

Синтез органосульфанив – поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів

Ю.С. Бодачівський, Г.С. Поп

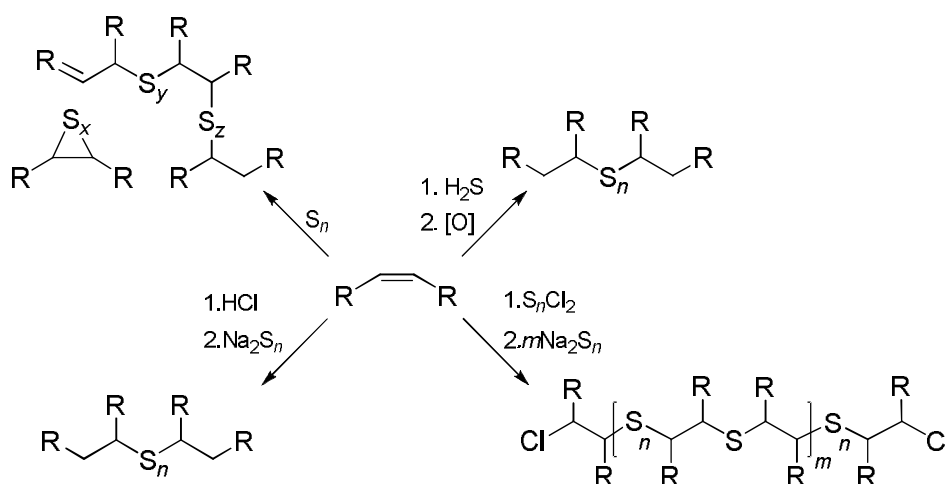
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел/факс: (044) 559-60-59

Узагальнено дані науково-технічної і патентної літератури із синтезу органосульфанив сульфидуванням алкенів, алкілфенолів, саліцилатів, синтетичних спиртів і кислот, їхніх естерів елементним сульфуром, сірководнем та дитіодихлоридом. Увагу сконцентровано на використанні відновлюваних джерел та їхніх різноманітних композицій, органосульфанив з яких надають мастильним матеріалам поліфункціональних, зокрема, антикорозійних, протіокиснювальних, антизадирих і протизношувальних властивостей за одночасного підвищення токсико-екологічної безпеки навколишнього середовища.

Органічні сульфани (ОС) загальної формули $R-nS-R$ – це ковалентні сполуки, що містять у своїй структурі сульфанив ($n = 1$) чи полісульфанив утворення ($n \geq 2$), які надають органічним речовинам специфічних властивостей і зумовлюють їх різноманітне багатопільове застосування [1, 2]. Насамперед це компоненти мастильних матеріалів (ММ), полімерних виробів, високоміцних, і хімічно стійких цементів, а також ліганди каталізаторів органічного синтезу і наноконізити для оптичних приладів [1–5]. Останнім часом підвищену увагу приділяють дослідженню біосинтезу ОС у клітинах, зокрема в редокс-сигнальних системах при вивченні їх цитотоксичності та протиракової активності [6–10]. З огляду на світову тенденцію виробництва і застосування сульфанив першочерговою метою синтезу ОС залишається виготовлення високоякісних мастильних додатків до олів, пластичних масил, мастильно-охолодних технічних засобів (МОТЗ) [11–13]. У зв'язку з цим головну увагу в подальшому зосереджено на ОС переважно для цієї галузі.

Основною реакцією синтезу ОС є сульфуровання, що полягає у хімічній взаємодії елементного сульфуру чи сульфуровмісних реагентів з ненасиченими вуглеводнями. Історично першими ОС були гумові вироби, які отримували вулканізацією каучуку сульфуром. На початку ХХ ст. було виявлено, що фактиси – продукти сульфуровання рослинних олів, мають високі змащувальні властивості. Саме з цього часу сульфанив почали широко застосовувати у рідинах для металообробки [11].

З розвитком промисловості й необхідності забезпечення її технікою для роботи в умовах високих швидкостей і навантажень зростають також вимоги до ММ. Це зумовлює постійний пошук як нової сировини, так і методів її сульфуровання. Нині, окрім сульфуровання органічних сполук елементним сульфуром, застосовують методи їх обробки сірководнем під тиском та/або за мінусової температури, сульфохлорування дитіодихлоридом чи хлорування з наступним дехлоруванням сульфідом натрію [1, 11], як це зображено на схемі 1:



де R – органіл; $n = x + y + z$; m – ціле число; [O] – окисник

Схема 1.

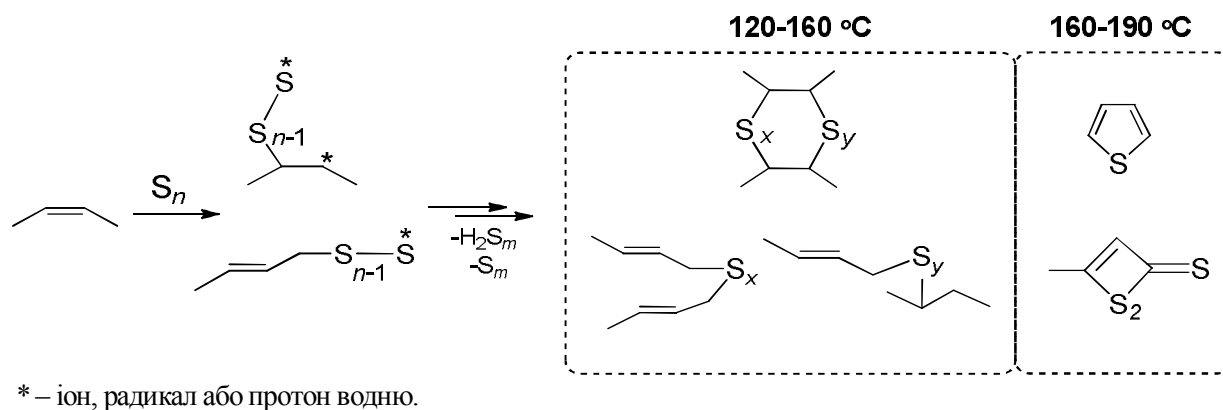


Схема 2.

Останнім часом значно розширилась сировинна база разом з оліями і тваринними жирами широко використовують різноманітні алкени, терпени, синтетичні жирні кислоти, їхні естери та ароматичні вуглеводні [11–13]. Запропоновані методи відрізняються як за хімізмом перебігу реакцій та умовами проведення процесу, так і за будовою й характеристиками кінцевих продуктів. У контексті фізико-хімічних особливостей й практичних переваг або недоліків означених загальних методів синтезу ОС коротко проаналізуємо кожне з них у поєднанні з функціональними властивостями ОС, як додатків до ММ.

Осульфування алкенів елементарним сульфуром

Сульфуровання елементарним сульфуром є економічно й технологічно найбільш вигідніший спосіб, який полягає у безпосередній взаємодії сульфуру з ненасиченими центрами органічних сполук. Зазвичай такий процес проводять за температури 120–220 °С, триває він від 2–5 хв до десятків годин, що, в основному, залежить від походження алкену, його фізико-хімічних властивостей та наявності активаторів [14]. Хоча сульфуровання без активаторів є найпершим і найпоширенішим способом, хімізм цієї реакції й досі залишається дискусійним. У ранніх роботах дослідники вважали, що реакція відбувається за вільнорадикальним механізмом через гомоліз кільця сульфуру й утворення активних частинок, які в подальшому взаємодіють за місцем подвійних зв'язків [15]. Наступні інтерпретації перебігу реакції, особливо за участю активаторів, ґрунтувались на полярній природі процесу. Наприклад, автори праць [16, 17] вважали, що перебіг ланцюгового процесу зумовлений гетеролізом полісульфідів, початково утворених приєднанням іонів $-S_n-S^+$ за місцем подвійних зв'язків, з ініціюванням ланцюгової реакції перенесення катіонів H^+ або гідрид-іонів H^- та наступним обривом ланцюга аніонами $-S_n-S^-$. Такі уявлення базувалися на кінетичній моделі, описаній у праці [18], де в доповнення постульовано відсутність впливу ініціаторів, інгібіторів або сповільнювачів радикальних процесів на сульфуровання. На нашу думку, такі міркування хибні, оскільки добре відомо, що і сульфур, і полісульфани дезактивують ініціатори полімеризації, особливо в разі органічних пероксидів [19,

20]. Водночас, апробовані інгібітори та сповільнювачі (гідрохінон, бензохінон, *трет*-бутанол, піридин, діоксан) зумовлюють обрив ланцюгів, у яких утворюються пероксидні чи вуглеводневі радикали, тому складно оцінити їх вплив на специфічну структуру та електронну будову активних частинок сульфуру [21]. З цим узгоджуються результати праці [22], згідно з якими радикальні процеси пришвидшуються за додаткового введення сульфуру, особливо за високих температур. Попри розбіжності в розумінні механізмів сульфуровання в зазначених працях немає чіткого підтвердження хімічного складу продуктів реакції.

