

ЭПОКСИАЦИЛИРОВАННЫЕ ОКСИКАСТОРПОЛИОЛОВЫЕ ЭФИРЫ: МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ БАЗОВОЕ МАСЛО ДЛЯ АВИАЦИОННОГО И СУДОВОГО ПРИМЕНЕНИЯ[#]

© 2022 г. Thirupathi Azmeera^{1,2}, Kamalakar Kotte², Siddaiah Vidavalur¹,
M. S. L. Karuna^{2,*}, Devarapaga Madhu^{3,**}

¹ Department of Organic Chemistry, Food, Drugs and Water, Andhra University, Visakhapatnam, 530003 India

² Centre for Lipid Science & Technology, CSIR- Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, 500007 India

³ Department of Chemistry, Indian Institute of Technology (BHU) Varanasi, Varanasi, 221005 India

*E-mail: mslkaruna@gmail.com; **E-mail: devarapaga.rs.chy14@itbhu.ac.in

Поступила в редакцию 10 января 2022 г.

После доработки 27 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 августа 2022 г.

С целью разработки базовых масел с многофункциональными свойствами было получено 16 эпоксиацилированных оксикасторполиоловых эфиров. Ацилоксикасторполиолы произведены путем ацилирования гидроксильной функциональной группы касторовых жирных кислот (ацетилированной, пропионилированной, бутаноилированной и гексаноилированной) с использованием кизельгура-G с последующей реакцией с полиолами, а именно триметилпропаном (TMP), неопентилгликолем (NPG), пентаэритритом (PE) и 2-этилгексанол (2-EtH) с выходами 95–98%. Ацилоксикасторполиоловые эфиры эпоксидировали по двойной связи с получением эпоксиацилоксикасторполиоловых эфиров с выходом 98–99%. Характеристики базовых компонентов установлены методами ¹H и ¹³C ЯМР, масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS). При оценке свойств базового масла были получены высокие индексы вязкости (от 86.27 до 427.01), очень низкие температуры застывания (от –52 до –42°C) и высокая окислительная (от 30 до 50 мин) и термическая (от 200 до 335°C) стабильность. Данные базовые масла с хорошими вязкостными свойствами могут выдерживать большие нагрузки, о чем свидетельствует малый диаметр пятна износа.

Ключевые слова: касторовое масло, ацилокси-, эпокси-, полиолы, температура застывания, термостойкость, устойчивость к окислению

DOI: 10.31857/S0028242122060260, **EDN:** NTJSTH

В условиях растущего беспокойства по поводу экологической безопасности и строгих правил, введенных правительством, потребность в производстве биоразлагаемых материалов стала необходимостью. Кроме того, поскольку существует опасность истощения запасов ископаемого топлива в ближайшем будущем, возникает необходимость изучения некоторых устойчивых ресурсов.

Растительные масла, будучи натуральными, малотоксичными и легкодоступными, привлекли внимание исследователей [1]. Использование растительных масел в качестве основного компонента смазочных материалов имеет несколько ограничений. Обладая отличными свойствами, которые могут превосходить свойства смазочных материалов на нефтяной основе, они, в то же время, имеют низкую термическую и окислительную стабильность [2]. В этом контексте необходима некоторая модификация растительных масел для получения желаемых свойств.

[#] Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122060260 для авторизованных пользователей.

Низкая термоокислительная стабильность обусловлена наличием атомов водорода на β -углеродном атоме основной цепи глицерина, и двойной связью, склонной к окислению [3–6]. Чтобы удалить такой атом водорода в растительных маслах, их этерифицируют или переэтерифицируют с использованием полиолов, таких как пентаэритрит (PE), триметилпропан (TMP), неопентилгликоль (NPG) и т. д. Модификация же двойной связи включает такие стадии, как эпексидирование с последующим ацилированием ангидридами. Было обнаружено, что заявленные базовые компоненты ацилсирастительного масла обладают характеристиками, подходящими для различных промышленных составов [7–9].

Надо сказать, что большинство описанных модификаций включало либо функционализацию кислоты или сложного эфира в полиол, либо ацилирование по двойной связи. В работе Kamalakar и др. [2] приготовили полиолы на основе касторового масла, используя экологически чистую методологию, когда двойная связь остается нетронутой, а гидроксильная группа касторового масла подвергается ацилированию. Сильно разветвленные ненасыщенные полиолы имеют очень низкие температуры застывания, необходимые при применении в жестких условиях эксплуатации, например, в авиации [2]. Однако было обнаружено, что ацилированные полиолы проявляют низкую термоокислительную стабильность и относительно низкую способность выдерживать нагрузку [10].

Идеальный смазочный материал должен обладать высокими индексами вязкости, связанными со всеми перечисленными свойствами. Чем больше степень ненасыщенности, тем выше коэффициент трения и объем пятна износа (WSV). Это связано с тем, что центр ненасыщенности нарушает и препятствует расслоению молекулы в нем, ослабляя стабильность смазочной пленки [11–13]. Обычно в составы смазочных материалов добавляют присадки в количестве до 20% для улучшения физических свойств смазочного материала за счет обеспечения дополнительных характеристик, включая антикоррозионные свойства, способность к очистке от металлических продуктов износа, более высокие окислительные и термические свойства, а также противоизносные свойства.

Принимая во внимание вышеизложенное, целью настоящего исследования стала разработка многофункциональных базовых масел, подходящих для различных технических целей, из производных на основе ацилоксикасторового масла, получение которых описано в работе Kamalakar и др. [2]. Базовые компоненты, приготовленные с использованием рассмотренного метода [2], будут эпексидированы по двойной связи. Эти полученные высокоразветвленные эпексидные производные оцениваются на предмет определения физико-химических и смазочных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Касторовое масло было получено от компании M/s Ramcharan Industries Pvt. Ltd. (Хайдарабад, Индия) и использовалось без какой-либо очистки. 2-Этилгексанол (2-EtH), муравьиная кислота, 30%-ный пероксид водорода, ксилол, серная кислота, активное основание оксида алюминия, неопентилгликоль (NPG), триметилпропан (TMP), пентаэритрит (PE), *n*-толуолсульфоокислота (*p*-TSA), гидроксид натрия (NaOH) и сульфат натрия были приобретены у компании M/s S.D. Fine chemicals Pvt. Ltd. (Мумбаи, Индия). Кизельгур-G, ангидриды уксусной, масляной, пропионовой и гексановой кислот приобретены у компании Sigma-Aldrich (Сент-Луис, шт. Миссури, США). Этилацетат закуплен у компании Industrial Solvents and Chemicals Pvt. Ltd. (Мумбаи, Индия). Растворители, а именно *n*-гексан и метанол, были аналитической чистоты и использовались непосредственно без какой-либо дополнительной очистки.

