

НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

№3(86)

2008

ЗМІСТ

Сировина та матеріали

Андреев П.Ю., Мамчур О.В., Потапенко Е.В.
2,6-динитробензойна кислота. Отримання каталітичним озонуванням 3

Колесник А.А., Хомета В.П.
Технопарк «Хемо-Поль» (г. Теплодар Одесской обл.). Современная форма организации производства ПАВ для товаров бытовой химии и косметики 5

→ Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І.
Якісні мастильні біоматеріали з технічних олій. Стан і перспективи переробки 9

Нові технологічні процеси

Макаров А.С., Егурнов А.И., Савицкий Д.П., Завгородний В.А., Борук С.Д.
Высококонцентрированные водоугольные суспензии. Влияние модифицирования бурого угля на реологические свойства и эксплуатационные характеристики 19

Гликин М.А., Зубцов Е.И., Гликина И.М., Тарасов В.Ю.
Газификация соленых углей в расплаве. Кинетика и технология 24

Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л.
Поверхнево-активні речовини та композиційні системи на основі рослинних олій і фосфатидів 33

Мінеральні добрива

Якушко С.І., Іванов В.П.
Органо-мінеральні добрива. Переваги та способи виробництва 38

Вакал С.В., Карпович Э.А., Золотарев А.Е., Малий Н.И.
Фосфорная кислота. Получение в полугидратном режиме из апатитового концентрата Кропивнянского месторождения 43

Гума та гумотехнічні вироби

Мурогина Л.Л., Савельева Н.В., Кимак И.Н., Поднебесный А.П., Теплицкий А.А., Мадатов А.В. Исследование углеродсодержащего наполнителя в резиновых смесях. Замена технического углерода П-803	49
Мельник Л.А., Богатыренко Е.А., Пупкова Н.Г., Поднебесный А.П. Силоксановые резины. Влияние наполнителей	54
Піднебесний А.П., Ланіна Т.Ф., Владимирська О.В., Гегедош О.Т., Пижова К.Д. Лінія безперервної вулканізації пористих ущільнювачів. Розроблення та освоєння вітчизняної енергозберігаючої технології.....	56
Маракулін О.О., Мікульонок І.О., Швед М.П. Дослідна установка на базі каскадного двоцилінного черв'ячно-дискового екструдера	58

Засновники журналу:

Міністерство промислової політики України,
Українське хімічне товариство, Союз хіміків України,
АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ»

Друкується згідно з рішенням ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ «НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР «ВНДІХІМПРОЕКТ»
Протокол № 18 від 15.05.2008

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор Голубов О.Г.
Заступники головного редактора: Миголь В.І., Мєшков В.В.

Члени редколегії:

Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Горбатко В.С., Козаков В.В.,
Кухар В.П., Лапін Є.В., Лебедев Є.В., Митронов О.П.,
Молчанов В.І., Нечаєв О.І., Новіков І.М., Новицький В.С.,
Походенко В.Д., Райков Б.С., Тменов Д.М., Турчаненко Ю.Т.,
Федоров В.І., Янковський М.А.

Науковий редактор: Оніщенко С.Є.

Оригінал-макет: Марущак О.А.
Дизайн обкладинки: Шевчук Д.М.

Адреса редакції

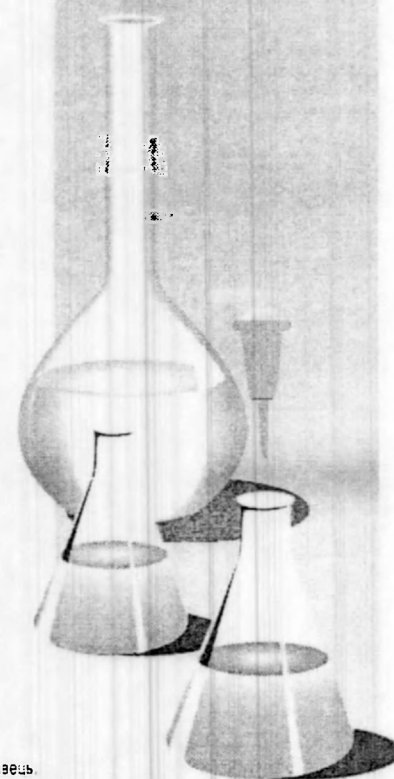
02660, Київ, вул. М. Раскової, 15
Союз хіміків України
Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua

Здано до набору 25.05.08. Підп. до друку 23.06.08.
Формат 60х84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 6,9. Зам. 0047.