Узагальнивши наявні літературні дані дійдемо висновку [11, 23–25], що перебіг реакції супроводжується переважно приєднанням сульфуру за місцем подвійних зв'язків та заміщенням алільних атомів водню з утворенням сульфуровмісних лінійних і гетероциклічних сполук відповідно до схеми 2.

За температури 120–160 °С відбувається здебільшого міжмолекулярна взаємодія [11, 14], за 160–190 °С – внутрішньомолекулярна циклізація. Очевидно, утворення спряжених систем і відповідно хромофорних сульфопохідних і є відповідальним за потемніння продуктів синтезу. Доведено також, що із підвищенням концентрації сульфуру відбувається зшивання вуглеводневих ланцюгів з утворенням дизаміщених алкенів, а за масової частки сульфуру понад 20 % відносно субстрату – тризаміщених похідних алкенів [26]. Дослідженням фазових перетворень за низьких температур продемонстровано, що концентровані сульфати – це невпорядковані полімолекулярні сполуки, ступінь зшивання яких зростає із збільшенням концентрації зв'язаного сульфуру [24–26].

Як впливає зі схеми 2, в процесі синтезу утворюються сірководень ($m = 1$) або гідрополісульфани ($m \geq 2$). Проте, утворені *in situ* газоподібні продукти не виділяються із системи, а приєднуються за місцем подвійних зв'язків зі формуванням насичених похідних, які в подальшому взаємодіють з частинками сульфуру [27]. В доповнення до основних продуктів після завершення процесу, особливо у випадку зв'язків реагентів, чи за введення великої кількості сульфуру в реакційну суміш, певна частина nS знаходиться в молекулярному

Властивості сульфидованих олій та жирів

Олія чи жир	Масова частка S, %	В'язкість (100 °C), мм ² ·с ⁻¹	Розчинність у мінеральній оліві	Корозія міді за ASTM D 130, бали	Властивості олив	
					FL, Н (ASTM D 3233)	WP, Н (ASTM D 2783)
Соняшникова	11	Фактис	Не розчинна	–	–	–
Ріпакова	12	Фактис	Не розчинна	–	–	–
Ляна	12	191	Диспергується	2a	5560	–
Соєва	12	867	Диспергується	2a	5560	–
Жожоба	11	135	Розчинна	2a	10008	2550
Спермацетовий	11	260	Розчинна	2a	–	–
Свинячий	10	92	Розчинна	2a	6672	2256

Примітки:

Корозійні, антизадирні та протизношувальні властивості визначали за масової частки додатків 5 %.

FL (*fail load*) – навантаження, за якого випробовування припиняється через можливість поломки вузла тертя (валок між двома V-подібними затискачами) або неможливі підтримки режиму тестування. WP (*weld point*) – найменше навантаження, за якого відбувається зварювання контактних пар на ЧКМТ (відповідає P₃ за ГОСТ 9490).

стані або, як інколи трактується в технічній літературі, у формі активного сульфуру. Останнє, вочевидь, зумовлене виникненням ефекту клітки на стадії синтезу і руйнуванням полісульфанових ланцюгів з утворенням під час зберігання та експлуатації молекулярного сульфуру [19].

Незважаючи на неоднозначність перебігу процесу сульфурування елементним сульфуром, саме цей метод промислово значимий. Практично кожна з передових компаній, що виробляє додатки до ММ, запатентувала схожі технології, які різняться лише походженням вихідних реагентів та умовами перебігу процесу. Серед перших з них були сульфуровані олії та тваринні жири, розроблені в Rhein Chemie Rheinau GmbH і вдосконалені американськими компаніями Continental Oil Company (нині Conoco Inc.), Sun Oil Company (в наш час Sunoco Inc.), Swift & Company, Pure Oil Company, Standard Oil Company, International Lubricants Inc., Lubrizol Corporation та ін. [11–13].

Спочатку використовували олії, виділені з ріпаку, арахісу, льону, кукурудзи, гірчиці, соняшнику чи сої без попереднього очищення [28]. Проте сульфурування таких олій супроводжувалось утворенням нерозчинних у вуглеводнях солідоподібних речовин з неприємним запахом, незадовільною термоокиснювальною стабільністю і хімічним складом, що змінював і викликав корозію міді в процесі зберігання. Ці вади вочевидь зумовлені як вмістом фосфоліпідів, так і лабільною структурою тригліцеридів та високим вмістом поліненасичених вищих жирних кислот (ВЖК). Для усунення недоліків, притаманних сульфурованим оліям, в подальшому для цього почали використовувати ліпіди з підвищеною концентрацією мононенасичених і насичених жирних кислот, такі як свинячий жир, продукти його гідрогенізації та спермацетовий жир кашалотів, що складається з естерів ВЖК з високомолекулярними спиртами (віск) і невеликим вмістом тригліцеридів [30–32]. Такі ОС добре суміщаються з більшістю відомих олив і мають підвищені трибологі-

чні характеристики в порівнянні з аналогами на основі олій (таблиця) [29, 33]. Це дало змогу розширити використання ОС не лише в МОТЗ, а й в трансмісійних олівах і пластичних мастилах.

У 1971 р., після введення мораторію на добування і використання китового жиру, ключові зміни на світовому ринку ММ стимулювали пошук альтернативної сировини для виробництва протизадирних додатків та способів підвищення їх якості. На першому етапі вирішення цього завдання скористалися методом композиційного підбору сульфурованої суміші тригліцеридів олій і жирів з алкільними естерами ВЖК. Наприклад, змішуванням 80–95 % попередньо сульфурованого свинячого жиру з 5–20 % алкілестеру олеїнової кислоти вдалося отримати оліворозчинний аналог сульфурованого китового жиру з масовою часткою сульфуру 5–20 % [34]. Та попри розчинність у олівах і добрі триботехнічні характеристики ця суміш спричинювала підвищену корозію міді – 3b-4c за ASTM D 130.

Інший підхід базувався на сульфуруванні олій типу жожоба або *Limnanthes alba*, які разом з ацилгліцеридами, містили високу частку восків [35–37]. У цьому разі, поліпшення корозійної стійкості та антиокиснювальних властивостей досягли введенням у систему, після чи на стадії синтезу, відповідних присадок, зокрема продуктів взаємодії фосфітів з восками або тригліцеридами, отриманими за схемою 3.

Встановлено, що введенням у базову оливу 2 % сульфурованої композиції ліпідів з масовими частками сульфуру 10 % і 0,5 % фосфонатів вдається підвищити FL до 16792 Н, а діаметр сліду зношування (*d_s*) зменшити до 0,52 мм за одночасного запобігання корозії міді.

Дослідники компанії “Lubrizol Corporation” [38] запропонували підвищувати трибологічні характеристики сульфуровмісних додатків використанням селекційно вирощеної ріпакової олії з високим вмістом олеїнової кислоти та інших ненасичених ВЖК, а антиокиснювальні властивості олив – додатковим уведенням у компо-

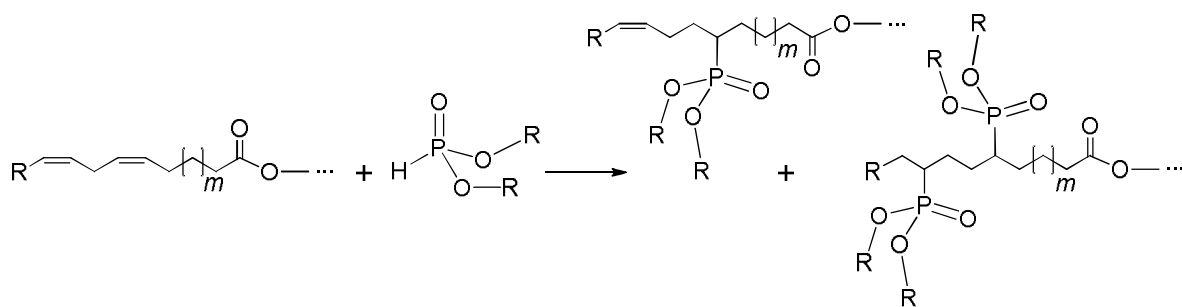


Схема 3.

зицію різноманітних алкілфенолів, їхніх етерів і вторинних ароматичних амінів типу дифеніламіну, діалкілфеніламіну. Для розробленого пакета додатків як базову оливу використовували ті самі високоолеїнові сорти олій або їх біосинтетичні аналоги, що важливо в контексті виключення нафтопродуктів з виробництва ММ.

Цікавий та ефективний розв'язок з підбору сировини запропонували автори патенту [39], в якому описано спосіб приготування сульфурованих сумішей естерів поліолів із ВЖК, їхніми естерами та α -олефінами. Естери поліолів отримували лужнокаталітичним алкохолізом високоолеїнової (понад 80 %) соняшникової олії чи інших тригліцердів із високим вмістом насичених і мононенасичених ВЖК відповідно до схеми 4.

