

УДК 547.65:326.665.7

СИНТЕЗ НОВОГО ЭФФЕКТИВНОГО АНТИОКСИДАНТА ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ И БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2017 г. Р. К. Син¹, * А. Кукрети¹, О. П. Шарма¹, М. К. Поддар², Н. Атрей², С. С. Рэй¹

¹Отделение химических наук, CSIR-Индийский институт нефти, Дехрадун, Индия

²Отделение биотоплив, CSIR-Индийский институт нефти, Дехрадун, Индия

*E-mail: rksingh@iip.res.in

Поступила в редакцию 03.03.2016 г.

Синтезирован новый фенольный эфир **Bz-3-tBz** реакцией хлорангидрида 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиловым спиртом с использованием N,N'-диметилацетамида в качестве растворителя и N,N'-диметиламинопирида как катализатора. Присадка **Bz-3-tBz** охарактеризована с помощью элементного анализа CHN, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР и термогравиметрии. Методом вращающейся бомбы (RBOT) в соответствии с АСТМ Д 2272 эфир **Bz-3-tBz** испытан как антиокислительная присадка к полиолу. Показано, что время RBOT для образца, содержащего только базовый полиол, составляет 6.75 мин, в присутствии **Bz-3-tBz** при его концентрации 3000 ppm время RBOT увеличивается до 15.75 мин, то есть почти в 2.5 раза. Окислительная стабильность биотоплива также повышалась при добавлении **Bz-3-tBz**, величина индукционного периода по тесту Rancimat для биодизеля при 130°C составила 0.60 ч, и она возросла до 3.14 ч при добавлении 2000 ppm **Bz-3-tBz**.

Ключевые слова: фенольный эфир, антиоксидант, RBOT, Rancimat, полиол, биодизель.

DOI: 10.7868/S0028242117010117

При эксплуатации качество смазочных масел снижается в результате окисления на воздухе при высокой температуре в присутствии серы и контакте с металлами. Окисленные смазочные масла могут быть идентифицированы по изменению цвета и запаха, а также по образованию кислых продуктов окисления, которые в результате могут вызывать коррозию и другие осложнения [1, 2]. Важной исследовательской задачей, актуальной для технологов производства масел, является проблема обеспечения их устойчивости относительно окислительной деградации с целью сохранения высокой эффективности и продления срока службы масел и оборудования в различных технологических сферах и в автомобильной промышленности [3]. Несмотря на такие свойства как биодegradация, возобновляемость сырья и великолепные смазочные свойства материалов на основе растительных масел, низкие пределы окислительной и термической стабильности ограничивают их применение в качестве промышленных смазочных масел [4, 5]. С точки зрения топлив, биодизельное топливо также быстро подвергается окислению и деградации, в особенности полученное из растительных масел, содержащих ненасыщенные жирные кислоты. Использование окисленного при долгосрочном хранении биодизельного топлива

может привести даже к нарушению работы двигателя [6, 7].

С 1960-х гг. стерически затрудненные фенольные антиоксиданты широко используются в составе масел и топлив и считаются наиболее эффективными антиоксидантами из-за их низкого влияния на окраску, высокую антиокислительную активность и низкую токсичность, например, такие соединения, как БГТ (бутилгидрокситолуол), БГА (бутилгидроксианизол) [3, 8]. Однако эти соединения имеют заметную летучесть, и современное направление получения антиоксидантов заключается в поиске соединений с высокой молекулярной массой, которые легко бы подвергались диспергированию и обладали повышенной биодegradируемостью. В общем случае, такие соединения, как правило, имеют меньшую летучесть.