Оригінал-макет та друк — видавництво «ДІА»,
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.

Реєстраційне свідоцтво серія КВ №6887

За достовірність викладеного матеріалу відповідальність несе автор. За зміст реклами відповідальність несе рекламодавець.
У разі передруку посилання на журнал «Хімічна промисловість України» є обов'язковим.
Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.



ЯКІСНІ МАСТИЛЬНІ БІОМАТЕРІАЛИ З ТЕХНІЧНИХ ОЛІЙ. СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ПЕРЕРОБКИ

В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, д.х.н., *В.І. Кириченко, к.х.н.
Національний університет харчових технологій, м. Київ;
*Хмельницький національний університет

Розглядаються концептуальні підходи до вирішення проблеми переробки технічних олій (ТО) в проміжні і цільові біопродукти галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохімічні та інші аспекти проблеми. Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО і зокрема ріпакової олії в базові біоматеріали, які характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій. Розроблено механізм трибохімічної взаємодії нових біоолів із поверхнями вузлів тертя, а також його впливу на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні залежності як олій, так і змащувальних олив. Практичне значення роботи підтверджене результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічними дослідженнями нових матеріалів.

Рассматриваются концептуальные подходы к решению проблемы переработки технических растительных масел (ТРМ) в промежуточные и целевые биопродукты отрасли смазывающих материалов. Изложены технико-экономические, материаловедческие, трибохимические и другие аспекты проблемы. Предложены модели наиболее целесообразных направлений, методов и технологий переработки ТРМ и в частности рапсового масла в базовые биоматериалы, которые характеризуются комплексностью, модульной взаимосвязанностью, вариативностью ассортимента продукции, безотходностью и т.д. Показана возможность получения качественных смазывающих композиций. Разработан механизм трибохимического взаимодействия новых биомасел с поверхностями узлов трения, а также его влияния на природу смазывающих пленок. Анализируются вязкостно-температурные зависимости как ТРМ, так и смазывающих масел. Практическое значение работы подтверждено результатами триботехнических испытаний и спектроскопическими исследованиями новых материалов.

Матеріалознавство галузі мастильних матеріалів (ММ) взагалі і особливо на рівні базових олив протягом багатьох років залишається досить консервативним. Причому, якщо воно і розвивалось, то досить повільно і, як правило, за рахунок розробки нових присадок до базових мінеральних олив та підбирання, так зва-

них, «пакетів» присадок до мастильних композицій різного призначення на основі цих досить інертних і екологічно небезпечних олив. Серед усього асортименту базових олив переважають мінеральні оливи як найбільш доступні і дешеві. Частіше — це оливи парафінового походження і помірної якості, значно ж рідше — більш якісні

і дешеві нафтові. Але з точки зору триботехнічних вимог до таких базових матеріалів сучасний стан наявного в галузі асортименту олив і присадок неможливо визнати задовільним з огляду на низку причин. З одного боку, постійно скорочується непоновлювана і екологічно небездоганна сировинна база високоякісних нафт для виробництва якісних мінеральних олив, а з іншого – всі вони характеризуються суттєвим недоліком – досить інертні, з точки зору їхньої здатності утворювати стабільні за умов тертя змащувальні плівки між контактуючими поверхнями вузлів тертя.

Технічні олії, а саме: ріпакова, соєва генетично модифікована та рицинова (касторова) як такі, що за своїми функціональними властивостями найбільш подібні до мінеральних і синтетичних олив галузі ММ, можуть слугувати основою для вирішення проблем розвитку виробництва мастильних матеріалів галузі відповідно до всезростаючих сучасних вимог.

Визначальною особливістю сучасного стану даного дослідження є те, що системних досліджень проблеми переробки технічних олій (ТО) в базові біоматеріали галузі ММ в Україні практично не проводиться [1, 2, 3, 4]. Абсолютна більшість публікацій з даної проблеми призначена переробці ріпакової і соєвої олій в біопалива, зокрема в дизельне біопаливо. Серед науково-технічних публікацій і патентної інформації практично відсутні результати досліджень, які присвячені проблемі комплексної переробки ТО в базові мастильні матеріали, присадки тощо. Отже, нами зперше поставлені питання стосовно переробки ТО в трибохімічно активні у вузлах тертя біооливи і біооливи-присадки, які добре компонуються із всією номенклатурою традиційних мінеральних і синтетичних базових олив і присадок [5, 6, 7]. В контексті прикладних питань досліджених процесів переробки ріпакової олії розроблені нові методи і способи, одержана низка базових біоолив та мастильних композицій [8, 9, 10, 11, 12].

