

## ДОСЛІДЖЕННЯ $N,N$ -ДІАЛІЛ-(3-АРИЛІЗООКСАЗОЛ-5-ІЛ)-МЕТИЛЕНСУЛЬФОНІЛАМІДІВ В ЯКОСТІ ПРИСАДОК ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ НЕСУЧОЇ ЗДАТНОСТІ СИНТЕТИЧНОЇ ОЛИВИ НА ОСНОВІ ЕСТЕРУ ПЕНТАЕРИТРИТУ ТА МАСЛЯНОЇ КИСЛОТИ

Павлюк О. В., Суховєєв В. В., Пилявський В. С., Кашковський В. І.

### 1. Вступ

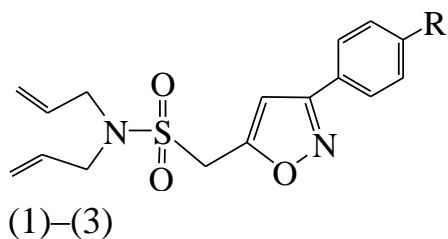
На сьогодні світовий обсяг виробництва мастильних матеріалів становить приблизно 41 млн. т/рік, лєвова частка з яких є оливи [1]. Відпрацьовані ж нафтопродукти є токсичними і здатні накопичуватися в навколишньому середовищу, створюючи невиправні екологічні проблеми. Тому в країнах Західної Європи в останні десятиліття стоїть питання поліпшення екології в рамках Кіотського протоколу та подальших директив [2, 3]. Отже, сучасні оливи повинні мати широкий спектр експлуатаційних властивостей, які враховують запити як екологів, так і споживачів та виробників обладнання. Застосування присадок вирішують зазначену проблему [4].

Розробка нових протизношувальних присадок українського виробництва для покращення експлуатаційних властивостей олив є актуальною проблемою сучасної нафтохімії. Цікавими в цьому плані можуть бути похідні ізооксазолу завдяки їх широкому спектру практично корисних властивостей. Так, гетероцикл ізооксазолу входить до складу деяких фармацевтичних засобів, наприклад, Лефлюноміду [5], Валдекоксибу [6], Сульфізоксазолу [7] та ін. Повідомлялося і про застосування похідних ізооксазолу в якості протибластомних агентів [8], антиоксидантів [9] та комплексоутворювачів [10].

Тому *об'єктом дослідження* є  $N,N$ -діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метилєнсульфоніламіди (Аг:  $C_6H_5$  (1);  $C_6H_4-4-CH_3$  (2);  $C_6H_4-4-OC_2H_5$  (3)) в якості протизношувальних присадок до олив, які одержано з відповідних сульфонілхлоридів та діаліламіну. *А метою дослідження* є застосування  $N,N$ -діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метилєнсульфоніламідів як присадок для підвищення несучої здатності синтетичних олив на основі естеру пентаеритриту та синтетичних жирних кислот (СЖК).

### 2. Методика проведення досліджень

Пошук нових речовин в якості присадок для підвищення несучої здатності олив та мастильних матеріалів має не лише науковий, а й практичний інтерес. Зазначена мета дослідження вирішується шляхом застосування  $N,N$ -діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метилєнсульфоніламідів загальної формули:



де R: H (1); CH<sub>3</sub> (2); OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3), як присадок для підвищення несучої здатності синтетичних олив на основі естеру пентаеритриту та СЖК.

Сполуки (1)–(3) одержують за відомою методикою [11] з відповідних сульфонілхлоридів та діаліламіну.

За еталон для порівняння впливу досліджуваних сполук на трибологічні властивості олив було використано промислову присадку ДФ-11 (діалкілдитіофосфат цинку (4)) [12]. Недоліками використання зазначеної присадки в оливах є підвищена здатність до утворення нагару на деталях машин та висока зольність. Це власно і є причиною абразивного зношування циліндропоршневої групи, відкладення нагару в камері згоряння, свічках та інших деталях двигуна, знижуючи його ресурс та надійність роботи [13].

Найбільш близьким за будовою до сполук (1)–(3) є аліловий естер 2-меркаптобензтіазолу (5) у концентрації 1–2 мас. %. Він заявлений раніше [14] як беззольна протизношувальна присадка до мастильних матеріалів.

Оливу на основі естеру пентаеритриту та *n*-масляної кислоти одержано за методикою [15].

Досліджено деякі фізичні характеристики одержаної оливи при додаванні N,N-діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метиленсульфоніламідів (1)–(3) (відносну в'язкість – віскозиметром ВУ (ГОСТ 1532–54) згідно [16], а показник заломлення на приладі «ИРФ-22» (СССР) відповідно до [17]) (табл. 1).

Відносну в'язкість розраховано за відомою формулою, а саме:

$$\eta = t/t_0,$$

де  $\eta$  – відносна в'язкість;  $t$  – час витікання оливи з присадкою;  $t_0$  – час витікання оливи без присадки.