В течение последних нескольких лет были проведены работы в этом направлении. Например, были синтезированы смешанные эфиры пентаэритрита моноолеата с галловой кислотой и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной кислотой, соответственно. Полученные эфиры были испытаны в качестве антиоксидантов для реперного био-смазочного масла (N-бутилпальмитат/стеарат) с использованием метода вращающейся бомбы (RBOT) [9]. Был синтезирован также

смешанный эфир дипентаэритрита с 3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислотой и изостеариновой кислотой, который был предложен как новый фенольный антиоксидант для синтетических эфирных смазочных масел. Результаты теста RBOT показали, что этот продукт имеет великолепную антиокислительную эффективность в сочетании с низкой летучестью [10]. Продуктом переэтерификации является тетракис[3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионил-оксиметил]метан, полученный реакцией метил-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионата и пентаэритрита. Он представляет собой хорошо известную коммерчески доступную антиокислительную присадку [11, 12]. Жидкие объемные фенольные антиоксиданты, такие как бензилпропионовая кислота, 3,5-бис(1,1-диметилэтил)4-гидроксил-, C₇-C₉-мостиковые эфиры и октил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокси-гидроциннамат, проявляют себя как высокоэффективные присадки к моторным и другим смазочным маслам и промышленным смазкам. 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)бензол и 1,3,5-трис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,5-триазине-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион также являются популярными коммерческими антиоксидантами [3].

С учетом этого, в настоящей работе описан новый фенольный эфир – антиокислительная присадка для синтетических эфирных смазочных масел и биодизельного топлива, которая может быть получена с использованием реакции хлорангидрида 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифениловым спиртом. В этом случае по сравнению с антиоксидантами, содержащими только 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил, более высокая молекулярная масса позволяет снизить летучесть, что дает возможность применения этого продукта при более высоких температурах. Введенные эфирные группы и добавление шести *трет*-бутильных групп может также способствовать повышенной растворимости антиоксиданта в полиоле. Эти карбонильные группы способствуют увеличению биодegradуемости отработанного антиоксиданта в окружающей среде. После характеристики присадки с помощью элементного анализа CHN, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР и термogrавиметрии была изучена ее окислительная стабильность с использованием метода вращающейся бомбы (RBOT) и экспресс-теста Rancimat в составе полиола (базовое смазочное масло растительного происхождения) и биодизеля (Ятрофа куркас – *Jatropha curcas L.*), соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. 1,3,5-бензилтрикарбонил трихлорид, 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенило-

вый спирт и 4-(диметиламино)пиридин (ДМАП) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Толуол марки (Merck Millipore). Полиол (пентаэритрита тетраолеат), применявшийся в качестве базового масла марки (Mohini Organics Pvt. Ltd., Мумбаи, Индия). Биодизельное топливо, приготовленное из масла Ятрофы куркас, соответствует EN14214 [13]: плотность при 15°C составляет 888.6 кг/м³; общая сера <1 ppm; кинематическая вязкость при 40°C составляет 4.55 сСт; коксуемость 10%-ного остатка равна 0.13 мас. %; коррозия медной пластины (~3 ч при 100°C) равна 1.0; общая кислотность 0.49 мг КОН/г; цетановое число 56.6; температура вспышки 135°C; температура застывания +3°C; температура помутнения +8°C. Все реактивы имели высокую степень чистоты и были использованы без дополнительной очистки.