Методы

Получение касторовых жирных кислот (CFA). Касторовое масло (300 г, 0.311 моль) и раствор гидроксида натрия (49.79 г, 1.245 моль в 650 мл воды) перемешивали механическим способом при 80–90°C в течение 5 ч. За ходом реакции следили с помощью тонкослойной хроматографии (TLC) с использованием смеси *n*-гексан/этилацетат (90/10 по объему). Затем реакционную смесь охлаждали до 50°C и подкисляли разбавленной соляной кислотой. Содержимое экстрагировали эти-

лацетатом, промывали водой для удаления избытка HCl. Растворитель концентрировали на ротормном испарителе с последующей сушкой при пониженном давлении (3–5 мм рт. ст.) с получением 281.3 г (98.1%) касторовых жирных кислот (CFA).

Ацилирование касторовых жирных кислот. CFA (300 г, 1.22 моль), алкановый ангидрид (1.82 моль) и кизельгур-G (122 г, 40 мас. % CFA) помещали в трехгорлую реакционную колбу и перемешивали механическим способом при 60°C в течение 7 ч. За ходом реакции следили с помощью тонкослойной хроматографии с использованием системы растворителей *n*-гексан/этилацетат (80/20 по объему) и ИК-спектроскопии. После завершения реакции полученный неочищенный продукт отфильтровывали для удаления кизельгура-G. Фильтрат перегоняли для удаления избытка алканового ангидрида и алкановой кислоты путем применения пониженного давления при температуре 140°C и давлении 5 мм рт. ст. с получением чистых ацилированных CFA. Продукт анализировали для определения кислотного и гидроксильного числа. Образование продукта подтверждали спектральными методами, такими как ИК-спектрометрия, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР.

Приготовление ацилированных касторовых полиоловых эфиров. Приготовление таких эфиров объяснено на примере неопентилгликольполиола (NPG-полиола). Ацилированные касторовые жирные кислоты (300 г, 0.914 моль), NPG (38.88 г, 0.373 моль), *p*-TSA (~3 г, 1 мас. % ацетилированного CFA) и ксилол помещали в трехгорлую реакционную колбу, снабженную водоотделителем Дина–Старка и термометром. Реакцию проводили с магнитным перемешиванием при температуре 135–140°C до получения и сбора теоретического количества воды. По окончании реакции ксилол удаляли из реакционной смеси при 135–140°C, применяя пониженное давление 2–3 мм рт. ст. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом и промывали водой до полного удаления кислоты, растворитель удаляли на ротормном испарителе и сушили в вакууме с получением ацилированных эфиров касторового неопентилгликоля (ACNPGE). Продукт дополнительно очищали пропусканием через колонку с основным оксидом алюминия с использованием гексана для удаления следов непрореагировавших жирных кислот с получением целевого продукта с кислотным числом <0.1. Структура

продукта была подтверждена спектральными исследованиями с использованием методов ИК-спектрометрии, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР.

Аналогичную процедуру синтеза и анализа использовали для этерификации алканоилированных CFA с помощью 2-EtH, TMP и PE.

Эпоксидирование ацилированных касторовых полиоловых эфиров. Ацилированные касторовые полиоловые эфиры (300 г, 0.947 моль), муравьиную кислоту (59.36 г, 1.42 моль), концентрированную серную кислоту (4.5 мл и пероксида водорода) помещали в литровую трехгорлую колбу с круглым дном, оснащенную механической мешалкой, холодильником и термометром, которую погружали в водяную термостатическую баню, где можно было регулировать температуру в пределах ±2°C, а температуру среды поддерживали на уровне 5–10°C. К содержимому через капельную воронку медленно в течение 1 ч добавляли раствор пероксида водорода 30%-ой концентрации (291.0 мл, 2.83 моль), предварительно уравновешенный при той же температуре. Были приняты меры предосторожности для предотвращения перегрева системы из-за экзотермической природы эпоксидирования. По окончании добавления раствора пероксида водорода медленно повышали температуру до 60°C. За ходом реакции следили, отбирая аликвоты реакционной смеси через различные промежутки времени. Образцы экстрагировали этилацетатом, промывали водой до полного удаления кислоты и анализировали на оксиановое число. Максимально эпоксидированный продукт ацилированного касторового полиолового эфира был получен через 3 ч с оксиановым числом 3.2%. Через 3 ч реакционную смесь охлаждали, экстрагировали этилацетатом и промывали водой до полного удаления кислоты. Раствор органической фазы сушили в Na₂SO₄, фильтровали и концентрировали с использованием ротормного испарителя при 55°C с последующей сушкой при пониженном давлении с получением продуктов эпоксидированного касторполиолового эфира. Продукт анализировали на кислотное, иодное, оксиановое и гидроксильное число. Структура эпоксидированных касторполиоловых эфиров была определена с помощью спектральных исследований методами ESI-MS, IR, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР.

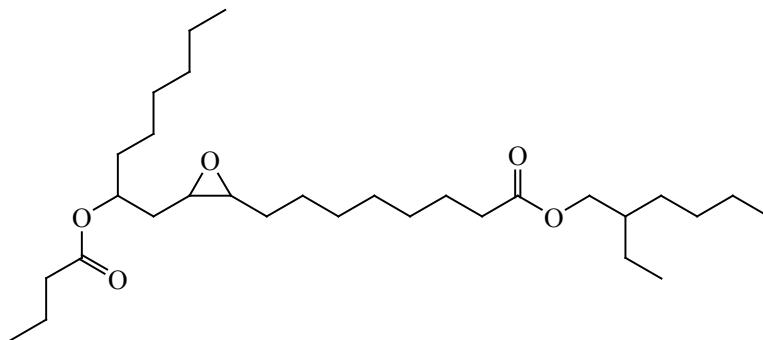


Рис. 1. Эпоксидбутилоксилированный касторовый 2-этилгексаноловый эфир (EBC 2-EtHE).

