки 5–15 % [16].

З попередніх досліджень випливає [1–10], що для прискорення процесу сіркування та максимального виключення побічних реакцій слід використовувати активатори.

У роботі [6] вивчали вплив каталітичної активності низки сполук на швидкість реакції сіркування метилолеату. В процесі одержання присадки із вмістом сірки 7–14 % найактивнішим у цій реакції виявився гексаметилендіамін.

Сіркуванням рослинної олії хохоби в присутності активаторів SJO_2 , SJO_3 , SJO_4 протягом 3 год при 185 °С у середовищі азоту одержали розчинний в оліві продукт із вмістом сірки 8–9 % [17, 18], який проявляє хороші протизношувальні властивості. Запропоновано механізм приєднання сірки до ненасиченого зв'язку.

Тому мета цієї роботи – синтез сірковмісних сполук на основі продуктів перетворень рослинних олій і надання їм специфічних протизношувальних та антикорозійних властивостей.

Для цього з ріпакової і соняшникової олій реакцією переестерифікації метанолом у присутності лужних каталізаторів – KOH і CaO одержують метилові ефіри жирних кислот.

Метилові ефіри з йодним числом 107–118 г/100 г і їх суміші у співвідношенні 2:1 з оліями обробляли сіркою з розрахунку мас. долей сірки 5–50 % на 100 г вихідного реагенту. Сірку до ефірів додавали поступово

змінились з 3–4 б балів до 1а.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики сірковмісних ефірів рослинних олій

| Номер досліджу | Метилловий ефір, олія | Кількість сірки на 100 г ефіру | Мас. доля сірки, % | Активатор | Показники | | | |
|----------------|------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | | | В'язкість, мм ² /с, 40 | Температура, °С, 100 | Кислотне число, мгКОН/г | Корозія на міді, бали |
| | | | | | | | | |
| 2 | Те саме | 5 | 4,76 | A+B | 6,85 | 4,8 | 2,8 | 2с |
| 3 | –“– | 18 | 15,3 | A+B | 30,4 | 5,9 | 5,9 | 4б |
| 4 | –“– | 24 | 19,3 | A+B | 54,0 | 8,5 | 9,6 | 4б |
| 5 | –“– | 32 | 24,2 | A+B | 75,7 | 10,9 | 10,9 | 4б |
| 6 | –“– | 50 | 33,3 | A+B | 56,8 | 9,1 | 9,1 | Суцільна |
| 7 | Ріпакова (неперегнана) | 50 | 33,3 | ДМФА | – | 9,0 | 6,0 | 4б |
| 8 | Те саме | 29 | 22,2 | ДМФА | – | 8,8 | 5,5 | 3б |
| 9 | –“– | 50 | 33,3 | ДМФА | – | 10,9 | 10,0 | 4б |
| 10 | Присадка Англамол-6085 | – | Знайдено: 21,72 | – | – | – | 15,93 | 1а |

Таблиця 2. Вплив активаторів на вихід сірковмісних ефірів рослинних олій та їх антикорозійні властивості

| № пп | Метилловий ефір | Активатор | Вихід продукту, мас. доля, % | Мас. доля сірки, % | | Кислотне число, мгКОН/г | Корозія на міді, бали | | | | |
|------|-------------------------|-----------|------------------------------|--------------------|----------|-------------------------|-----------------------|----|---------------|----|----|
| | | | | Розраховано | Знайдено | | без пасиватора | | з пасиватором | | |
| | | | | | | | 1 | 2 | К | С | П |
| 1 | Соняшникова (перегнана) | A | 72 | 24 | 18,9 | 7,6 | 3б | 2а | 1а | 1а | 1а |
| 2 | Те саме | B | 100 | 24 | 23,3 | 2,76 | 3а | 2а | 1а | 1б | 2а |
| 3 | Ріпакова (неперегнана) | B | 90 | 30 | 28 | 2,73 | – | 2б | 1а | 1б | 1б |
| 4 | Те саме | A | 68 | 30 | 24,7 | 6,54 | 4б | 2с | 1б | 1б | 1б |

Примітка: 1 – вихідний, 2 – після вакуумування.

Встановлено, що обробка сірковмісного ефіру пасиваторами позитивно вплинула на антикорозійні властивості продукту. Для зменшення тертя, зношування та запобігання схоплюванню майже у всіх трансмісійних оливах застосовують сірковмісні присадки [11–18, 20–22]. Незважаючи на широке використання осіркваних продуктів у композиціях мастильних матеріалів вплив молекулярної структури на трибохімічну взаємодію з поверхнею тертя вивчено недостатньо. Нами перевірена ефективність антизношувальної дії сірковмісних ефірів в оливі I-20A (концентрація 1 % за масою розчиненої сірки) на чотирьохкульковій машині тертя (за ГОСТ 9490-74) при осьовому навантаженні 196 Н. Для порівняння в однакових умовах випробували аналогічну імпортовану присадку Англамол-6085 та оливу I-20A (без присадок). Результати випробувань зразків оливи з присадкою, що містять мас. долей 1 % сірки, наведені у табл. 3.

Низький коефіцієнт тертя розробленої присадки ($f = 0,045$) спостерігається в інтервалі навантажувально-швидкісних умов тертя, тоді як без присадки відповідно становить $f = 0,12$.