Синтез *Bz-3-tBz*. Соединение получено реакцией 1.35 г (5.08 ммоль) 1,3,5-бензилтрикарбонил трихлорида и 3.60 г (15.23 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилового спирта в присутствии 1.84 г (15.23 ммоль) 4-(диметиламино)пиридина (ДМАП), использованного для поглощения HCl, в 60 мл этанола, помещенного в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и холодильником. Смесь кипятили при 90°C в течение 24 ч. После завершения реакции этанол удаляли при пониженном давлении в ротормном испарителе. Полученный желтовато-коричневый продукт высушивали при 60°C в течение ночи и растирали в порошок. Затем продукт очищали, пропуская через колонку с активированным силикагелем с использованием толуола в качестве элюента, чтобы удалить следы непрореагировавших исходных соединений и улучшить окраску. И, наконец, удаляли растворитель с использованием ротормного испарителя под пониженным давлением. Выход конечного продукта составил ~50% (2.22 г). CHN: C, 75.34 и H, 8.12 (расч.; C, 74.97, H, 8.39); IR (KBr), см⁻¹: ν = 3620 (свободные OH, ВНР), 3003 (ароматические C–H), 2950, 2869 (C–H в *t*-Bu), 1720 (C=O), 1650, 1600 (ароматические C=C), 1430 (C–H деформационные, *t*-Bu), 1360 (O–H деформационные, плоскостные), 1280 (C–O), 1230 (C–O, ВНР), 1160 (C–H деформационные, *t*-Bu), 740, 691 (ароматические C–H, неплоскостные); ¹H-NMR (CDCl₃), δ , ppm: 1.35 (54H, t, CH₃ *t*-Bu), 2.75 (3H, s, -OH), 5 (6H, s, -O-CH₂-), 7 (6H, s, Ar ВНР), 7.5 (3H, s, Ar центр); ¹³C-NMR (CDCl₃), δ , ppm: 29.5 (3C, C-1), 30.0 (18C, C-2, 6 × -C(CH₃)₃), 38.5 (3C, C-3), 124.5 (6C, C-4), 133 (3C, C-5), 136 (3C, C-6), 136.5 (3C, C-7), 149.5 (6C, C-8), 152 (3C, C-9), 186.5 (3C, C-10).

Характеристика. Элементный анализ CHN выполнен с использованием анализатора Perkin Elmer Series II CHNS/O 2400. ИК-Фурье спектр синте-

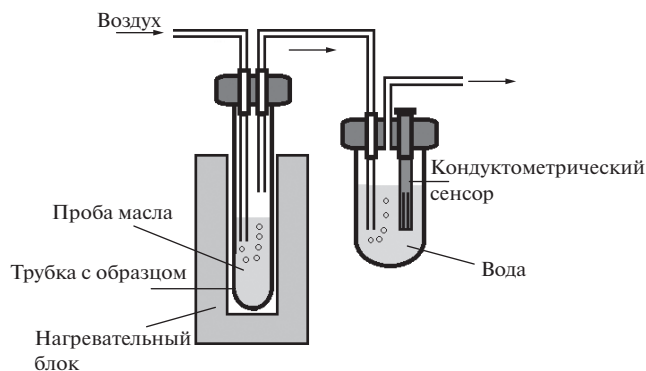


Рис. 1. Принцип работы аппарата Rancimat.

зированной присадки (кюветы КВг) записан с использованием спектрофотометра Thermo-Nicolet 8700 с разрешением 4 см^{-1} . Синтезированная присадка была также охарактеризована с использованием ЯМР (спектрометр Bruker Avance 500) в режиме протонной развязки со стандартной пробой 5 мм. Термогравиметрические кривые записаны с использованием Perkin Elmer EXSTAR TG/DTA 6300 с алюминиевыми тиглями. Эксперимент проводили в токе азота, скорость потока 200 мл/мин, скорость роста температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Потерю массы записывали от 30 до 800°C .

Анализ антиокислительной эффективности

Тест RBOT. Термическая стабильность и антиокислительная эффективность были проанализированы с помощью теста RBOT (метод вращающейся бомбы) с использованием прибора Stanhope Seta, Великобритания, в соответствии с ASTM Д 2272-11 [14]. Эксперименты проводили при 150°C . Масса пробы составила $50.0 \pm 0.5 \text{ г}$, также к образцу было добавлено 5.0 мл воды. Медная проволока (катализатор) была очищена с использованием кремниевое песка зернением 220. Проволока была свернута в спираль с внешним диаметром 44–48 мм, массой $55.6 \pm 0.3 \text{ г}$ и высотой 40–42 мм. Бомбу дважды медленно продували кислородом, после чего вводили кислород под давлением 620 кПа. Тест считался завершенным, когда давление снижалось на 175 кПа по сравнению с исходным. Все образцы были протестированы дважды, указано среднее время.