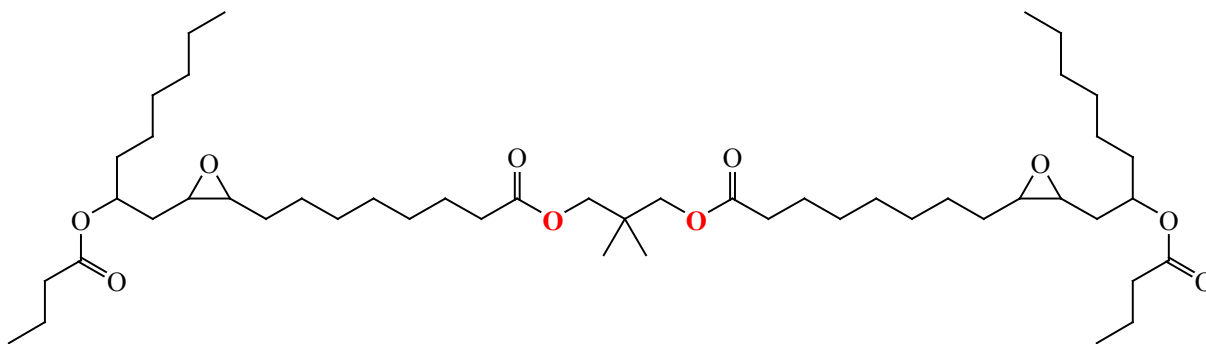


Рис. 2. Эпоксидбутилоксилированный касторовый неопентилгликолевый эфир (EBC NPGE).

Следуя аналогичной процедуре получили 16 базовых компонентов, а именно: эпоксиацилированный касторовый 2-этилгексаноловый эфир (EAC 2-EtHE); эпоксипропионилованный касторовый 2-этилгексаноловый эфир (EPC 2-EtHE); эпоксибутилоксилированный касторовый 2-этилгексаноловый эфир (EBC 2-EtHE) (рис. 1); эпоксигексаноиллованный касторовый 2-этилгексаноловый эфир (EHC 2-EtHE); эпоксиацетилованный касторовый неопентилгликолевый эфир (EAC NPGE); эпоксипропионилованный касторовый неопентилгликолевый эфир (EPC NPGE); эпоксибутилоксилированный касторовый неопентилгликолевый эфир (EBC NPGE) (рис. 2); эпоксигексаноиллованный касторовый неопентилгликолевый эфир (EHC NPGE); эпоксиацетилованный касторовый триметилпропановый эфир (EAC TMPE); эпоксипропионилованный касторовый триметилпропановый эфир (EPC TMPE); эпоксибутилоксилированный касторовый триметилпропановый эфир (EBC TMPE); эпоксигексаноиллованный касторовый триметилпропановый эфир (EHC TMPE); эпоксиацетилованный пентаэритриткасторовый эфир (EAC PEE); эпоксипропионилованный пентаэритриткасторовый эфир (EPC PEE); эпоксибутилоксилированный пентаэритриткасторовый эфир (EBC PEE) (рис. 4) и эпоксигексаноиллованный пентаэритриткасторовый эфир (EHC PEE), характеристики которых были определены с помощью спектральных исследований методами ESI-MS, ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР.

Спектры ^1H ЯМР были записаны на аппаратуре Avance (500 МГц) в CDCl_3 . Значения химического сдвига относительно стандартного пика тетраметилсилана (TMS) приведены как значения δ в ppm. Спектры ^{13}C ЯМР записаны в CDCl_3 на спектро-

пропановый эфир (EPC TMPE); эпоксибутилоксилированный касторовый триметилпропановый эфир (EBC TMPE) (рис. 3); эпоксигексаноиллованный касторовый триметилпропановый эфир (EHC TMPE); эпоксиацетилованный пентаэритриткасторовый эфир (EAC PEE); эпоксипропионилованный пентаэритриткасторовый эфир (EPC PEE); эпоксибутилоксилированный пентаэритриткасторовый эфир (EBC PEE) (рис. 4) и эпоксигексаноиллованный пентаэритриткасторовый эфир (EHC PEE), характеристики которых были определены с помощью спектральных исследований методами ESI-MS, ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР.

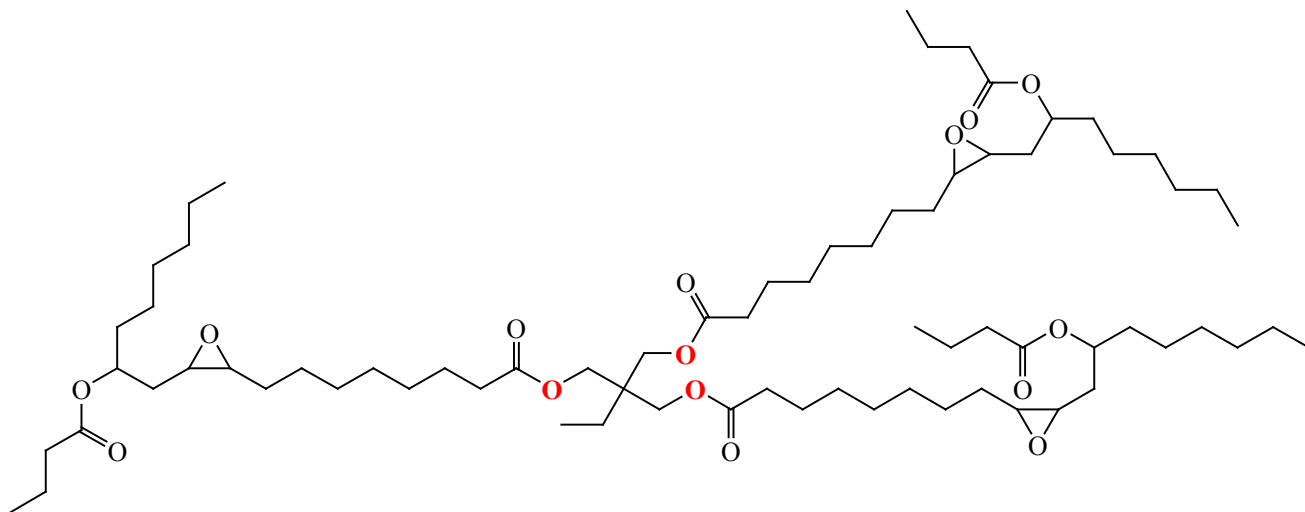


Рис. 3. Эпоксидбутианолированный касторовый триметилпропановый эфир (EBC TMPE).