Аналіз тенденцій розвитку хімотології і триботехніки (в т.ч. і трибохімічних її аспектів) за попередні 25 років дозволяє зробити певний прогноз подальшого удосконалення структури і системи галузі ММ і окреслити напрямки актуальних досліджень та розробок в цій галузі:

- скорочення номенклатури традиційних базових мінеральних олив як трибохімічно інертних, здебільшого помірної якості і екологічно небездоганих, за рахунок утворення під час переробки ТО нового класу базових матеріалів – біоолив і біооливи-присадок;
- визначення концептуальних засад комплексної переробки ТО в нові, екологічно

безпечні і якісні біоматеріали галузі та розробка системи методів і технологій такої переробки;

- встановлення закономірностей впливу будови нових біоолив і біооливи-присадок та хімічної активності їхніх молекул на трибохімічні процеси, зокрема на хемісорбцію та хімічну взаємодію на трибоактивованих поверхнях вузлів тертя, а відтак — і на режими змащування та триботехнічні показники;
- розробка трибологічних принципів моделювання мастильних композицій різного призначення на основі оптимального поєднання мінеральних та нових біосинтетичних матеріалів з метою забезпечення ефективної і надійної експлуатації вузлів тертя.

Робота проводилася з метою:

- довести всю значимість розширення сировинної бази виробництва нових біопродуктів галузі ММ за рахунок поновлювальної і екологічно безпечної сировини — ТО;
- розробити технологічно- і економічнообґрунтовані напрями раціональної, комплексної переробки ТО в принципово нову групу біопродуктів галузі ММ — біооливи та біооливи-присадки, які відрізняються від мінеральних олив високими хімічною і трибохімічною активностями;
- довести, що досягнення високої хімічної активності молекул таких біоматеріалів, зокрема їхньої високої поверхневої активності і полярності, може забезпечувати відповідну і необхідну трибохімічно-функціональну активність мастильних композицій на основі таких біоолив в перебігу їхньої експлуатації у вузлах тертя із забезпеченням високих триботехнічних показників.

Провідною концепцією даного дослідження є розробка системи методів і технологій комплексної хімічної модифікації триацилгліцеридної структури ТО з метою створення більш досконалих, з точки зору трибохімічних вимог, біосинтетичних олив, в молекулярних структурах яких досягається оптимальність за даного фактора «будова — функціональні властивості». Саме оптимальність цього фактора дає можливість досягти необхідної поверхневої активності біоолив в процесах ефективної хемісорбції на контактуючих поверхнях вузлів тертя з утворенням на них межових змащувальних плівок, які забезпечують трибохімічно сприятливі умови припрацьовування цих поверхонь. Крім того, активовані молекули нових біоматеріалів підвищують здатність до хімічних реакцій в енергетично активному олівному шарі межової плівки вузлів тертя, зокрема до реакцій олігомеризації, конденсації, комплексоутворення тощо. Причому, слід припускати,

що енергетично слабкіша за умов тертя хемісорбція створює передумови для формування межової змащувальної плівки досить помірної стабільності за помірно навантажених умов тертя. На протипагу хемісорбційним процесам, хімічні взаємодії в середовищі вже утвореної в період припрацювання поверхонь тертя плівки можливі лише за більш жорстких умов тертя. За таких умов утворюються стійкі до високих навантажень і температур плівки певної товщини, зокрема такі, як сервовітна, трибopolімерна тощо. Саме енергетично стійкі плівки можуть забезпечувати перехід від межового змащування до, більш ефективного і надійного в експлуатації, еластогідродинамічного режиму змащування вузлів тертя і трансмісії [13, 14].

Очевидно, що для досягнення трибохімічної активності молекул біоолів, утворюваних в процесах переробки ТО, важливо враховувати наявність в структурі вихідних олій певних хімічноактивних центрів, які характеризують різні за будовою олії. З цієї точки зору, можна умовно охарактеризувати олії за певним ступенем хімічної активності їх триацилгліцеридних (естерних) молекул, а саме:

- досить помірна хімічна активність ріпакової олії (ріполу) обумовлена наявністю в структурі її молекул, в основному, залишків (ацилів) олеїнової кислоти (НОІ, до 60%):

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{O})-$ з одним подвійним зв'язком.