Тест Rancimat. Чтобы оценить антиокислительную эффективность синтезированной присадки к биодизельному топливу, был проведен экспресс-тест с использованием прибора 743 Rancimat, Metrohm Ltd., Швейцария, который позволяет провести стандартный метод определения окислительной стабильности топлив и его смесей в соответствии с EN 14112 с кондуктометрическим детектированием [15]. Общая схема прибора показана на

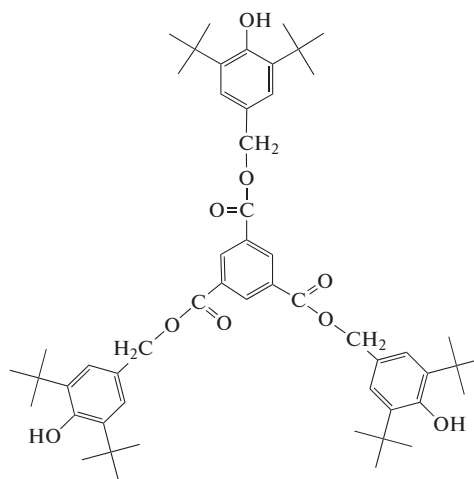


Рис. 2. Молекулярная структура синтезированного Bz-3-tBz.

рис. 1. В этом экспресс-тесте окислительной стабильности 3 г пробы выдерживали в закрытой реакционной трубке при постоянной температуре 130°C в постоянном потоке воздуха 20 л/ч. Непрерывно измеряли проводимость второй трубки, внутри которой находилось 60 мл воды, до достижения времени индукции. Тест повторяли три раза и указывали средние результаты.

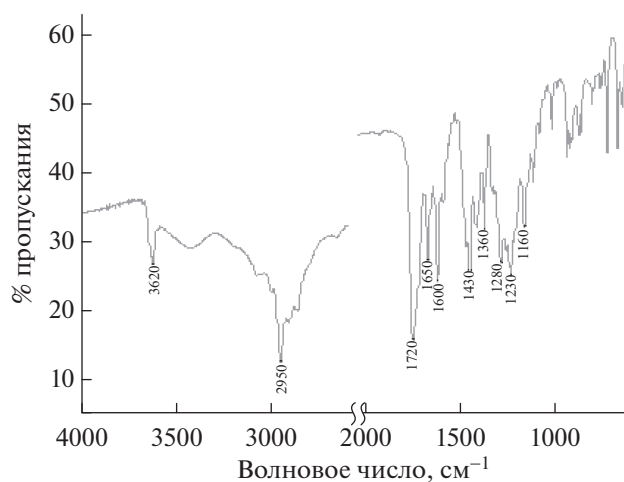
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика Bz-3-tBz

В результате элементного анализа Bz-3-tBz были получены следующие результаты: С, 75.34 и Н, 8.12. Эти величины хорошо соответствуют расчетным значениям: С, 74.97, Н, 8.39 для структуры присадки, показанной на рис. 2.

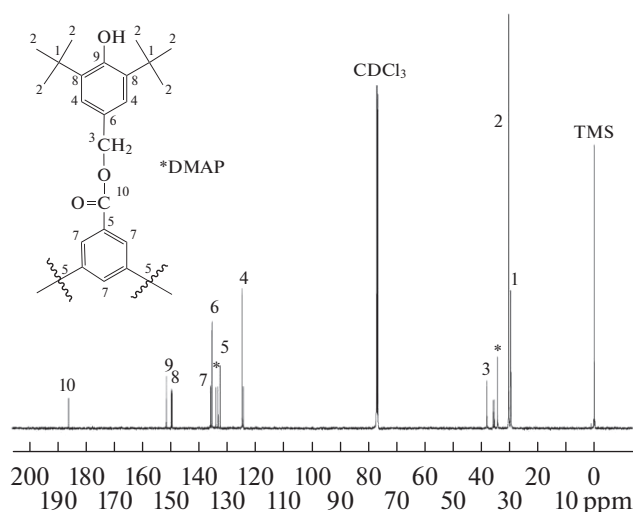
Поскольку полученная присадка была синтезирована в простой реакции этерификации между хлорангидридной и спиртовой группами, ИК-Фурье спектроскопия может быть эффективным методом контроля полноты синтеза. Узкая полоса в области 3340 см^{-1} , соответствующая гидроксигруппе в составе 3,5-ди-*трет*-бутилгидроксибензилового спирта, и пик, соответствующий колебанию группы С=О при 1765 см^{-1} в хлорангидридной группе хлорангидрида 1,3,5-бензилтрикарбоновой кислоты, найденные в ИК-Фурье спектре, представляли собой достаточные доказательства, подтверждающие реакцию между двумя исходными соединениями.