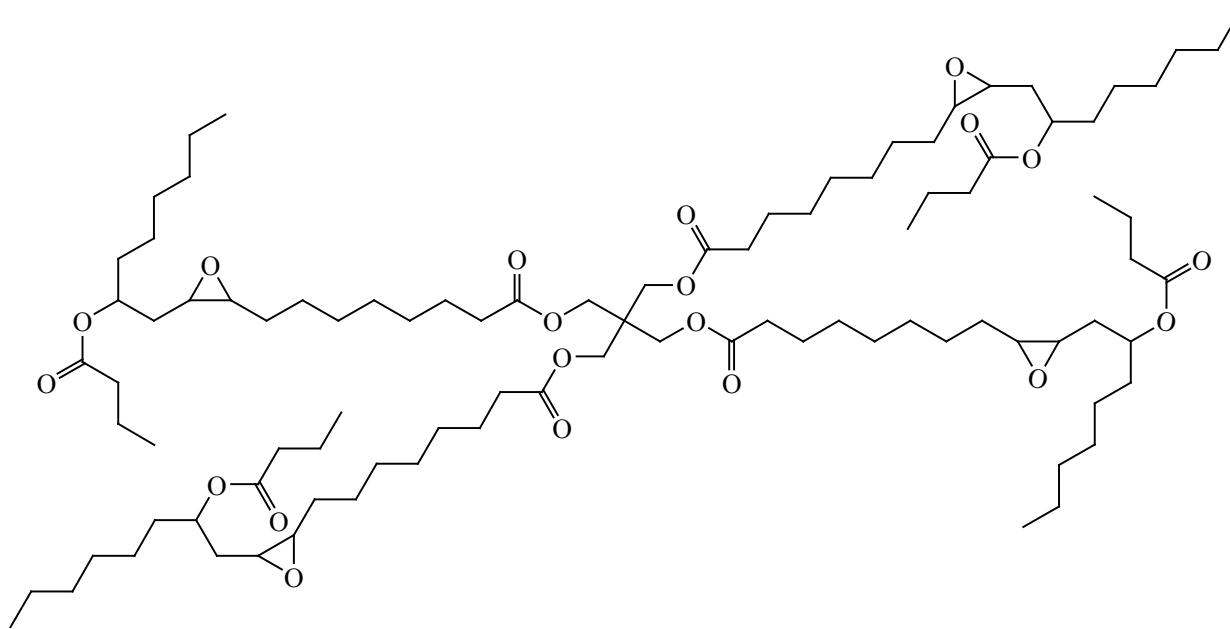


Рис. 4. Эпоксидбутианолированный касторовый пентаэритритовый эфир (EBC PEE).

метре Varian 75 МГц. Масс-спектры записывали методом ионизации электрораспылением (ESI) на приборе Shimadzu LC/MS-2020.

Эпоксидбутианолированный касторовый 2-этилгексанолювый эфир (EBC 2-EtHE). ¹H ЯМР, δ (ppm): -CH₃- 0.88-0.99; -CH₂-CHO-CH₂- 4.47; -CH₂-C=O 2.35; -HC-O-CH- (эпоксидные протоны) 2.34; -CH₂-CH₂- 1.25-1.38;

-CH₂-CO-O- 2.32; -CH₂-CH₂-CO-O- 1.66; -CH₂-CO-O-CH₂- 2.24-2.49; -CH₂-CH-CH₂- 1.89; -CH₂-CH₃ 1.31-1.55. ¹³C ЯМР, δ (ppm): -CH₃- 13.5-14.1; -CH₂-C=O 33.9; -HC-O-CH- (эпоксидные протоны) 56.5 и 59.8; -CH₂-CH₂- 22.7-31.8; -CH₂-O-CO- 67.2; -CH₂-O-CO- 173.1; -CH₂-CH₂-CO-O- 25.0; -CH₂-CO-O-CH 71.2; -CH₂-CHO-CH₂- 34.2 и 33.6; -CH₂-CH₃ 18.4.

ESI-МС (отношение массы к заряду (m/z): 520.75 (M+Na); 498.42 (M+H); 433.47; 393.53; 281.46; 202.53.

Эпоксидбутианолированный касторовый неопентилгликолевый эфир (EBC NPGE). ^1H ЯМР, δ (ppm): $-\text{CH}_3$ 0.88; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1.26; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 1.26–1.33; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 1.49; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 1.62; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 4.47; $-\text{HC}-\text{O}-\text{CH}-$ (эпоксидные протоны) 2.34; $-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-$ 2.32–2.35; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ 3.94.

^{13}C ЯМР, δ (ppm): $-\text{CH}_3-$ 13.5–14.1; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 33.9; $-\text{HC}-\text{O}-\text{CH}-$ (эпоксидные протоны) 56.5 и 59.8; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 22.7–31.8; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 74.4; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 173.1; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 25.0; $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}$ 71.2; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 34.2 и 33.6; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 18.4; $-(\text{CH}_3)_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-$ 34.2.

ESI-МС (m/z): 838.34 (M+H); 795.32; 519.63; 453.55; 239.64; 144.09.

Эпоксидбутианолированный касторовый триметилпропановый эфир (EBC TMPE). ^1H ЯМР, δ (ppm): $-\text{CH}_3$ 0.88; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1.26; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 1.26–1.33; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 1.49; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 1.62; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 4.47; $-\text{HC}-\text{O}-\text{CH}-$ (эпоксидные протоны) 2.34; $-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-$ 2.32–2.35; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ 3.94.

^{13}C ЯМР, δ (ppm): $-\text{CH}_3$ 13.5–14.1; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 33.9; $-\text{HC}-\text{O}-\text{CH}-$ (эпоксидные протоны) 56.5 и 59.8; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 22.7–31.8; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 65.9; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 173.1; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 25.0; $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}$ 71.2; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 34.2 и 33.6; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 18.4; $-(\text{OCH}_2)_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$ 35.7; $-(\text{OCH}_2)_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$ 65.9.

ESI-МС (m/z): 1234.14 (M+H); 940.07; 924.14; 685.59; 466.37; 365.01; 128.86.

Эпоксидбутианолированный касторовый пентаэритритовый эфир (EBC PEE). ^1H ЯМР, δ (ppm): $-\text{CH}_3$ 0.88; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1.26; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 1.26–1.33; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 1.49; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ δ 1.62; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ δ 4.47; $-\text{HC}-\text{O}-\text{CH}-$ (эпоксидные протоны) 2.34; $-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-$ 2.32–2.35; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ 3.94.