Після змішування естерів із додатковими компонентами (ВЖК, α -олефіни) суміш піддавали сульфуруванню за поступового нагрівання до 110–210 °С і постійного продування нітрогеном. У результаті наступного фільтрування крізь діатоміт отримували додатки з масовою часткою сульфуру близько 10 %. Такі сполуки за додаткового уведення функціональних додатків застосовують у моторних оливах.

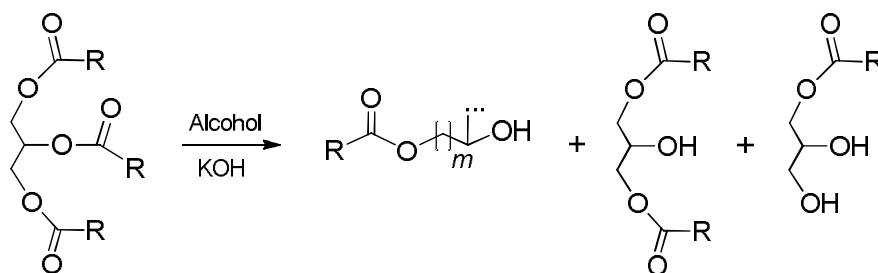
Компанія "Ferto Corporation" розробила метод синтезу естерів на основі полікарбонових кислот [40]. Для цього використовували естери ізодеканолу з димеризованими чи полімеризованими олеїновою й ліноленою кислотами у суміші з мономерами естерів ВЖК чи естерів діолів. Продукти сульфурування з масовою часткою сульфуру 2,2–5,5 підвищували FL мастильних олів з 5560 Н до 6672–7784 Н. Важливо, що такі додатки забезпечували і високі антиокиснювальні властивості.

Останніми десятиліттями дослідження з синтезу

ОС на основі олій проводяться і в Україні. Так у працях [41, 42] сульфуровані олії синтезовано за використання дифенілтіосечовини та дитіодиморфоліну. Однак задекларований каталітичний вплив цих сполук викликає сумніви, оскільки за температури проведення процесу (180–200 °С), зазначені речовини розкладаються. Наприклад, дитіоморфолін – з виділенням чадного газу, оксидів сульфуру та нітрогену. Тобто, вони виконують функцію не каталізаторів, а ймовірно активаторів сульфурування і в подальшому, можливо, інгібіторів корозії. Для поліпшення трибологічних властивостей ММ ці автори рекомендують вводити до композиції з сульфурованими оліями відомі поліфункціональні додатки – трифенілфосфін і бензотриазол. Виявлено, що останні сполуки за певного співвідношення чинять синергічний вплив і підвищують протизношувальні властивості систем, особливо за низьких концентрацій сульфуру 1–2 %.

У працях [43–45] описано спосіб отримання сульфанів з поліпшеними властивостями шляхом попереднього метанолізу ріпакової олії й наступного сульфурування естерів за температури 130–180 °С в присутності активаторів. Сульфурований метафрол із масовою часткою хімічно зв'язаного сульфуру 5–50 % справді виявляє поліпшені триботехнічні характеристики. Проте ці сполуки не можуть слугувати мастильними оливами, як вважають автори праць [43, 44], бо жодні нормативні документи не допускають використання ММ з таким високим вмістом сульфуру.

За методом [43], суміш метилових естерів із меленим сульфуром нагрівають у три етапи: до 160–165 °С, потім повільно впродовж 30–45 хв. до 175–180 °С і витримки за цих умов ще 30–45 хв. У наведених мето-



Alcohol – етиленгліколь, пропіленгліколь, триметиленгліколь, пентиленгліколь, гліцерин, пентаеритрит

Схема 4.

диках сульфидування завершується за температури 180 °С і супроводжується виділенням сірководню в навколишнє середовище.

Нам із співавторами праць [46] вдалося істотно вдосконалити процес трансформації олій. Заміна високотоксичного й екологічно шкідливого метанолу на біоетанол забезпечила токсико-екологічну безпечність синтезованих речовин, а оптимізація способу поліпшила технологічні параметри в цілому. Зокрема, температуру переестерифікації олій знижено на 40–50 °С, а тривалість у 10–15 разів за відсутності операцій кондиціонування естерів. Виключення на стадії сульфидування високотемпературної (175–180 °С) ланки дало змогу перебіг побічних реакцій, суттєво зменшити, як і в патенті [47], виділення сірководню, та отримати ОС з майже кількісними виходом. При цьому виділені ОС не спричинювали корозії міді і зберігали стабільність упродовж тривалого зберігання. Однак, як з'ясувалося, за трибологічними характеристиками вони дещо поступаються аналогам з олій.

Як і для широковідомих процесів вулканізації каучуків та гумо-технічних сумішей [48] пряме сульфування з використанням активаторів приводить до неоднозначних результатів [26, 49, 50]. Наприклад, оксид цинку й бутилксантогенат цинку (БК-Zn) не тільки не пришвидшують, а й відчутно гальмують сульфування, тоді як гуанідин та полігексаметилгуанідин, хоча й опосередковано через продукти амідування, активують перебіг процесу [49].

Оптимальним активатором виявився дибутилдитіокарбамат цинку (ДБД-Zn), який забезпечує високі виходи (понад 95 %) і задовільну якість продуктів за пом'якшених умов перебігу реакції сульфування естерів [26, 49]. Зазначимо, що вже за масової частки сульфуру 10 % синтезовані ОС відповідають продукту Dailube GS-550 фірми DIC, розробленого на основі синтетичних ВЖК нафтохімічного походження [51], хоча висока ефективність активатора зберігається і дає змогу довести вміст сульфуру понад 30 %. Та найважливішим у процесі порівняльних досліджень властивостей ММ, отриманих із використанням синтезованих ОС [26, 50, 52], виявилися висока стійкість до окиснення (120 °С, 10 год) та добрі захисні властивості щодо чорних і кольорових металів. Останнє, ймовірно, зумовлено розкладанням активаторів БК-Zn, ДБД-Zn з утворенням у складі ММ ксантогенатових або дитіокарбамінових кислот-інгібіторів, та/або є наслідком безпосереднього захисту міді їхніми солями, частково розчиненими в ОС [52].

Виявлений антикорозійний вплив пояснює і деякі закономірності погіршення трибологічних властивостей сульфанив, синтезованих за наявності активаторів. Якщо сульфуровмісний етиловий естер ріпакової олії, внаслідок активної взаємодії сульфуру з поверхнею металу виявляє потужну трибохімічну активність [26, 49, 52], то часткова сорбція і слабка вандерваальсова взаємодія сульфуровмісних амідів гуанідину й ксанто-

генатових або дитіокарбамінових кислот – продуктів розкладання БК-Zn і ДБД-Zn – екранує поверхню, ослаблює взаємодію сульфанив з металом і відповідно трибологічну функцію. Неординарним і вельми цікавим експериментальним фактом виявилось й те, що ОС, отримані за наявності оксиду цинку – індиферентного активатора реакції сульфування, поліпшують як антикорозійні, так і антизадирні властивості.

Вищі антиокиснювальні й трибологічні властивості порівняно з базовим мастилом або мастилом із сульфуrowаними естерами досягнуті також в результаті синтезу олеохімічних сульфанив послідовною вулканізацією алкілових естерів ВЖК ріпакової олії перексидом бензоїлу (ПБ) та елементним сульфуром [53]. Більше того, їхні антизадирні властивості не поступаються якості сульфуrowаної ріпакової олії і навіть перевершують її за високих концентрацій пероксиду бензоїлу. При цьому, якщо з подовженням алкільного ланцюга спирту від метилового до бутилового виходить естерів зменшуються, то зі збільшенням концентрації ПБ для всіх естерів – метилових, етилових, пропілових, бутилових – вони підвищуються і вже за масової частки ПБ понад 5 % досягають кількісних величин. Водночас, за високої концентрації ПБ збільшується тривалість конверсії сульфуру, що напевно спричинено підвищенням в'язкості вулканізованих естерів.

У синтезі ОС апробовані й інші численні природні речовини, наприклад, терпени, що здебільшого містяться у хвойних породах [54–57]. Нині ці сполуки практично не використовуються, оскільки вони потребують ретельного і дорогого кондиціонування для запобігання корозії міді, а для забезпечення необхідних трибологічних властивостей концентрація сульфуру в них має бути на рівні 20–40 %, тоді як за використання олій чи естерів для цього достатньо 10–15 % сульфуру. Так, у патенті [54] ступінь сульфидування соснової олії, α - чи β -піненів, α -оцимену, борнілену, лимонену та інших терпенів доводять до 25–50 %, після чого очищають ОС розчинами сульфиду натрію, хлороводневою кислотою і хлоридом натрію. В праці [55] видалення активного сульфуру із суміші сульфуrowаних терпенів або дипентену також завершували водними розчинами сульфідів металів із наступним промиванням хлороводневою кислотою. У патенті [56] запобігти корозії розроблених ММ без додаткових стадій очищення за одночасного пришвидшення реакції вдалося додаванням активаторів реакції – сульфідів, галогенідів фосфору і сульфуру чи їхньої суміші.