Кроме этого, в ИК-Фурье спектре Bz-3-tBz (рис. 3), полоса при 3003 см^{-1} соответствовала С–Н-колебаниям в ароматических соединениях, а полоса при 3620 см^{-1} соответствовала ОН-колебаниям в фенолах. Полосы при 2950 и 2869 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным

Рис. 3. ИК-Фурье спектр *Bz-3-tBz*.

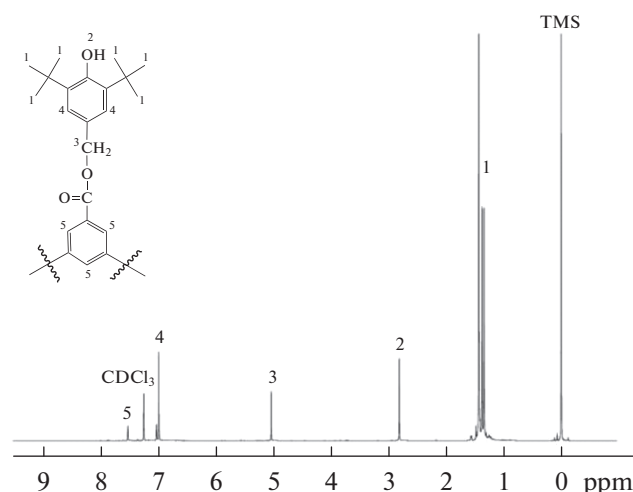
колебаниям связи С–Н в группах СН₃. Еще одним доказательством было появление узкой интенсивной полосы поглощения в области 1720 см⁻¹, соответствующей колебаниям С=О эфирной группы. Полосы ароматических С=C связей появились при 1650 и 1600 см⁻¹; полоса, расположенная при 1430 см⁻¹, соответствует связи С–Н в СН₃ группах, в то время как полоса при 1360 см⁻¹ соответствует плоскостным деформационным колебаниям связи О–Н. Полоса, соответствующая эфирной связи С–О, находится в области 1280 см⁻¹, а растяжение фенольной связи С–О дает полосу при 1230 см⁻¹. Полоса при 1160 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям связи С–Н в группе СН₃, а полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям ароматических связей С–Н, находятся при 740 и 691 см⁻¹.

Кроме ИК-Фурье, полнота синтеза *Bz-3-tBz* была показана с помощью ЯМР анализа. На рис. 4 показан ¹³С ЯМР спектр присадки *Bz-3-tBz*. Сигналы, соответствующие атомам углерода, принадлежащим *трет*-бутильным группам, наблюдались при 30 ppm, в то время как сигнал атома углерода СН₂ группы в составе 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного остатка наблюдался при 38 ppm. Сигналы всех атомов углерода, принадлежащих ароматическому кольцу, наблюдались в диапазоне 122–153 ppm. Появление сигнала >C=O (C10) при 186 ppm подтверждало протекание реакции этерификации между 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильным спиртом и хлорангидридом 1,3,5-бензолтрикарбонной кислоты. Также наблюдались несколько нежелательных сигналов атомов углерода, которые соответствовали минорным примесям в составе N,N'-диметиламинопиридине. Аналогично, спектр ¹Н ЯМР присадки *Bz-3-tBz* продемонстрировал все

Рис. 4. ¹³С ЯМР присадки *Bz-3-tBz* в CDCl₃.