^{13}C ЯМР, δ (ppm): $-\text{CH}_3$ 13.5–14.1; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 33.9; $-\text{HC}-\text{O}-\text{CH}-$ (эпоксидные протоны) 56.5 и 59.8; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 22.7–31.8; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 173.1; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 25.0;

$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}$ 71.2; $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2-$ 34.2 и 33.6; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 18.4; $-(\text{OCH}_2)_2-\text{C}-(\text{CH}_2)-$ 37.9; $-(\text{OCH}_2)_2-\text{C}-(\text{CH}_2)-$ 62.4.

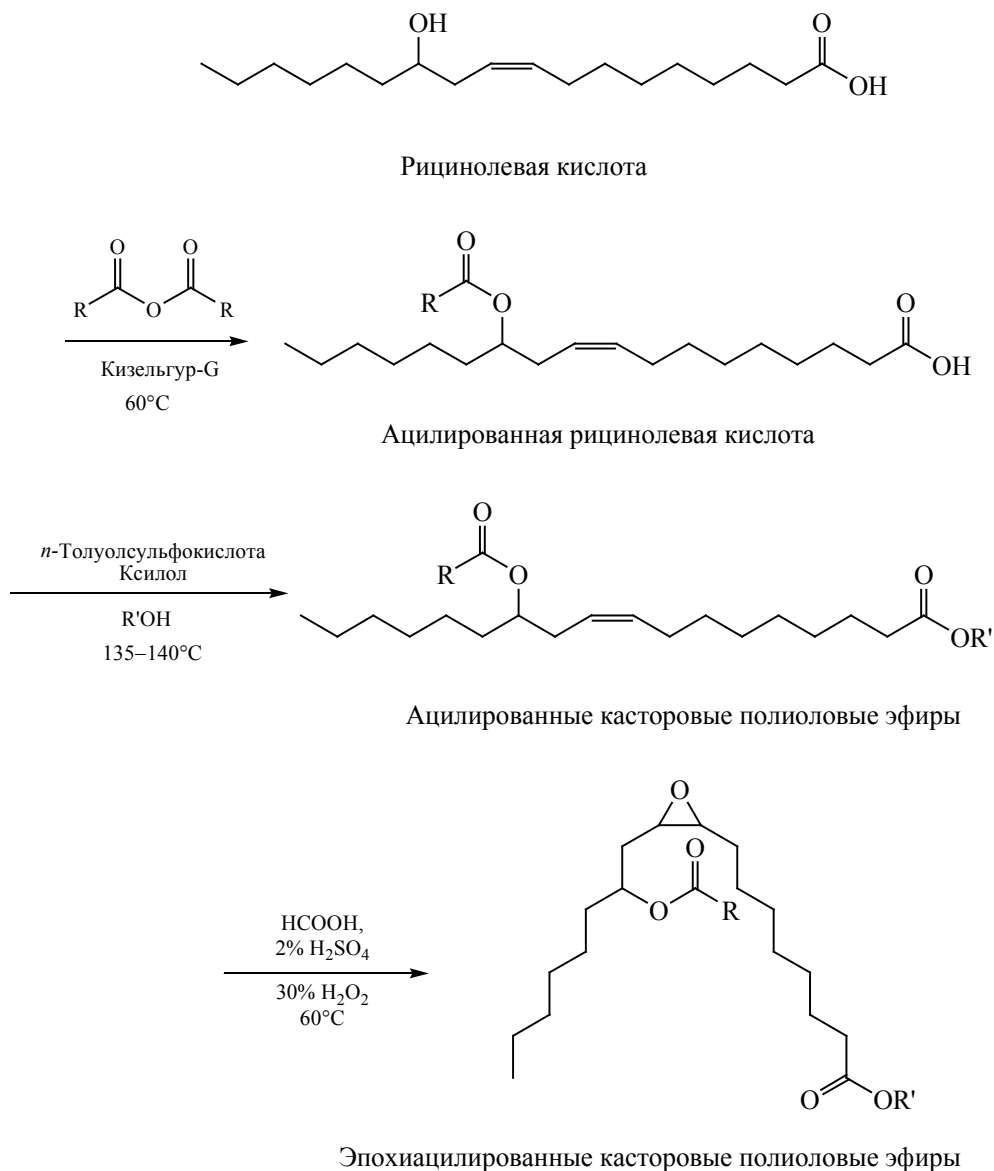
ESI-МС (m/z): 1396.58; 1218.93; 962.36; 834.28; 685.66; 553.67; 415.26; 365.01; 301.14; 128.99.

Структуры, представленные для интерпретации результатов ЯМР и ESI-MS, являются репрезентативными, в них используется основная жирная кислота – рицинолевая, в которой была проведена структурная модификация. Однако конечный продукт также содержит до 10% насыщенных жирных кислот.

Спектры ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ESI-MS всех эпоксибутианолированных касторполиоловых эфиров приведены в разделе «Дополнительные материалы».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эфиры ацилоксикасторполиолов, как сообщалось работе Kamalakar и др. [2], имеют очень низкие температуры застывания, но отличаются слабой устойчивостью к окислению и низкой способностью выдерживать нагрузку. Принимая во внимание химическую структуру описанных эфиров полиолов [2], предлагается дополнительно модифицировать ненасыщенность этих эфиров для улучшения их термоокислительной стабильности, а также способности выдерживать нагрузку. Для этого было использовано касторовое масло, содержащее рицинолевую кислоту, 87.9% от общего количества жирных кислот (хроматограмма GC представлена в разделе «Дополнительные материалы»), для получения сложных эфиров ацилоксикасторполиолов по описанному методу [2], которые были дополнительно модифицированы путем эпоксидирования двойной связи с использованием хлорной кислоты по методу [3] с выходом от 98 до 99% (схема 1). Характеристики эпоксидированных касторовых ацилоксиполиоловых эфиров 2-этилгексанола (4 образца), TMP (4 образца), NPG (4 образца) и PE (4 образца) были получены с помощью спектральных исследований методами ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР. Исчезновение углеродных протонов двойной связи при $\delta = 5.5$ ppm и появление эпоксидных углеродных протонов при $\delta = 2.3$ –3.6 ppm, мультиплетов, дополнительно подтвердили структуру эпоксиацилкасторполиоловых эфиров.



R = метил, этил, пропи́л, пентил; R' = 2-этилгексил, NPG, TMP, PE.

Схема 1. Приготовление эпоксиацилированных эфиров полиолов.