Таблиця 3. Мастильні властивості композицій сірковмісних присадок в оливі I-20A на чотирьохкульковій машині тертя

| № п/п | Продукт | Критичне навантаження, Н | Діаметр плями зношення (мм) при осьовому навантаженні 196 Н | Коефіцієнт тертя f при 196 Н |
|-------|-------------------------------------|--------------------------|---|--------------------------------|
| 1 | Англамол-6085 | 1235 | $\geq 0,7$ | 0,045 |
| 2 | Сірковмісний ефір соняшникової олії | 920 | $\geq 0,8$ | 0,045 |
| 3 | Олива I-20A | 620 | $\geq 0,8$ | 0,120 |

Таким чином, поєднанням дешевої відновлюваної сировини і наданням специфічних властивостей продуктам перетворення рослинних олій (антикорозійних і протизношувальних) можна розширити галузі застосування сірковмісних сполук в якості присадок при виготовленні виробів, які працюють в агресивних середовищах (підшипники ковзання, зубчатки та ін.) [10–18, 20–22].

Література

1. Scheele C.W., *Chemische Abhandlungen van der Luft und den Feuer*, Berlin, 1793.
2. Romwalter, *Math arz un-gar, Acad. Wiss*, 1942, **61**, 122. С.А. 1945, 39, 3251.
3. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н. и др., *Реакции серы с органическими соединениями*, Новосибирск, Наука, 1979.
4. Meyer V., *Chem. Rev*, 1964, **64**, 429–431.
5. Блох Г.А., *Органические ускорители вулканизации каучуков*, Москва, Химия, 1964.
6. Уткин В.А., Серов В.А., Кузнецов В.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1976, Вып.11, 96–98.
7. Марковский Л.Н., Федюк Г.С., Левченко Е.С. и др., *Журн. орган. химии*, 1973, **9**, 2502–2510.
8. Пищемика П.С., *Там же*, 1951, **21**, 1689–1699.
9. *Elemental Sulfur, Chemistry and Physics*, Ed. V. Meyer, New York: Interscience Publ., 1965.
10. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.
11. Равикович А.М., Петякина Е.И., Маслова И.Д., *Химия и технология топлив и масел*, 1968, **1**, 510–511.
12. Гордаш Ю.Т., Литовченко Н.Р., Яценко А.Л. и др., *Пластичные смазки, присадки, СОЖ, В/О "Нефтехим"*, Сб. трудов, Москва, 1973, **5**, 207–212.
13. Бурлака Г.Г., Поп Г.С., *Нефть и газ*, 2001, **6** (32), 94–96.
14. Василькевич І.М., Кобилянський Є.В., Федоренко Л.Г. та ін., *Масильні матеріали, Тези доп. Міжнар. наук.-техн. конф.* Бердянськ, 2–6.09.1997, Бердянськ, 1997, 126.
15. Kammann K.P., Fillips A.I., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (5), 917–923.
16. Пат. США 4137187, МКИ С10М 1/48, L. Warren. Заявл. 10.08.77. Опубл. 30.01.79.
17. Miwa T.K., Bothfus J.A., Dimitroff E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1979, **56** (8), 765–770.
18. Bhatia V.K., Chaundry A., Maschan A. et al., *Ibid*, 1988, **65** (9), 1502–1508.
19. Климова В.А., *Основные микрометоды анализа органических соединений*, Москва, Химия, 1975.
20. Пат. 2483600 США J.V. Stucker, E.T. Fronczak, G. Wolfram, Publ. 9 Oct. 1949.
21. *Трение, изнашивание и смазка*, Справочник в 2-х книгах, Под ред. И.В. Крагельского, Москва, Машиностроение, Кн.1, 1978.
22. Виноградова И.Э., *Противоизносные присадки к маслам*, Москва, Химия, 1972.

Надійшла до редакції 20 листопада 2001 р.

Синтез сероорганических соединений на основе эфиров растительных масел и их свойства

Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главати

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Изучена реакция взаимодействия серы с метиловыми эфирами ненасыщенных жирных кислот растительных масел и влияние технологических параметров на свойства серосодержащих соединений. Исследовано активирующее влияние различных добавок на ход реакции и выход продукта, а также их влияние на антикоррозионную защиту. Установлено, что при сульфидировании перегнанных метиловых эфиров активаторы одновременно выполняют функции ингибитора коррозии, тогда как в случае неочищенных исходных продуктов для обеспечения необходимых антикоррозионных свойств следует дополнительно вводить пассиваторы. Показано, что синтезированные продукты с повышенным содержанием серы обеспечивают низкий коэффициент трения, что дает основание рекомендовать их к применению в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам, которые работают в зоне трения в агрессивных средах.

Synthesis of sulfurized compounds on the base of esters of vegetable oils and their properties

G.G. Kravchuk, G.S. Pop, L.O. Glavati

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52

Reaction of sulfurization of methyl esters of unsaturated fatty acids of vegetable oils and effect of technological parameters on properties of sulfur-containing compounds have been analyzed. Activation influence of various additives on the reaction course and product yield has been studied, as well as their influence on anti-corrosion protection. It has been stated that during sulfurization of distilled methyl esters activators perform also functions of corrosion inhibitor, while in case of undistilled raw material it is necessary to introduce additional passivators to insure needed anti-corrosion properties. It has been shown that synthesized products with high sulfur content insure low friction coefficient, and therefore can be used as anti-wear additives for lubricants for aggres-

sive environment.