характеристические сигналы протонов, соответствующие фенольным остаткам, замещенному ароматическому кольцу и группе ОН (рис. 5).

Для определения термической стабильности синтезированной присадки и диапазона рабочих температур полученного соединения, были зафиксированы термогравиметрические кривые (ТГА), которые показаны на рис. 6. В соответствии с полученными результатами, соединение *Bz-3-tBz* обладает хорошей термической стабильностью вплоть до температуры 200°C (температура деградации tg), в то время как деградация БГТ и БГА оказалась равной 140°C. Температура деградации tg определяет также и летучесть компонентов. Температура начала потери массы для *Bz-3-tBz* была значительно выше, что доказало, что этот ан-

Рис. 5. ¹Н ЯМР присадки *Bz-3-tBz* в CDCl₃.

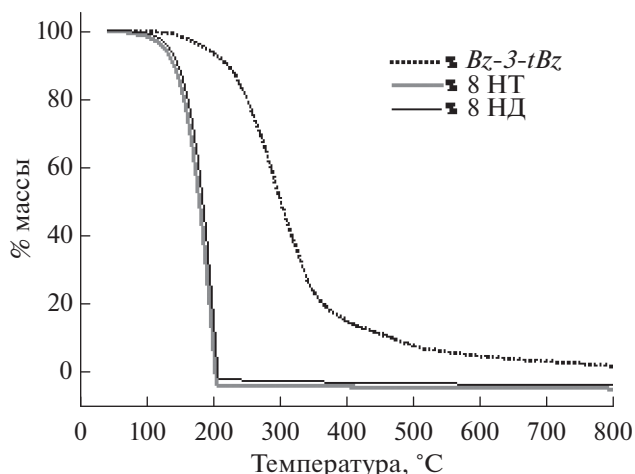


Рис. 6. ТГА кривая для БГТ, БГА и присадки *Bz-3-tBz*.

тиоксидант имеет более высокую термическую стабильность и низкую летучесть, чем БГТ и БГА.

Тест растворимости. В результате введения шести *трет*-бутильных групп вокруг бензольного ядра усилился липофильный характер присадки по сравнению с такими присадками, как БГТ (бутилированный гидрокситолуол) и БГА (бутилированный гидроксианизол), поэтому мы предполагали, что новая присадка будет иметь повышенную растворимость по сравнению с ними. Соединение *Bz-3-tBz* оказалось хорошо растворимым в полиоле (рис. 7б). Обычного перемешивания оказалось достаточно, чтобы растворить его в базовом масле, в то время как для растворения других присадок требовалась обработка ультразвуком в течение не менее 30 мин при температуре 50 °C. Присадка оказалась хорошо растворимой и в биодизельном топливе (рис. 7в).

Исследование антиокислительной активности. RWOT. Пространственно затрудненные фенолы хорошо зарекомендовали себя в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам и моторным топливам. В синтезированной присадке *Bz-3-tBz* три пространственно затрудненных фенольных остатка расположены вокруг бензольного ядра, соединяясь с ним через эфирные связи. Соединение было растворено в различных концентрациях в полиольном базовом масле (1000, 2000, 3000 и 4000 ppm), после чего были протестированы его антиокислительные свойства с использованием метода вращающейся бомбы (RWOT) в соответствии с ASTM D2272 [14]. Время RWOT для холостой пробы, содержащей только полиол, составило 6.75 мин. При концентрации *Bz-3-tBz*, равной 1000 ppm, время RWOT улучшилось до 8.5 мин, которое затем увеличилось до 12.5 мин при концентрации 2000 ppm. Однако наилучший результат был получен при 3000 ppm, при котором время RWOT выросло в ~2.5 раза и составило 15.75 мин, даль-