Все 16 эфиров были охарактеризованы по смазочным свойствам содержащегося в них базового масла. Базовые компоненты обладают высокой вязкостью и очень высокими индексами вязкости. Данные компоненты оказались довольно объемными и очень вязкими по своей природе. Было обнаружено, что вязкость эфиров 2-этилгексанола меньше по сравнению с вязкостью эфиров дру-

гих полиолов, что может быть связано с меньшим разветвлением цепи. В то же время по мере увеличения количества гидроксильных групп полиола вязкость возрастала при переходе от эфиров NPG, TMP к эфирам PE, что приводило к образованию сильных межмолекулярных связей. Аналогичная тенденция наблюдалась и в случае ацилоксикасторполиоловых эфиров [2]. Повышение вязкости

Таблица 1. Смазочные свойства эпоксиацилированных касторовых 2-этилгексаноловых эфиров

Испытание	Метод	EAC 2-EtHE	EPC 2-EtHE	EBC 2-EtHE	EHС 2-EtHE	
Общее кислотное число	–	0.09	0.11	0.18	0.28	
Гидроксильное число, мг КОН/г	AOCS Cd 13-60	1.1	1.8	2.0	2.5	
Плотность, г/см ³	ASTM D 4052	1.20575	1.20362	1.22181	1.21053	
Относительная плотность	ASTM D 4052	1.21575	1.21250	1.2321	1.2215	
Кинематическая вязкость, сСт	ASTM D 445	40°C	32.83	26.12	26.08	22,27
		100°C	10.22	10.11	10.01	8,9
Индекс вязкости	ASTM D 2270	321.31	408.51	404.97	427.01	
Начальная температура термогравиметрического анализа (TGA), °C	–	200	215	220	235	
Температура застывания, °C	ASTM D 97	–42	–45	–45	–48	
Температура вспышки, °C	ASTM D 93	170	180	185	195	
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	1a	1a	1a	1a	
Сварочная нагрузка, кг	IP 239	200	250	250	250	
Диаметр пятна износа (WSD), мм	ASTM 4172	0.51	0.50	0.68	0.75	
Устойчивость к окислению (OS), мин (по методу окисления во вращающемся сосуде под давлением (RPVOT))	ASTM D2272	30	35	38	32	

Таблица 2. Смазочные свойства эпоксиацилированных касторовых неопентилгликолевых эфиров

Испытание	Метод	EAC NPGE	EPC NPGE	EBC NPGE	EHС NPGE	
Общее кислотное число	–	0.12	0.15	0.21	0.39	
Гидроксильное число, мг КОН/г	AOCS Cd 13-60	1.1	1.7	1.8	2.1	
Плотность, г/см ³	ASTM D 4052	1.21575	1.22362	1.2318	1.2316	
Относительная плотность	ASTM D 4052	1.32581	1.36210	1.35218	1.3215	
Кинематическая вязкость, сСт	ASTM D 445	40°C	150.82	145.70	161.80	169,82
		100°C	24.68	25.92	27.75	29,11
Индекс вязкости	ASTM D 2270	197.29	203.75	210.71	212.69	
Начальная температура термогравиметрического анализа (TGA), °C	–	220	240	245	250	
Температура застывания, °C	ASTM D 97	–45	–42	–42	–46	
Температура вспышки, °C	ASTM D 93	210	230	280	300	
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	1a	1a	1a	1a	
Сварочная нагрузка, кг	IP 239	250	280	230	285	
Диаметр пятна износа (WSD), мм	ASTM 4172	0.45	0.48	0.51	0.85	
Устойчивость к окислению (OS), мин (по методу окисления во вращающемся сосуде под давлением (RPVOT))	ASTM D2272	35	40	40	45	