Проведено по три виміри часу витікання оливи з присадкою ( $t$ ) для різних концентрацій та по три виміри часу витікання оливи без присадки. За результат визначення часу витікання прийнято середньоарифметичне значення результатів трьох визначень.

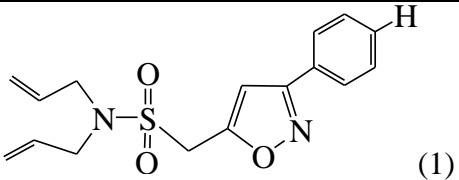
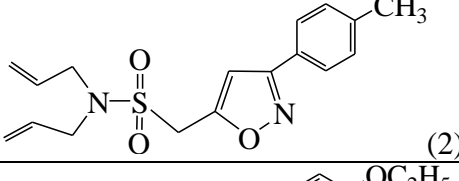
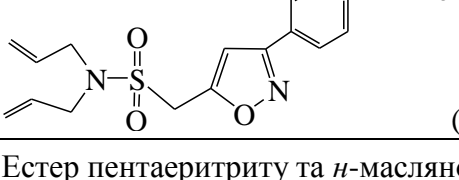
Показник заломлення виміряно спочатку за температури 25 °С, а потім здійснено перерахунок  $n_D^{20}$  за формулою:

$$n_D^{20} = n_D^{25} + (t - 20) \cdot 0,00035,$$

де  $n_D^{25}$  – показник заломлення при температурі досліді;  $n_D^{20}$  – показник заломлення при температурі 20 °С;  $t$  – температура досліді, °С; 0,00035 – зміна показника заломлення при зміні температури на 1 °С.

Таблиця 1

Відносна в'язкість ( $\eta$ ), час витікання ( $t$ ,  $t_0$ ) та показник заломлення  $n_D^{25}$  оливи на основі естеру пентаеритриту та *n*-масляної кислоти при додаванні *N,N*-діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метиленсульфоніламідів (1)–(3)

Досліджувані речовини	C, % мас.	$\eta$	$t$	$n_D^{25}$	$n_D^{20}$
 (1)	0,1	0,993	5,483	1,4460	1,4478
 (2)	0,1	0,950	5,243	1,4450	1,4468
 (3)	0,5 0,1 0,01	0,959 0,999 0,945	5,294 5,515 5,215	1,4458 1,4458 1,4450	1,4476 1,4476 1,4468
Естер пентаеритриту та <i>n</i> -масляної кислоти	–	–	$t_0=5,52$	1,4444	1,4462

Для оцінки трибологічних властивостей олив використовується такі показники, як: індекс задиру  $U_3$ , несуча здатність (чи критичне навантаження)  $P_{кр.}$ , навантаження зварювання  $P_3$ , та діаметр плями зношення  $\underline{D}_3$ . Несуча здатність рідкого мастильного матеріалу забезпечує гідродинамічний режим тертя у прецизійних вузлах тертя автомобільних та авіаційних двигунів. Несуча здатність змащувальних матеріалів підвищується завдяки присадкам, які утворюють мікрогетерогенні асоціати [18]. Отже, присадка може впливати на структуроутворення оливи з підвищенням її несучої здатності.

У практичному відношенні досліджувані сполуки (1)–(3) можуть знайти застосування як присадки до існуючих олив та мастильних матеріалів.

Так, авіаційні оливи для газотурбінних двигунів, редукторів вертольотів та іншої техніки марок Б-3В (ТУ 38.101295-85), ЛЗ-240 (ТУ 301-04-010-92) та ПТС-225 (ТУ 38.401-58-1-90) є синтетичними оливами на основі естерів пентаеритриту і жирних кислот з комплексом присадок. Вони різняться за в'язкістю, змащувальними властивостями, температурами застигання та іншими експлуатаційними властивостями [19].

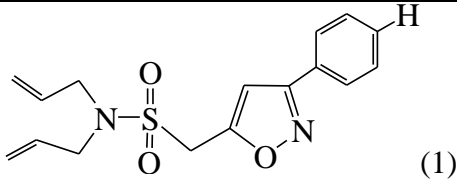
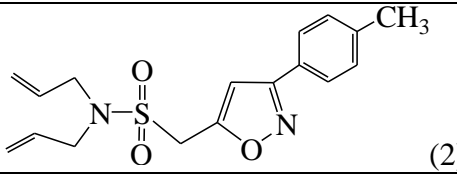
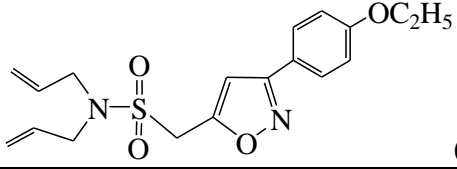
Динамічну міцність досліджуваної оливи оцінювали за методикою ASTM D2783 (ГОСТ 9490-75) на чотирикульковій машині тертя за показником критичного навантаження. Цей показник являє собою максимальну величину навантаження, при якому ще не виникає металевих контактів (задирів) при терті у досліджуваній рідині стандартизованих металевих кульок, що виготовлені зі сталі ШХ15 (мікротвердість – 64–66 HRC; параметр жорсткості –  $R_a < 0,25$  мкм) [20].