За іншим цікавим методом [57], ефективні додатки синтезовано на основі олігомеру α -пінену з молекулярною масою 350 г/моль. Для цього перед сульфуrowанням полімеризували α -пінену з використанням алюмосилікатного каталізатора, насиченого фосфорною кислотою, або хлоридом алюмінію (III) як додатковим активатором. Сульфуrowанням полімеризованого терпену за температури 170–210 °С впродовж 10 год із наступним продуванням інертним газом отримано

продукти з масовою часткою сульфуру 10–40 %. Випробовуванням олив з синтезованими додатками на ЧКМТ за ГОСТ 9490 встановлено, що з підвищенням концентрації додатків із 10 і 20 % сульфуру навантаження зварювання зростає, а діаметр сліду зношування зменшується. Натомість для продуктів з вмістом сульфуру 30 і 40 % як P_z , так і d_z збільшувались. Більше того, за масової частки додатку 9 % для продукту з 40 %-им вмістом сульфуру, досягти зварювання взагалі не вдалося. Це засвідчує загальну закономірність суттєвого поліпшення антизадирних властивостей зі збільшенням частки сульфуру та деякого погіршення протизношувальних характеристик. У цьому контексті, поза сумнівом наявна пряма залежність між властивостями сульфанив та їхньою хімічною будовою, зокрема кількістю і природою зв'язку сульфуру. Опосередковано про це можна б судити за реологічними й захисними властивостями цих продуктів, проте в праці [57] відомості відсутні.

Незважаючи на високі трибологічні й поліпшені екологічні характеристики сульфурованих біосинтетичних матеріалів, безумовним гальмом на шляху їх використання залишається висока вартість порівнянно з продуктами нафтового походження. Крім того, як і у разі взаємодії дієстерів алкенілсукцинової кислоти з елементарним сульфуром за мольного співвідношення дієстер : сульфур = 1 : (4–8) і температури 200–260 °C [58] висока температура і зумовлене нею значне виділення сірководню, разом із необхідністю ретельного екстракційного й адсорбційного очищення кінцевого продукту з використанням вуглеводневих розчинників (гексан, бензен) і активованого вугілля зробили цей спосіб безперспективним.

Найширше у галузі ММ застосовують метод сульфурування алкенів. Співробітники компанії “Mobil Oil Corporation” опублікували серію патентів [59–61] із вдосконалення як складів, так і технології виробництва цього типу ОС. У патенті [59] описано спосіб прямого сульфурування ізобутену за мольного співвідношення ізобутан : сульфур = 1 : (1,8–2,1) і температури 140–180 °C за зниження тиску з 2,070–6,200 МПа до 0,520–0,690 МПа, що засвідчувало конверсію алкену. Після завершення синтезу продукт-сирець спямували в скруббер, продували нітрогеном і фільтрували через діатоміт. Масова частка сульфуру в кінцевому продукті становила 45–55 %. Трибологічні властивості цих продуктів у мінеральній оливі з повним пакетом додатків показали, що індекс задиру I_z за ASTM D 2783 (швидкість обертання $1770 \pm 60 \text{ хв}^{-1}$, температура $27 \pm 8 \text{ °C}$), становить 600,1 – 826,7 Н. При цьому корозія за шкалою ASTM D 130 відповідає – 1b.

У патенті [60] розробники розширили сировинну базу й запропонували використовувати алкени з двома і більше атомами вуглецю. Після сульфурування алкенів за температури 140–180 °C і тиску 5,171–5,516 МПа автори додатково ввели в базові оливи ангідрид алкенілсукцинової кислоти та поліалкеніламіни й

отримали комплексний додаток, що забезпечував високі антикорозійні, антизадирні, протизношувальні та антиокиснювальні властивості.

Автори патенту [61] запропонували технологію отримання сульфурованої суміші ізобутену і моноолеату гліцерину. Для цього ізобутен сульфурували за мольного співвідношення алкен : сульфур = 1 : 5, добавляли моноолеат гліцерину і витримували суміш за температури 100 °C та постійного продування нітрогеном упродовж 4 год. Отримана композиція з масовою часткою сульфуру 46,6–55,6 % істотно поліпшувала антифрикційні властивості базових олив як у контактних парах тертя сталь – сталь, так і сталь – бронза.

Нині для здешевлення виробництва сульфурованих додатків почали використовувати відходи нафтохімічних виробництв, які містять ненасичені сполуки. Зокрема, у працях [62, 63] описано технологію синтезу різноманітних ОС на основі піпериленової фракції – побічного продукту дегідрогенізації ізопрену в гумовому виробництві. Сульфурування як самої піпериленової фракції та її олігомеру (молярна маса 910 г/моль), так і продукту алкілування фенолу олігопіпериленом проводять в сталевому автоклаві у середовищі полярних та/або неполярних розчинників за мольного співвідношення $>C=C< : S = 1 : (0,05–4,0)$, температури 120–150 °C протягом 3–8 год. Найбільші виходи ОС на базі піпериленової фракції отримують за мольного співвідношення $>C=C< : S = 1 : 2$ і використання як розчинника *n*-ксілолу (100 %), найменші – за $>C=C< : S = 1 : 1$ і керосину (19,5 %). Натомість у випадку сульфурування алкілфенолу підвищені виходи досягнуто за мольного співвідношення 1,0 : 0,5 у суміші диметилформамід/*n*-ксілол (96 %), а найменші – за $>C=C< : S = 1 : 1,5$ в диметилформаміді.

Авторами праць [64, 65] досліджували сольобілізацію барвників у ізookтані, які виявили, що ОС понижують критичну концентрацію міцелоутворення імідів сукцинової кислоти і посилюють колоїдне розчинення полярних компонентів. Цим продемонстровано міцелярну природу сульфурованих додатків, що дало змогу, з одного боку, віднести їх до класу неіонних оліворозчинних поверхнево-активних речовин (ПАР), а з іншого – довести, що ОС крім поліпшення трибологічних властивостей ММ позитивно впливають на мийно-диспергуювальні характеристики олив.

Заслуговує на увагу синтез ОС на основі α -олефінів $C_{20}–C_{26}$ [64], які на відміну від низькомолекулярних аналогів, мають обмежене застосування, хоча перспективні щодо доступності. Крім того, сульфурують ці олефіни за атмосферного тиску, температури 150–155 °C і постійного перемішування упродовж 4,5 год, а за наявності діалкілдитіофосфату цинку (II), що активує процес, – усього за 1,5 год. В обох випадках через високу концентрацію активного сульфуру синтезовані ОС після ретельного промивання водним розчином сульфіді натрію й дистильованою водою та наступного зневоднення в оливах SAE GL 80W-90 та API GL-4

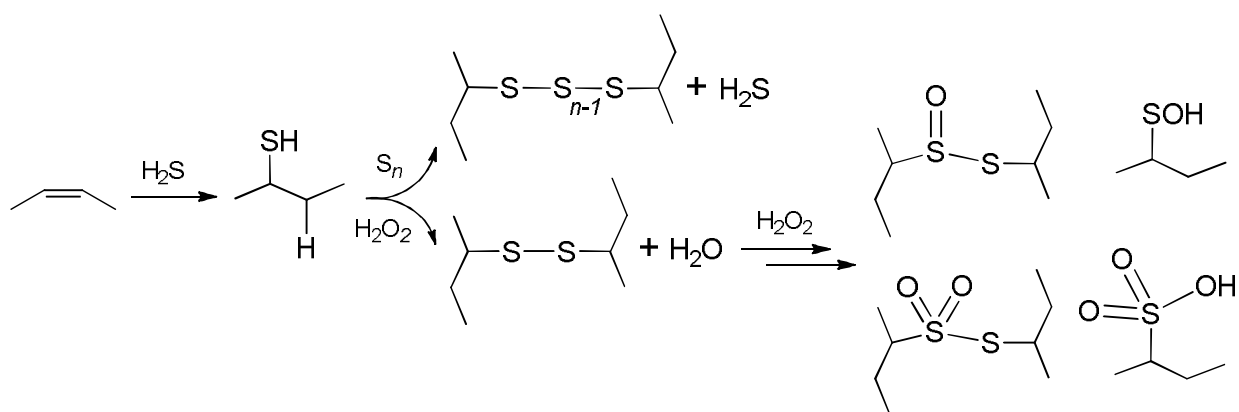


Схема 5.