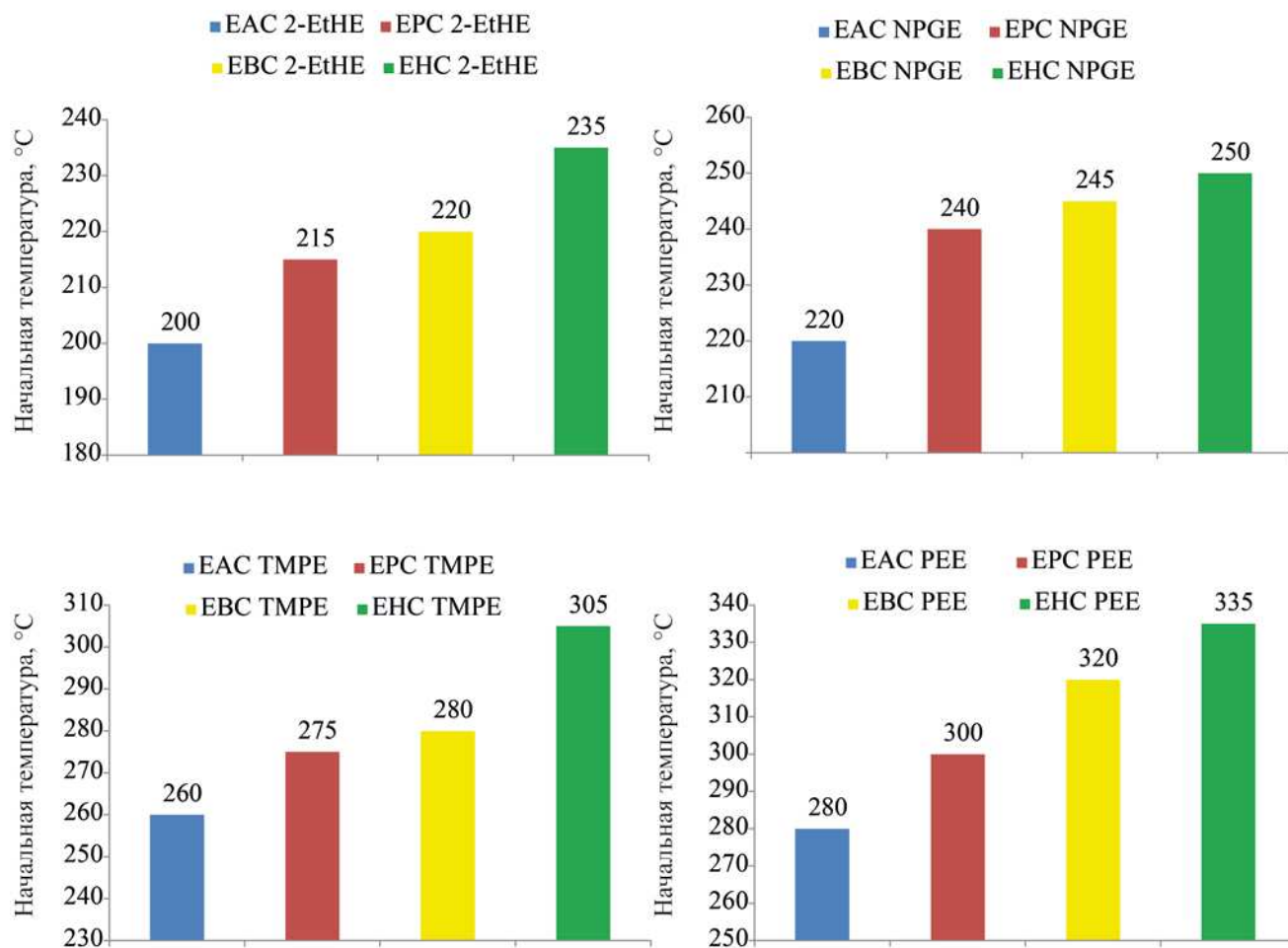


Рис. 5. Гистограммы эпоксиацилированных касторполиолов, термическая стабильность (°C).

с увеличением длины цепи ацилоксигруппы, т. е. от ацилокси- до гексаноилокси-, связано с ростом разветвления молекулы [14–18].

Высокий и широкий диапазон индексов вязкости (от 10 до 400) у базовых масел указывает на их идеальную пригодность для применения в различных составах промышленного назначения [19–21]. Еще одним заслуживающим внимания свойством базовых масел является широкий диапазон очень низких температур застывания (от -52 до -45°C). Так, было обнаружено, что температуры застывания ацилоксикасторполиоловых эфиров снижаются при их эпоксидировании по двойной связи. Эти эфиры применяются в составах смазочных материалов, используемых в двигателях, работающих на больших высотах, например в самолетах, а также в условиях низких температур окружающей среды.

Ненасыщенные базовые масла обычно имеют низкую термоокислительную стабильность. Принимая во внимание этот факт, были выполнены модификации двойной связи, присутствующей в ацилоксикасторполиолах (с превосходными значениями температуры застывания, синтезированных в работе Kamalakar и др. [2]). Базовые компоненты эпоксидировали по двойной связи хлорнокислотным методом с помощью хлорнокислотного метода [7]. Цель модификации – достижение исключительной термоокислительной стабильности в дополнение к очень низкой температуре застывания. Модифицированные базовые масла при оценке смазочных свойств показали очень высокую устойчивость к окислению и термическую стабильность (рис. 5) по сравнению с ненасыщенными эфирами ацилоксиполиолов [2]. Такие масла могут найти

Таблица 3. Смазочные свойства эпоксиацилированных касторовых триметилпропановых эфиров

Испытание	Метод	EAC TMPE	EPC TMPE	EBC TMPE	EHС TMPE	
Общее кислотное число	–	0.15	0.15	0.11	0.25	
Гидроксильное число, мг КОН/г	AOCS Cd 13-60	1.2	1.5	1.8	2.1	
Плотность, г/см ³	ASTM D 4052	1.2516	1.25612	1.28612	1.2516	
Относительная плотность	ASTM D 4052	1.2418	1.28115	1.28510	1.3210	
Кинематическая вязкость, сСт	ASTM D 445	40°C	290.12	300.15	320.63	330,17
		100°C	28.41	31.91	91.77	36,81
Индекс вязкости	ASTM D 2270	131.27	146.71	137.96	159.38	
Начальная температура термогравиметрического анализа (TGA), °C	–	260	275	280	305	
Температура застывания, vC	ASTM D 97	–48	–50	–50	–48	
Температура вспышки, °C	ASTM D 93	285	290	295	315	
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	1a	1a	1a	1a	
Сварочная нагрузка, кг	IP 239	280	300	350	375	
Диаметр пятна износа (WSD), мм	ASTM 4172	0.38	0.40	0.48	0.65	
Устойчивость к окислению (OS), мин (по методу окисления во вращающемся сосуде под давлением (RPVOT))	ASTM D2272	40	45	45	50	

Таблица 4. Смазочные свойства эпоксиацилированных пентаэритриткасторовых эфиров

Испытание	Метод	EAC PEE	EPC PEE	EBC PEE	EHС PEE	
Общее кислотное число	–	0.15	0.09	0.12	0.15	
Гидроксильное число, мг КОН/г	AOCS Cd 13-60	2.1	2.5	2.8	3.2	
Плотность, г/см ³	ASTM D 4052	1.2511	1.25812	1.29610	1.3016	
Относительная плотность	ASTM D 4052	1.2512	1.28110	1.28410	1.3215	
Кинематическая вязкость, сСт	ASTM D 445	40°C	380.42	385.15	398.18	420,82
		100°C	25.10	26.89	27.52	31,07
Индекс вязкости	ASTM D 2270	86.27	94.42	94.56	105.27	
Начальная температура термогравиметрического анализа (TGA), °C	–	280	300	320	335	
Температура застывания, °C	ASTM D 97	–45	–52	–52	–48	
Температура вспышки, °C	ASTM D 93	295	320	335	350	
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	1a	1a	1a	1a	
Сварочная нагрузка, кг	IP 239	300	350	380	400	
Диаметр пятна износа (WSD), мм	ASTM 4172	0.48	0.40	0.45	0.50	
Устойчивость к окислению (OS), мин (по методу окисления во вращающемся сосуде под давлением (RPVOT))	ASTM D2272	35	40	40	45	

применение в составах трансформаторных жидкостей [22].

В дополнение к вышеупомянутым превосходным свойствам, эпоксиацилоксикасторполиоловые эфиры продемонстрировали очень высокую способность выдерживать нагрузки, о чем свидетельствует малый диаметр пятна износа. В целом эпоксидные базовые компоненты демонстрируют хорошие характеристики в условиях нагрузок при сварке [23]. Базовые компоненты с такой высокой способностью выдерживать нагрузки, подкрепляемой очень низкой температурой застывания, высокой устойчивостью к окислению и термической стабильностью (табл. 1–4), находят применение в составах гидравлических жидкостей [8]. Было обнаружено, что свойства эпоксиацилоксипентаэритриновых эфиров (см. табл. 4) сравнительно лучше, чем у эфиров других полиолов, что может быть связано с большим количеством и равномерным распределением полярных групп.