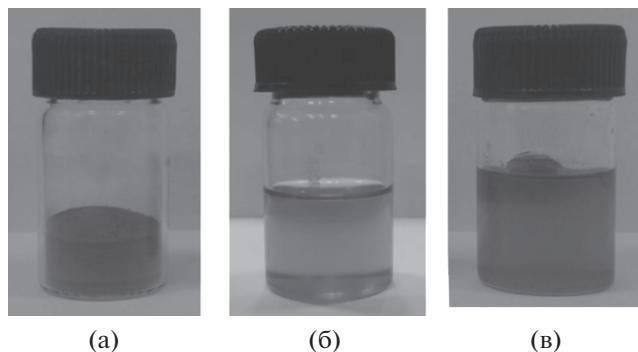


Рис. 7. (а) *Bz-3-tBz*; (б) присадка в полиольном базовом масле; (в) присадка в биодизеле.

нейшее увеличение концентрации присадки выше 3000 ppm не приводило к росту окислительной стабильности. Хорошо известно, что фенольные антиоксиданты, подобные БГА, ускоряют окисление в больших концентрациях, превышающих оптимальные значения [16–18]. Таким образом, оптимум концентрации *Bz-3-tBz* составил 3000 ppm (рис. 8). Антиокислительные свойства могут быть непосредственно связаны с наличием трех экранированных фенольных групп, связанных с бензольным кольцом через эфирные связи. Антиокислительная активность при концентрации 3000 ppm оказалась выше, чем для традиционных антиоксидантов, поскольку время RWOT для БГТ и БГА в полиоле составило 7.3 мин и 5.75 мин соответственно. Дополнительным преимуществом является повышенная растворимость присадки в полиоле за счет увеличения липофильности в результате введения вокруг бензольного ядра шести *трет*-бутильных групп, а также низкая летучесть за счет высокой молекулярной массы.

Тест Rancimat. Были приготовлены смеси синтезированной присадки *Bz-3-tBz* с биодизельным топливом, которые затем были оценены с использованием теста Rancimat в соответствии с EN14112 [15], чтобы исследовать влияние присадки на окислительную стабильность топлива. Величины концентрации *Bz-3-tBz* варьировали в диапазоне от 1000 ppm до 4000 ppm. Величина периода индукции для биодизельного топлива при 130 °C составила 0.60 ч. Добавление присадки в количестве 1000 ppm приводило к увеличению этого периода до 2.86 ч, однако наилучшая эффективность была достигнута при концентрации 2000 ppm, для которой период индукции составил 3.14 ч. При этой концентрации БГТ и БГА позволили получить периоды индукции 1.65 и 1.54 ч, соответственно.

Таким образом, в реакции этерификации хлорангидрида 1,3,5-бензолтрикарбонной кислоты с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиловым спиртом синтезирована новая фенольная антиокисли-

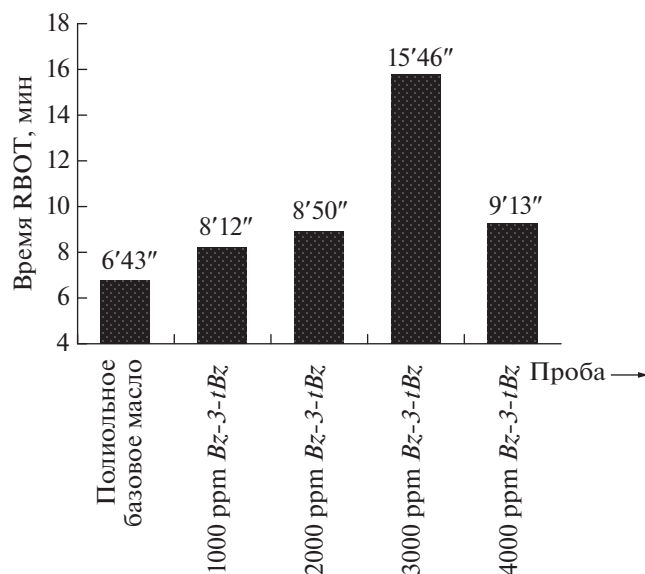


Рис. 8. Время RBOT полиольного базового масла и его смесей с *Bz-3-tBz* в различных концентрациях.