(ТМ 4-12) виявляють високі трибологічні характеристики і не поступаються відомим комерційним продуктам.

Сірководневе сульфурвання

Сульфурвання ненасичених вуглеводнів сірководнем – вискоєфективний метод отримання трибододатків найвищої якості: відсутність темного забарвлення, повна розчинність в оливах, висока концентрація активного сульфуру, виключенням необхідності кондиціонування ОС і додаткового введення антикорозійних додатків. Втім сульфурвання сірководнем є токсикологічно й екологічно небезпечним виробництвом, що потребує значних фінансових витрат на придбання обладнання для роботи під високим тиском, дуже низьких і високих температур, безпеки транспортування і зберігання токсичного сірководню [11, 64].

Хімізм сульфурвання сірководнем дещо простіший, ніж елементним сульфуром і полягає у приєднанні H₂S за місцем ненасичених зв'язків, утворенні тіолів та їх подальшому окисненні до полісульфанів за схемою 5.

Реакція може йти як за правилом Марковникова (електрофільне приєднання), так і проти нього (радикальне приєднання), що здебільшого визначається способом пришвидшення процесу. Меркаптани окиснюються елементним сульфуром або пероксидом водню. Перший спосіб є більш поширений, бо сульфур, як правило, вносять на початку синтезу, що забезпечує проведення процесу в одну стадію й підвищення масової частки сульфуру в ОС. Натомість окиснення пероксидом водню потребує ретельного промивання й наступного висушування продукту. Водночас за жорстких умов сульфани (див. схему 5) можуть окиснюватися до сульфоксидів, сульфонів, сульфенових і сульфонових кислот та інших кисневмісних похідних, що призводить до зниження виходу основного продукту [65].

Приєднання сірководню за місцем π-зв'язків C=C добре вивчено й описано у класичних працях [66, 67] за використання ініціаторів радикальних процесів або кислотних каталізаторів. Зрозуміло, що перші зумовлюють радикальне, а кислоти – електрофільне приєднання. У свою чергу, механізм реакцій впливає на умови їх перебігу. Якщо для перебігу вільнорадикальних

процесів потрібне значне нагрівання чи опромінення для гомолізу ініціатора, то в разі кислотних каталізаторів необхідно задавати помірні чи навіть мінусові температури, а в надкритичних умовах сірководень може реагувати за місцем подвійних зв'язків як у вигляді іонів SH₃⁺, SH⁻, так і в молекулярному стані H_nS (n > 2) [68, 69] відповідно до схеми 6.

На нашу думку, ще одним шляхом пришвидшення приєднання сірководню є метод, в якому ключову роль відіграє елементний сульфур. За високих температур, тиску та участі активатора відбувається термоліз октасульфуру з формуванням активних частинок, які, власне, і сприяють приєднанню. Однак у такому варіанті відсутня регіоселективність, що свідчить про змішаний механізм перебігу реакцій.

У перших працях присвячених сульфурванню сірководнем, особливу увагу приділяли радикальному приєднанню з використанням типових ініціаторів, утворенням меркаптанів і сульфатів [70]. Зокрема, для сульфурвання 1-алкенів, кополімерів бутадієну і стиролу використовували органічні пероксиди й гідропероксиди у суміші з металами з нульовим ступенем окиснення. За використання сталевий стружки як промотора, температури 65–315 °C і тиску 3,45–13,80 МПа найвища конверсія алкенів становила 80 %.

Вільнорадикальне приєднання сірководню до олій та різноманітних естерів кислот за участю азосполук та ультрафіолетового (УФ) опромінення досліджено в праці [71]. Реакцію проводили за температури 25 °C у середовищі бензолу, насиченого сірководнем, із використанням ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) та ртутної лампи як джерела УФ-випромінювання. Спосіб вільнорадикального приєднання хоча й не виправдав себе через тривалість процесу (до 74 год), все ж дав змогу виявити низку закономірностей стосовно реакційної здатності ліпідів. Встановлено, що метилові естери жирних кислот олій перетворюються на ОС значно швидше за тригліцериди олій і залежно від природи ацильного залишку вишиковуються у такий реакційний ряд: метил олеат ≥ метил лінолеат ≥ метил ліноленат >> метил 9,11-транс, транс-октадекадієноат > метил β-олеостеарат, тобто швидкість приєднання сірководню зменшується з підви-

мінеральна олива екстракційного очищення – вода, а з іншого – інгібують розвиток мікроорганізмів. Синтезовані сполуки рекомендовані для використання в масляних оливах та як добавки комплексної дії.

Величезну роботу з розробки і впровадження методів сірководневого сульфурювання провели дослідники компанії “Lubrizol Corporation” [73–76]. У патенті [73] вони запропонували спосіб отримання ОС взаємодією різноманітних алкенів (ізобутен, пропен, їх димери чи олігомери, специфічні похідні зі гідроксильними, аміновими, амідновими, сульфоніловими, сульфініловими, сульфонатними, нітро, фосфатними та іншими групами) із сірководнем та елементним сульфуром за наявності каталізаторів. Встановлено, що за надкритичних умов, мольного співвідношення алкен : сульфур : сірководень – 1 : 0,1 : 1,5, температури 125–180 °С, наявності *n*-толуолсульфонової кислоти, діалкілфосфодігіонової кислоти, декасульфідтетрафосфору або гідроксиду натрію, оксиду кальцію, сульфиду натрію, аміаку чи амінів, отримують ОС із масовою часткою сульфуру залежно від вихідного алкену 13–53 %. На основі синтезованих продуктів розроблено цілий спектр мастильних композицій, першочергово для використання у трансмісійних та індустріальних оливах для змащування картера.

У патентах [74, 75] наведено не лише технологію приготування сульфурованих алкенів, а й спосіб утилізації залишкового сірководню після синтезу й комплексного використання всіх утворених продуктів як пакета додатків до мастильних оливах. Для цього сульфурований дізобутилен чи інший алкен із масовою часткою сульфуру 40 %, отриманий сульфурюванням сірководнем під тиском за наявності елементного сульфуру, комбінують із триорганіламінами й заміщеними похідними сукцинової кислоти. Третинні аміни утворюють солі із залишковим сірководнем, а дикарбоксильні кислоти забезпечують їх розчинність у мастильних системах і запобігають утворенню активного сульфуру й появи неприємного запаху. Встановлено, що розроблені композиції добре суміщаються з відомими мінеральними, синтетичними, біологічними й біосинтетичними оливами, їх можна використовувати в ММ різного призначення.

Інша технологія виробництва ОС компанії “Lubrizol Corporation” полягає у сірководневому сульфурюванні сумішей α -олефінів та естерів ВЖК у надкритичних умовах [76]. У роботі апробовано значну вибірку реагентів, зокрема 1-алкени (C_6 – C_{30}), тригліцериди олій (лляної, кукурудзяної, макової, сафлорової, ріпакової, олій пшеничних зародків) і жирів (свинячий, яловичий, жир з кісток тварин), естери ВЖК із моноатомними (C_1 – C_{40}) та поліатомними спиртами (етиленгліколь, поліетиленгліколь, пропіленгліколь, сорбіт, маніт та ін.). Для пришвидшення процесу дослідники використовували активатори сульфурної вулканізації – аміни, дитіокарбамати, оксиди перехідних металів, а для створення надкритичних умов – подавали інертний газ,

наприклад нітроген. Сульфурювання проводили у спеціальному реакторі високого тиску за мольного співвідношення алкен (естер): S – 1 : (1–5), масової частки активатора 0,1–2,0 %, температури 80–250 °С упродовж 0,5–20 год. У результаті отримано продукти з масовою часткою сульфуру в межах 8–15 %. Додавання їх до мінеральних оливах у концентрації 1 % забезпечувало захист міді від корозії на рівні 1а за шкалою ASTM D 130. Встановлено також, що сульфуровані композиції естерів з алкенами добре суміщаються з традиційними компонентами ММ, завдяки тому їх застосовують як у моторних і трансмісійних оливах, так і в пластичних мастилах та МОТЗ.

Серед сучасних промислових способів – сірководневе сульфурювання алкенів, олій, жирів, ВЖК та їхніх естерів із використанням цеолітних каталізаторів типу X, Y, L чи модерніту з розміром пор 0,5–0,8 нм [77]. Цеоліти, які вводять у систему в масовій частці 5–50 %, виключають потребу створення надкритичних умов і знижують тиск до 0,5–2,0 МПа. Наприклад, для сульфурювання дізобутилену за мольного співвідношення алкен : сірководень : сульфур – 3 : 2,4 : 4,8 і температури 88 °С упродовж 11 год максимальний тиск у системі не перевищував 1,75 МПа. За цих умов утворювався продукт із масовою часткою сульфуру 37 %. Згідно з висновком авторів, процес можна проводити як у реакторах періодичної дії типу ідеального змішування, так і в проточних реакторах безперервної дії. Передбачається, що останній варіант дасть змогу істотно підвищити економічність процесу, особливо в разі повного відновлення твердого каталізатора.