Умови експерименту: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухомих кульок –  $1500 \text{ хв}^{-1}$ ; температура оливи –  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; час

випробувань при кожному навантаженні – 10 с; повторюваність експерименту – три випробування для кожного навантаження (табл. 2) [21].

**Таблиця 2**

Критичне навантаження оливи на основі естеру пентаеритриту та масляної кислоти у присутності присадок [21]

Досліджувані речовини	С, % мас.	Р <sub>кр.</sub> Н
 (1)	0,1	800
 (2)	0,1	710
 (3)	0,5 0,1 0,01	750 1000 800
ДФ-11 (4)	1,0 0,1 0,01	875 725 705
Аліловий естер 2-меркаптобензтіазолу (5)	2,0 1,0 0,1	875 880 730

Проаналізувавши отримані дані можемо говорити про ефективність впливу додавання ізоксазоловмісної присадки в оливу на основі естеру пентаеритриту та масляної кислоти.

### 3. Результати досліджень та обговорення

При дослідженні відносної в'язкості оливи без додавання сполук (1)–(3) та за їх участі встановлено, що зазначені присадки не здійснюють загущувальної дії оливи, а лише покращують швидкість витікання. Це може сприяти зниженню температури застигання зазначеної оливи у зимовий час (табл. 1).

Згідно з табл. 1, показник заломлення оливи як з присадками, так і без неї близький до показника заломлення скла,  $n_D^{20}$  якого від 1,485 до 1,925.

Дослідження діаметру плями зношення  $D_z$  сполуки (3) здійснено при обертах  $1500 \text{ хв}^{-1}$ , початковій температурі  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , навантаженні 98 Н, часу дослідження – 1 година. Одержані результати свідчать, що  $D_z$  оливи без внесення зазначеної сполуки склав 0,75 мм, а при її внесенні (0,1 мас. %) – 0,67 мм. Отже, зниження зношування складає 10,67 %.

У табл. 2 наведено критичне навантаження оливи на основі естеру пентаеритриту та масляної кислоти у присутності запропонованих сполук та відомих протизношувальних присадок.

Відповідно до табл. 2, присадки (1)–(3) у малих концентраціях можуть суттєво підвищувати несучу здатність синтетичних олив на основі естеру пентаеритриту та СЖК. Найбільш ефективною є сполука (3), яка в концентрації 0,1 % мас. суттєво підвищує несучу здатність оливи. Причому значення підвищення цієї характеристики у 1,38 разів більше порівняно з промисловою присадкою ДФ-11, та у 1,37 разів більше порівняно з аліловим естером 2-меркаптобензтіазолу відповідно. Крім того, зазначена сполука є більш ефективною у концентрації, що в 10–20 разів є меншою порівняно з відомими присадками.

#### 4. Висновки

Таким чином, застосування N,N-діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метилсульфоніламідів, як присадок для підвищення несучої здатності синтетичних олив на основі естеру пентаеритриту та синтетичних жирних кислот, дозволяє підвищити протизношувальну активність мастильних матеріалів. Отже, це вказує на перспективність їх використання для створення нових ефективних композицій до олив і нафтопродуктів.

#### Література

1. Корнеев, С. В., Корниенко, А. А., Ярмович, Я. В. (2013). Обоснование использования отработанных масел в качестве базовых для приготовления пластичных смазок. *Сборник научных трудов Sword*, 12 (3), 34–37.
2. Директива 2003/30/ЄС Європейського Парламенту та Ради про сприяння використанню біологічного палива або інших видів поновлюваного палива для транспорту (08.05.2003).
3. Директива 2009/28/ЄС. Про стимулювання використання енергії з відновлюваних джерел (23.04.2009).
4. Рудник, Л. Р.; Данилов, А. М. (Ред.) (2013). *Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение*. Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 928.
5. Solanki, P. V., Uppelli, S. B., Padaki, S. A., Anekal, D., Dahale, S. B., Bembalkarb, S. R., Mathad, V. T. (2015). A Facile Approach for the Synthesis of Highly Pure Immunomodulator Drugs– Leflunomide and Teriflunomide: A Robust Strategy to Control Impurities. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 13 (11), 2265–2272.
6. Talley, J. J., Brown, D. L., Carter, J. S., Graneto, M. J., Koboldt, C. M., Masferrer, J. L. et. al. (2000). 4-[5-Methyl-3-phenylisoxazol-4-yl]- benzenesulfonamide, Valdecoxib: A Potent and Selective Inhibitor of COX-2. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (5), 775–777. doi: <http://doi.org/10.1021/jm990577v>
7. Nasr, T., Bondock, S., Eid, S. (2015). Design, synthesis, antimicrobial evaluation and molecular docking studies of some new 2,3-dihydrothiazoles and 4-thiazolidinones containing sulfisoxazole. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31 (2), 236–246. doi: <http://doi.org/10.3109/14756366.2015.1016514>
8. Kamal, A., Bharathi, E. V., Reddy, J. S., Ramaiah, M. J., Dastagiri, D., Reddy, M. K. et. al. (2011). Synthesis and biological evaluation of 3,5-diaryl isoxazoline/isoxazole linked 2,3-dihydroquinazolinone hybrids as anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46 (2), 691–703. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.12.004>