тельная присадка *Bz-3-tBz*. Соединение является перспективным с учетом того, что по сравнению с такими антиоксидантами, как БГТ (бутилгидрокситолуол) и БГА (бутилгидроксианизол), имеет более высокую молекулярную массу, что обеспечивает ее пониженную летучесть. При этом за счет введенных эфирных групп присадка имеет большую липофильность, и ее легко диспергировать в синтетическом полиэфире и дизельном топливе. Присадка имеет повышенную биodeградируемость при сохранении всех остальных характеристик. После исследования методами элементного СНН анализа, ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР, новая присадка была также испытана как антиоксидант в составе базового масла и биодизельного топлива с использованием метода вращающейся бомбы (АСТМ Д 2272) и экспресс-теста Rancimat (EN14112), соответственно. Добавление *Bz-3-tBz* в концентрации 3000 ppm к полиолу позволило увеличить время RBOT в ~2.5 раза, в то время как добавление 2000 ppm в биодизельное топливо позволило увеличить период индукции в 5.23 раза. Эф-

Результаты теста Rancimat, выполненного с биодизелем и его смесями с присадкой *Bz-3-tBz* при 130°C

Проба	Время индукции, ч
Биодизель (Ятрофа Куркас <i>Jatropha Curcas</i>)	0.60
1000 ppm <i>Bz-3-tBz</i>	2.86
2000 ppm <i>Bz-3-tBz</i>	3.14
3000 ppm <i>Bz-3-tBz</i>	2.63
4000 ppm <i>Bz-3-tBz</i>	1.42

фективность оказалась выше, чем для БГТ и БГА в сочетании с более низкой летучестью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maleville X., Faure D., Legros A., Hipeaux J.C. // *Lubr. Sci.* 1966. V. 9. P. 1.
2. Denison G.H. Jr., Condit P.C. // *Ind. Eng. Chem.* 1945. V. 37. P. 1102.
3. Rudnick L.R. // Taylor & Francis Group. Boca Raton. 2009.
4. Mobarak H.M., Mohamad E.N., Masjuki H.H. et al. // *Renew. Su st. Energ Rev.* 2014. V. 33. P. 34.
5. Fox N.J., Stachowiak G.W. // *Tribol. Int.* 2007. V. 40. P. 1035.
6. Pullen J., Saeed K. // *Renew. Sust. Energ Rev.* 2012. V. 16. P. 5924.
7. Agarwal A.K., Khurana D. // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 106. P. 447.
8. Kim D.H., Kummerow F.A. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1962. V. 39. P. 150.
9. Singh R.K., Kukrety A., Singh A.K. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1959.
10. Zhang L., Cai G., Eli W. // *Lubr. Sci.* 2013. V. 25. P. 209.
11. Bhatnagar A.K., Joshi G.C., Joshi S.C. et al. // *Indian Patent № 189476.* 2004.
12. Hill J.S. // *US Patent № 7601862.* 2009.
13. EN 14214. Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods, European Committee for Standards (CEN). Belgium. 2003.
14. ASTM D 2272-11. Standard test method for oxidation stability of steam turbine oils by rotating pressure vessel // *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International: West Conshohocken. PA. 2011.
15. EN 14112-Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standards (CEN). Belgium. 2003.
16. Litwinienko G., Kasprzycka-Guttman T., Studzinski M. // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 307. P. 97.
17. Kowalski B. // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 213. P. 135.
18. Kowalski B. // *Thermochim. Acta.* 1991. V. 184. P. 49.
19. EN 14112-Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), European Committee for Standards (CEN), Belgium (2003).
20. Litwinienko G., Kasprzycka-Guttman T., Studzinski M. *Thermochim. Acta* 307, 97 (1997).
21. Kowalski B. *Thermochim. Acta* 213. 135 (1993).
22. Kowalski B. *Thermochim. Acta* 184. 49 (1991).