Сульфурювання дитіодихлоридом і дехлорування

Одним з ефективних методів синтезу полісульфанів та їх хлоровмісних похідних є сульфурювання ненасичених та ароматичних вуглеводнів дитіодихлоридом. Незаперечними його перевагами є зменшення енергетичних витрат для забезпечення високих температур і тиску та відсутність потреби в дорогих каталізаторах та / або активаторах, що істотно підвищує економічні показники виробництва ОС. Проте через утворення значної кількості токсичних побічних продуктів і стічних вод на стадії дехлорування й подальшого очищення продукту та жорсткі екологічні вимоги щодо обмеження вмісту хлору в ММ до 30 мас. часток подібні виробництва у країнах ЄС і США довелося закрити. Наразі таким методом ОС виробляють лише на території Росії та в деяких країнах третього світу [11].

Хімізм процесу сульфурювання дитіодихлоридом і хімічна будова продуктів реакції залежать від хімічної природи вихідних вуглеводнів. При використанні алкенів сульфохлорування відбувається за місцем подвійних зв'язків, а в разі аренів має місце електрофільне заміщення водню в ароматичному кільці. Дослідженням кінетики реакції сульфохлорування алкенів у різних середовищах встановлено, що зі збільшенням діелектричної проникності розчинника швидкість процесу зростає [78], тобто найімовірніше реакція сульфо-

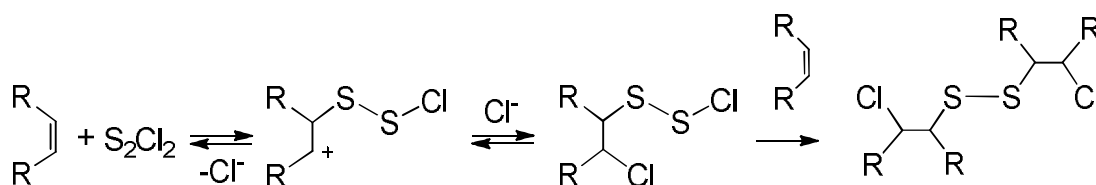


Схема 8.

хлорування здійснюється за полярним механізмом відповідно до схеми 8.

Натомість взаємодія дихлориду дисульфуру з аренами відбувається за класичною схемою електрофільного заміщення водню ароматичного кільця з проміжним формуванням π - та σ -комплексів [79] за схемою 9.

На початку виробництва сульфурованих алкенів обмежувалися стадією сульфохлорування без дехлорування продуктів [80]. Пізніше їх очищали промиванням водними розчинами мінеральних солей та основ, а вуглеводні, що не прореагували, відділяли азеотропною перегонкою. Отримані продукти з масовою часткою сульфуру і хлору в межах 5–6 % забезпечували високі трибологічні показники мастильних олив. Зокрема, олива АУ із масовою часткою такого додатку 5 % має $P_3 = 4913$ Н, $P_K = 696$ Н.

Більш поширені методи отримання сульфурованих додатків з аренів, що зумовлено низькими температурами проведення синтезу і кондиціонування продуктів простим продуванням азоту чи нагріванням у вакуумі для видалення хлороводню. Автори праці [81] встановили, що такий процес можна реалізувати у безперервному режимі сульфурування алкілфенолів з отриманням ОС з масовою часткою сульфуру 12,81 % за температури 70 °С і швидкості подачі сировини 0,33 год⁻¹. У праці [82] детально проаналізовано склад цих продуктів і виявлено, що крім дисульфанив утворюються моно- і трисульфани та елементний сульфур. Методами хроматомас-спектроскопії й полярографії доведено, що після проведення синтезу в середовищі гептану за температури 20–25 °С на другу годину реакції суміш містила, мас. частка, %: вільний алкілфенол – 2,0; моносульфан – 61,9; дисульфани – 24,7; трисульфани – 8,6; елементний сульфур – 2,8. Це можна пояснити як перетворенням самого дисульфурдихлориду, так і диспропорціонуванням продуктів

реакції. Не виключено, що склад продукту істотно змінюється на стадії видалення хлороводню за високої температури або навіть під час аналізу суміші.

Крім безпосереднього застосування діалкіларилсульфанів у ММ їх використовують як сировину для виробництва інших функціональних додатків, насамперед для синтезу діалкіларилдитіофосфатів металів і солей діалкіларилполісульфанів за схемою 10.

Такі добавки проявляють протизношувальні, антиокиснювальні, антикорозійні, мийно-диспергувальні та депресорні властивості й досі широко використовуються у моторних оливах та інших ММ [11–13, 83].

Згодом, зваживши на необхідність зменшення вмісту галогенів у ММ, після стадії сульфохлорування алкенів, наприклад α -олефінів фракції C₇–C₁₄ [84], запровадили додатковий процес дехлорування діетаноламіном (ДЕА) за схемою 11.

Реакцію нуклеофільного заміщення проводили у водно-діоксановому розчині за температури кипіння, мольного співвідношення сульфохлорований продукт : ДЕА = 1 : (2–6) упродовж 1–10 год. Після завершення синтезу продукт виділяли з реакційної суміші екстракцією бенzenом із наступною азеотропною перегонкою для зневоднення продукту. В результаті було отримано 2,2'-*bic*(діетаноламін) діалкілдисульфани або 2,2'-*bic*(діетаноламін)дифенілдисульфани з виходом 80–90 %.

Автори праці [85] розробили технологічну схему, за якою на першій стадії проводять сульфохлорування аміленової фракції дитіодихлоридом за температури 20–25 °С упродовж 45–50 хв, на другій – дехлорування сульфідом натрію у середовищі ізопропанолу за температури кипіння розчинника упродовж 6–8 год. Після подальшого промивання й висушування продукту-сирцю отримано ОС з масовою часткою хімічно зв'язаного сульфуру 35,5 %.

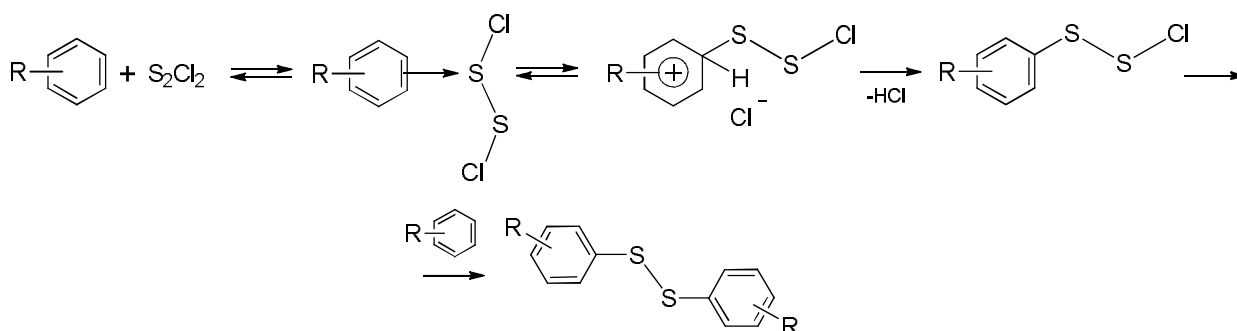


Схема 9.

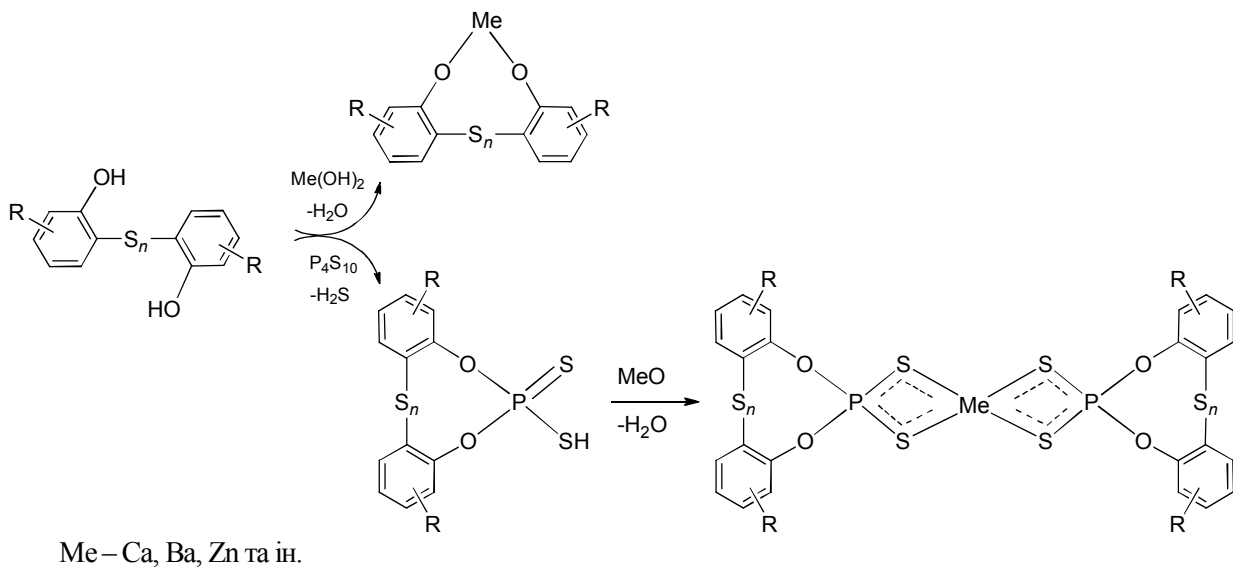


Схема 10.