9. Selvam, C., Jachak, S. M., Thilagavathi, R., Chakraborti, A. K. (2005). Design, synthesis, biological evaluation and molecular docking of curcumin analogues as antioxidant, cyclooxygenase inhibitory and anti-inflammatory agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15 (7), 1793–1797. doi: <http://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.02.039>

10. Поткин, В. И., Бумагин, Н. А., Петкевич, С. К., Дикусар, Е. А., Семенова, Е. А., Курман, П. В. и др. (2015) Синтез функциональных производных изоксазола на основе (5-арилизоксазол-3-ил)хлорметанов. *Журнал органической химии*, 51 (8), 1140–1150.

11. Павлюк, О. В., Головатюк, В. М., Безуглий, Ю. В., Кашковський, В. І. (2015). Синтез нових сульфоніламідних похідних ізооксазолу реакцією метатезису із закриттям циклу. *Доповіді Національної академії наук України*, 3, 127–134.

12. Кулиев, А. М. (1985). *Химия и технология к маслам и допливам*. Москва: Химия, 312.

13. Войтов, В. А., Сысенко, И. И., Кравцов, А. Г. (2014). Критерий оценки качества моторного масла для двухтактных двигателей внутреннего сгорания. *Проблемы трибологии (Problems of Tribology)*, 2, 29–27.

14. Кулиев, М. А., Эфендиева, Х. К., Исмаилов, И. П., Расулова, Ф. А. (1992). А. С. № 1728294 А1 (СССР). *Беззольная противоизносная присадка к смазочным маслам*. МПК: С10М 135/36. Заявл.: 21.11.1989; Опубл.: 23.04.1992, Бюл. № 15, 8.

15. Гордаш, Ю. Т., Скляр, В. Т., Лебедев, Е. В. (1964). А. С. № 162906. (СССР). *Способ получения деэмульгатора для обезвоживания и обессоливания нефти*. МПК: С10G 33/04. Заявлено: 31.10.1962 (№801002/23-4); Опубл.: 1964, Бюл. № 11, 2.

16. ГОСТ 11034-2018. Полиамиды. Метод определения числа вязкости разбавленных растворов (2019). Available at: <http://docs.cntd.ru/document/1200159595>

17. DSTU ISO 6320:2015. Поправка № 1:2015 (ISO 6320:2000/Cor 1:2006, IDT) Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення коефіцієнта заломлення. Available at: <http://62.149.27.196/DSTU-ISO-6320sstr2001-nrm10006.html>

18. Пилявский, В. С., Полункин, Е. В., Каменева, Т. М. (2013). О кинетической природе несущей способности маловязких гидкостей. *Катализ и нефтехимия*, 22, 37–41.

19. Пивовара, В. П. (2010). Методичні рекомендації по хімотології № 62. Класифікація змащувальних олів за в'язкістю і експлуатаційними характеристиками по ГОСТ та міжнародним стандартам. Використання класифікаційних характеристик для визначення взаємозамінності зарубіжних та вітчизняних олів. Київ, 28. Available at: <http://10xcentr.com.ua/1/193/310/>

20. Божко, О. О., Єсилевський, С. О., Чернявський, Є. К. (2015). Пат. № 113695 UA. *Застосування 4-(N-глюкозиліден)амінобензойної кислоти як присадки для підвищення несучої здатності етанолу – компонента альтернативного палива*. МПК: С10L 1/182 С10L 1/189. № а 2015 12015. Заявл. 04.12.2015; Опубл. 27.02.2017, бюл. № 4.

21. Павлюк, О. В., Пилявський, В. С., Суховєєв, В. В., Кашковський, В. І. (2019). *Застосування N,N-діаліл-(3-арилізооксазол-5-іл)-метилсульфоніламідів як присадок для підвищення несучої здатності авіаційних олів на основі естеру пентаеритриту та синтетичних жирних кислот*. № u 2019 07784.