Таким образом, эпоксиацилированные оксикасторполиоловые эфиры, полученные путем этерификации касторовых жирных кислот полиолами, модифицировали до эпокси-эфиров и по двойной связи для улучшения их термоокислительной стабильности. Все исследованные эпоксидированные ацилоксикасторполиолы отличаются высокими вязкостью и индексами вязкости, которые возрастают с увеличением количества гидроксильных групп полиола и длиной ацилоксицепи. Базовые компоненты обладают чрезвычайно низкой температурой застывания (от -42 до -52°C), очень высокой устойчивостью к окислению (30–50 мин) и термической стабильностью (при 200 – 335°C), а судя по сверхмалому пятну износа, еще и превосходной способностью выдерживать нагрузки. В целом, изученные соединения находят все более широкое применение в качестве базовых масел в авиации, при эксплуатации судов, в машиностроении и др. отраслях промышленности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы хотели бы поблагодарить директора CSIR-ИСТ за предоставление необходимого ла-

бораторного оборудования. Код связи ИСТ: ИСТ/Pubs./2022/071.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Thirupathi Azmeera, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1403-5450>

Kamalakar Kotte, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2668-2647>

Siddaiah Vidavalur, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7190-7932>

M. S. L. Karuna, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4574-4471>

Devarapaga Madhu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6448-0619>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karmakar G., Ghosh P., Sharma B.K. Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants // *Lubricants*. 2017. V. 5. № 4. P. 44–61. <https://doi.org/10.3390/lubricants5040044>
2. Kamalakar K., Mahesh G.V., Prasad R.B.N., Karuna M.S.L. A novel methodology for the synthesis of acyloxy castor polyol esters: Low pour point lubricant base stocks // *J. Oleo Sci.* 2015. V. 64. № 12. P. 1283–1295. <https://doi.org/10.5650/jos.ess15133>
3. Wagner H., Luther R., Mang T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials: Their catalytic manufacture and modification // *Appl. Cat. A: Gen.* 2001. V. 221. P. 429–442. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00891-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00891-2)
4. Goyan R.L., Melley R.E., Wissner P.A., Ong W.C. Biodegradable lubricants // *Lubric. Eng.* 1998. V. 54. № 7. P. 10–17. ISSN: 0024-7154
5. Lehrang Biologisch abbaubare Schmierstoffe und Arbeits flüssigkeiten speziell auf pflanzlicher basis, Ed. by W. Bauman, K. Bauman and P. Kotal. In: *Technische Akademie Esslingen*, 1997.
6. Yunus R., Fakhrul-Razi A., Ooi T.L., Iyuke S.E., Perez J.M. Lubrication properties of trimethylolpropane esters based on palm oil and palm kernel oils // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2004. V. 106. P. 52–60. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300862>
7. Geethanjali G., Kour S.M., Padmaja K.V., Karuna M.S.L., Prasad R.B.N. Preparation and properties of lubricant base stocks from epoxidized karanja oil and

- its alkyl esters // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 47. P. 16598–16605. <https://doi.org/10.1021/ie4024325>
8. *Kamalakar K., Sai Manoj G.N.V.T., Prasad R.B.N., Karuna M.S.L.* Influence of structural modification on lubricant properties of salfat-based lubricant base stocks // *Ind. Crops and Prod.* 2015. V. 76. P. 456–466. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.050>
 9. *Sammaiah A., Padmaja K.V., Prasad R.B.N.* Synthesis of epoxy jatropa oil and its evaluation for lubricant properties // *J. Oleo Sci.* 2014. V. 63. № 6. P. 637–643. <https://doi.org/10.5650/jos.ess13172>
 10. *Chan C.H., Tang S.W., Mohd N.K., Lim W.H., Yeong S.K., Idris Z.* Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018. V. 93. P. 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.024>
 11. *Reeves C.J., Menezes P.L., Jen T.C., Lovell M.R.* The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants // *Tribol. Int.* 2015. V. 90. P. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>
 12. *Rani S., Joy M.L., Nair K.P.* Evaluation of physicochemical and tribological properties of rice bran oil – biodegradable and potential base stock for industrial lubricants // *Ind. Crops Prod.* 2015. V. 65. P. 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.020>
 13. *Lundgren S.M., Persson K., Mueller G., Kronberg B., Clarke J., Chtaib M., Claesson P.M.* Unsaturated fatty acids in alkane solution: Adsorption to steel surfaces // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 21. P. 10598–10602. <https://doi.org/10.1021/la700909v>
 14. *Goud V.V., Patwardhan A.V., Dinda S., Pradhan N.C.* Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2007. V. 109. P. 575–584. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600298>
 15. *Meyer P.P., Techaphattana N., Manundawee S., Sangkeaw S., Junlakan W., Tongurai C.* Epoxidation of soybean oil and jatropa oil // *Thammasat Int. J. Sci. Technol.* 2008. V. 13. P. 1–5.
 16. *Hilker I., Bothe D., Pruss J., Warnecke H.-J.* Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated plant oils // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. P. 427–432. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00245-1)
 17. *Cai S.F., Wang L.S., Fan C.L.* Catalytic epoxidation of a technical mixture of methyl oleate and methyl linoleate in ionic liquids using $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$ (QOH=8-quinolinol) as catalyst and NaHCO_3 as co-catalyst // *Molecules.* 2009. V. 14. № 8. P. 2935–2946. <https://doi.org/10.3390/molecules14082935>
 18. *Rusch, M., Warwel S.* Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis // *Ind. Crops Prod.* 1999. V. 9. P. 125–132. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(98\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(98)00023-5)
 19. *Padmaja K.V., Rao B.V.S.K., Reddy R.K., Bhaskar P.S., Singh A.K., Prasad R.B.N.* 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks // *Ind. Crops Prod.* 2012. V. 35. P. 237–240. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.005>
 20. *Schneider M.P.* Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids // *J. Sci. Food Agric.* 2006. V. 86. P. 1769–1780. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2559>
 21. *Harry-O'kuru R.E., Biresaw G., Cermak S.C., Gordon S.H., Vermillion K.* Investigation of some characteristics of polyhydroxy milkweed triglycerides and their acylated derivatives in relation to lubricity // *J. Agric. Food Chem.* 2011. V. 59. P. 4725–4735. <https://doi.org/10.1021/jf104746v>
 22. *Cannon G.S., Kotowski J.A.* Vegetable-based transformer oil and transmission line fluid, Patent № US 6340658 B1, 2002.
 23. *Bunker S.P., Wool R.P.* Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 451–458. <https://doi.org/10.1002/pola.10130>