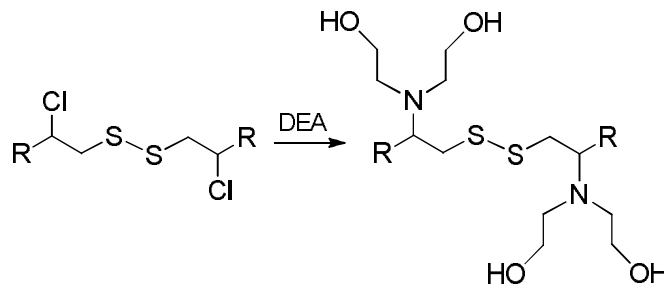


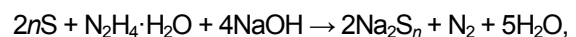
Схема 11.

Синтезовані ОС у композиції з антиокиснювальними, антипініними та депресорними додатками використано для виготовлення трансмісійної оливи. Встановлено, що така олива повністю задовольняє вимоги ТУ 0253-011-00148599, а за антизадирними характеристиками перевершує сульфурохлоровмісний аналог. Зокрема, для оливи з продуктом після дехлорування $P_3 = 4665$ Н, а для оливи з хлоровмісним додатком – 4635 Н. Слід зазначити, що оливи з дехлорованим продуктом залишають дещо менший слід зношування, й отже, мають ліпші протизношувальні характеристики.

Дехлорування хлоровмісних сполук важливе і з боку утилізації токсичних відходів та захисту навколишнього природного середовища. Так, у праці [86] дехлорування 1-хлорбутану проводили елементарним сульфуром із додаванням етилендіаміну як активатора. В результаті отримано суміш дибутилдисульфанів і дибутилтрисульфанів із масовою часткою сульфуру 40–50 %, з яких 6–12 % припало на активний сульфур. Синтезовані ОС характеризуються вкрай високими трибологічними показниками: за концентрації в оливі І-12А 5 % $P_3 = 5620$ Н, $P_k = 1260$ Н. Втім, висока концентрація в продукті активного сульфуру зумовлює

сильну корозію міді (за шкалою ASTM D 130 – 4 бали).

Цікаву роботу виконала група дослідників [87] з отримання сульфуровмісних тіоколів з відходів виробництва епіхлоргідрину, що складаються переважно з 1,2,3-трихлоропропану (~75 %), дихлоропропанолу, 1,2-дихлоропропану та дихлоропропену. Дехлорували ці сполуки полісульфідами натрію в два етапи. На першому отримували полісульфіди натрію за схемами 12:



де $n = 1-4$.

Схема 12.

На другому етапі полісульфіди реагували з відходами виробництва епіхлоргідрину, утворювались полісульфани за схемою 13.

Синтезовані полімери є твердими сполуками, що забезпечує їх високу ефективність у разі використання в ММ для залізничної техніки та в інших вузлах тертя з жорсткими умовами експлуатації [87].

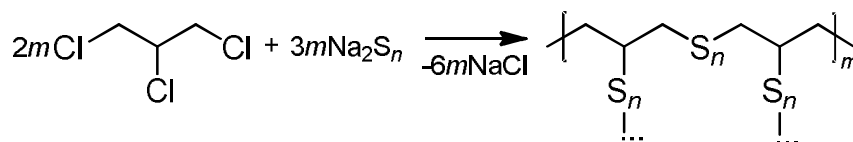


Схема 13.

Висновки

Узагальнивши результати проведених досліджень, можна стверджувати, що синтез ОС має важливе значення для створення сучасних високоєфективних функціональних додатків і ММ для роботи в умовах високих швидкостей і навантажень. Водночас, новітні стандарти, експлуатаційні й екологічні вимоги до цих матеріалів, як і сучасні настанови з вдосконалення їх виробництва, потребують приведення цієї галузі у відповідність з принципами зеленої хімії та сталого розвитку [88]. З урахуванням загальносвітової тенденції заміни продуктів нафтохімії на речовини і матеріали з відновлювальних природних ресурсів, ми переконані, що галузь ММ повернеться до історичних витоків, врахує новітні досягнення і найближчим часом відновить технології отримання функціональних додатків сульфурованню біоліпідів та їхніх похідних. Наразі це усталений шлях, що дасть змогу виключити використання вибухонебезпечних і токсичних реагентів, складного апаратурного оснащення, утворення продуктів, що біологічно не розкладаються, забруднення навколишнього середовища неутілізованими відходами [50, 53, 89–92].

1. Steudel R., *Chem. Revs*, 2002, **102**, 3905–3945.
2. Steudel R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, second ed., 2005, **8**, 1–34.
3. Liu J., Chen G., Xing J., Liao J., *Tetrahedron: Asymmetry*, 2011, **22**, 575–579.
4. Buonerba A., Della Monica F., De Nisi A. et al, 2015, **183**, 83–95.
5. Lim J., Cho Y., Kang E.-H. et al., *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2485–2488.
6. Janssen-Heininger Y.M.W., Mossman B.T., Heintz N.H. et al., *Free Radic. Biol. and Med*, 2008, **45** (1), 1–17.
7. Toohey J.I., Cooper A.J.L., *Molecules*, 2014, **19**, 12789–12813.
8. Boyer N., Morrison K.C., Kim J. et al, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1646–1657.
9. Rys A.Z., Abu-Yousef I.A., Harpp D.N., *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 6670–6673.
10. Czepukoic B., Baltas A.-K., Cerella C. et al, *Food and Chem. Toxicol.*, 2014, **64**, 249–257.
11. Rudnick L. *Lubricant Additives: Chemistry and Application*, second ed./ New York, CRC Press, 2010.
12. Torbacke M., Rudolphi A.K., Kassfeldt E., *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*, Wiley,

Chichester, 2014.

13. Mortier R.M., Fox M.F., Orszulik S.T., *Chemistry and Technology of Lubricants*, third ed., Dordrecht, Springer, 2010.

14. Bateman L., Moore C.G., *Organic Sulfur Compounds*, eds Kharasch N., New York, Pergamon Press, 1961, 210–228.

15. Farmer E.H., Shipley F.W., *J. Chem. Soc.*, 1947, **1**, 1519–1532.

16. Bateman L., Moore C.G., Porter M., *J. Chem. Soc.*, 1958, **1**, 2866–2879.

17. Bateman L., Glazebrook R.W., Moore C.G., *J. Chem. Soc.*, 1959, **1**, 257–266.

18. Ross G.W., *J. Chem. Soc.*, 1958, **1**, 2856–2866.

19. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S., *Handbook of Free Radical Initiators*, New Jersey, John Wiley and Sons Inc., 2003.

20. Pryor W.A., Bickley H.T., *J. Org. Chem.*, 1972, **37** (18), 2885–2893.

21. Plašienka D., Cifra P., Martoňák R., *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 154502–154510.

22. Bin S., Xiu-Jie M., Long-De G., et al, *J. of Fuel Chem. and Technol.*, 2010, **38** (6), 696–700.

23. Поп Г., Бодачівський Ю., *Матеріали VII Міжнарод. наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості"*, Львів, 2014, 230–234.

24. Bodachivskyi Yu.S., Pop G.S., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, **23**, 27–35.

25. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., *Матеріали V Міжнарод.наук.-техн. конф. "Проблеми хімматології"*, Київ, 2014, 248–252.

26. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Головченко О.В., *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія хімія*, 2016, **24** (2), 62–72.

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

28. Pat. US2113810, Lincoln B.H., Steiner W.L., Publ. 12.04.1938.

29. Kammann K.P., Phillips A.I., *JAOCs*, 1985, **62** (5), 917–923.

30. Pat. US2577636 (A), Sperry Elmen H., Publ. 04.12.1951.

31. Pat. US2824067 (A), Farbak John E., Gibson Paul, Publ. 18.02.1958.

32. Pat. US2855366 (A), Manteuffel Allan, Gilson William D., Publ. 07.10.1958.

33. Miwa T.K., Rothfus J.A., Dimitroff E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1979, **56** (8), 765–770.

34. Pat. US3850825 (A), Vienna P.Us., Den Herder M.

- Us., Publ. 26.11.1974.
35. *Pat.* US4925581 (A), Erickson Frank L., Anderson Robert E., Landis Phillip S., Publ. 15.05.1990.
36. *Pat.* US5023312 (A), Erickson Frank L., Anderson Robert E., Landis Phillip S., Publ. 11.06.1991.
37. *Pat.* US4970010 (A), Erickson Frank L., Anderson Robert E., Landis Phillip S., Publ. 13.11.1990.
38. *Pat.* US5703022 (A), Floyd Robert L., Publ. 30.12.1997.
39. *Pat.* US4959168 (A), Schroeck Calvin W., Publ. 25.09.1990.
40. *Pat.* US4485044 (A), Kammann Jr., Karl P., Thompson Paul F., Publ. 27.11.1984.
41. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Мідак Л.Я. та ін., *Фізика і хімія тверд. тіла*, 2007, **8** (3), 641–650.
42. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Литвин Б.Л., *Фізика і хімія твер. тіла*, 2009, **10** (1), 189–192.
43. *Пат.* № 65753 України. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П., Опубл. 15.08.2005, Бюл. № 8.
44. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2006, (5), 194–200.
45. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., *Хім. пром-сть України*, 2008, (3), 9–18.
46. *Пат.* № 106566 України, Г.С. Поп, Ю.С. Бодачівський, Л.Ю. Бодачівська, В.П. Кухар та ін., ІБОНХ НАН України. Опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.
47. *Pat.* US4053427 (A), Hotten Bruce W., Publ. 11.10.1977.
48. Гофман В., *Вулканизация и вулканизирующие агенты*, Москва, Химия, 1968.
49. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Рогальський С.П., *Каталіз і нефтехімія*, 2015, (24), 41–46.
50. Bodachivskiy Iu., Pop G., *Inte. Conf. on Organic Synthesis*, BOS 2016 (Balticum Organicum Syntheticum), Riga, тези доп., Latvia, 2016, 47.
51. <http://www.dicglobal.com/eu/en/products/additive/sulfur>. Sulfur Petroleum Extreme Pressure Additives.
52. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., *Матеріали наук. конф. „Біологічні ресурси і новітні біотехнології виробництва біопалив”*, Київ, 2014, 55–58.
53. Bodachivskiy I., Pop G. et al., *Chem. and Chem. Techn.*, 2017, **11** (3), 73–76.
54. *Pat.* US2537297 (A), Alexander John J., Publ. 09.01.1951.
55. *Pat.* US2910462 (A), Sabol Albert R., Publ. 27.10.1959.
56. *Pat.* US2721862 (A), Brennan Elmer W., Publ. 10.25.1955.
57. Lindel M., Kozhekin A.V., Panidi I.S., Trofimov V.A., *Chem. and Techn. Fuels and Oils*, 1997, **33** (2), 75–79.
58. *Pat.* US3136748 (A), Miller Richard., Latourette Harold K., Jr. Ernest J. Rich, 09.06.1964.
59. *Pat.* EP0201197 (A1), Adis Frank William, Ashjian Henry, Cardis Angeline Baird, Horodysky Andrew Gene, Publ. 12.12.1986.
60. *Pat.* US4654156 (A), Horodysky Andrew G., Law Derek A., Publ. 31.03.1987.
61. *Pat.* US5205948 (A), Cardis Angeline B., Publ. 27.04.1993.
62. Biglova R.Z., Galimzyanova A. U., Dokichev V.A. et al., *Theo. Found. Chem. Eng.*, 2006, **40** (5), 535–541.
63. Biglova R.Z., R.F. Talipov, A.U. Galimzyanova, *Rus. J. Appl. Chem.*, 2008, **81** (3), 443–447.
64. Martin N. Hughes, Miguel N. Centelles, Kevin P. Moore, *Free Radic. Biol. and Med.*, 2009, **47**, 1346–1353.
65. Conte Mauro Lo Carroll, *The Chemistry of Thiol Oxidation and Detection in Oxidative Stress and Redox Regulation*, ed. Ursula Jakob, Dana Reichmann, Springer, 2013, 1–42.
66. Karasch N., *Organic Sulfur Compounds*, New York, Pergamon Press, 1961.
67. Knochel P., Gary A. Molander, *Comprehensive Organic Synthesis*, second ed., 2015, 251–282.
68. Rousseau R., Boero M., Bernasconi M. et al., *Physical Review Letters*, 2000, **85** (6), 1254–1257.
69. Defang Duan, Xiaoli Huang, Fubo Tian, Da Li, Hongyu Yu, Yunxian Liu, Yanbin Ma, Bingbing Liu, Tian Cui, *Physical Review B.*, 2015, **91** (18), 180502–(1–5).
70. *Pat.* US3045053 (A), Ford Fred A., Publ. 17.07.1962.
71. Schwab A.W., Gast L.E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1970, **47** (10), 371–373.
72. *Pat.* TW347384 (B), Colin Dennis Campbell, Damien Thurber Cole, Harold Reymond Taylor III, Publ. 11.12.1998.
73. *Pat.* US4119549 (A), Davis, Kirk Emerson, Publ. 10.10.1978.
74. *Pat.* US4615818 (A), Dibiasse, Stephen A., Vinci James N., Publ. 07.10.1986.
75. *Pat.* US690767 (A), George H. Peterson, Publ. 07.01.1902.
76. *Pat.* EP0656414 (A2), Sowerby Roger L., Publ. 07.06.1995.
77. *Pat.* US2002016268 (A1), Devaux Jean-Francols, Publ. 07.02.2002.
78. Wisniak J., *The Chemistry and Technology of Jojoba Oil*, Champaign, The American Oil Chemists Society, 1987.
79. Olah G.A., *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4** (7), 240–248.
80. Veretenova T.N., Balin A. I., Lebedev E. V., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1974, **10** (11), 856–858.
81. Parfenova V.A., Isagulyants V. I., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1974, **10** (1), 9–11.
82. Monin S.V., Levin A.Ya., Kogan L.O., Lipshtein A. R., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1986, **22** (5), 239–241.
83. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
84. Balin A.I., Veretenova T.N., Tarasevich V.B., *Chem. and Techn. Fuels and Oils*, 1980, **16** (5), 306–308.
85. Popov Yu., Uskach Y., Ledenyov S. et al, *Chem. and Techn. Fuels and Oils*, 2014, **50** (3), 202–206.

86. Utkin V.A., Serov V. A., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1980, **16** (2), 93–95.

87. Russavskaya N.V., Silinskaya Ya.N. et al., *Rus. J. App. Chem.*, 2002, **75** (2), 261–264.

88. Anastas P.T., Warner J.C., Oxford: Oxford University Press, 2000.

89. Pop G., Bilokopytov Yu., Bodachivskyu Yu. et al., *8th Int. green energy conf., National Aviation University, Kyiv*, 2013, 307–309.

90. Поп Г.С., Бодачивський Ю.С., *Тези доп. XXIII Укр. конф. з орг. хімії, присвяч. 95-річчю НАН України, Чернівці*, 2013, Д-37.

91. Bodachivskyi I.S., *Proc. of the XXX scientific conf. on bioorganic chemistry and petrochemistry of the IBCP NAS of Ukraine*, Kyiv, 2015, 96.

92. Бодачивський Ю.С., Поп Г.С., Донець О.Є., *Матеріали доповідей V Всеукр. з'їзду екологів з міжнар. участю, Вінниця*, 2015, 192.

Received to the editor 08.08.2017

Синтез органосульфано́в – полифункциональных добавок к смазочным материалам

Ю.С. Бодачевский, Г.С. Поп

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Обобщены сведения научно-технической и патентной литературы по синтезу органосульфано́в сульфидированием алкенов, алкилфенолов, салицилатов, синтетических спиртов и кислот, их эстеров и ароматических углеводородов элементарным серой, сероводородом и дитиодихлоридом. Внимание сконцентрировано на использовании воспроизводимых источников и их разнообразных композиций, органосульфано́в из которых придают смазочным материалам полифункциональные, в частности, антикоррозионные, антиокислительные, противозадирные и противоизносные свойства при одновременном повышении токсико-экологической безопасности окружающей среды.

Synthesis of organosulfanes – multigrade lubricant additives

Iu.S. Bodachivskyi, G.S. Pop

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

The review summarizes scientific and patent literature on the synthesis of organic sulfanes via sulphidation of alkenes, alkylphenols, salicylates, synthetic alcohols and acids, their esters and aromatic hydrocarbons by elemental sulfur, hydrogen sulfide and dithiodichloride. The paper focuses on the use of reproducible sources and their various compositions, organosulfanes of which impart polyfunctional properties to the lubricants, in particular, anticorrosion, antioxidant, extreme pressure and antiwear properties while increasing the environmental toxicological and ecological safety.