- більша хімічна активність соєвої олії (соєолу) обумовлена досить високим вмістом лінолевої кислоти (НЛіп, до 57%) з двома, хоча й ізольованими, подвійними зв'язками: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{O})-\dots$ та НОІ (до 25%).
- досить висока хімічна активність рицинової (касторової) олії-рицол обумовлена високим вмістом (до 85%) в структурі молекул залишків хімічно-активної рицинолевої кислоти (НРіс): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{O})-\dots$, здатної до дегідратації (в т.ч. і в трибохімічних процесах) з перетворенням НРіс в НЛіп, частина якої (до 30%) містить спряжені подвійні зв'язки, а саму дегідратовану (ДГ-)олію («ДГ-рицол»).

Проведеними дослідженнями встановлено, що, відповідно до такої характеристики даних ТО, їх доцільно використовувати за певними раціональними і ефективними напрямками:

- ріпол — в процесах первинної переробки в біопалива та в мастильно-холодильні засоби (МХЗ) для обробки металів (рис. 1), а також в цілу низку проміжних продуктів, які далі можна переробляти в цільові продукти і матеріали за спеціальними технологіями вторинної переробки (рис. 2);

Модуль I — технологічні процеси «низькомолекулярні» переестерифікації ТО

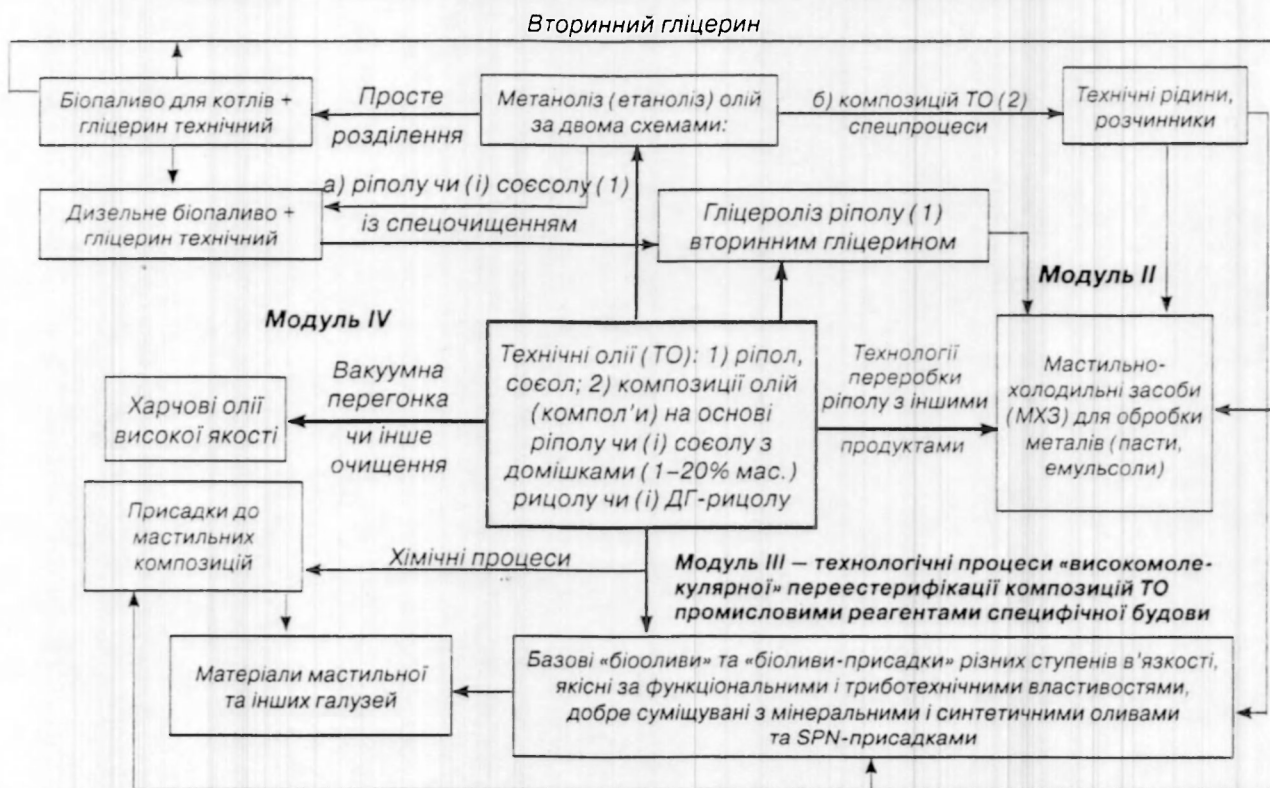
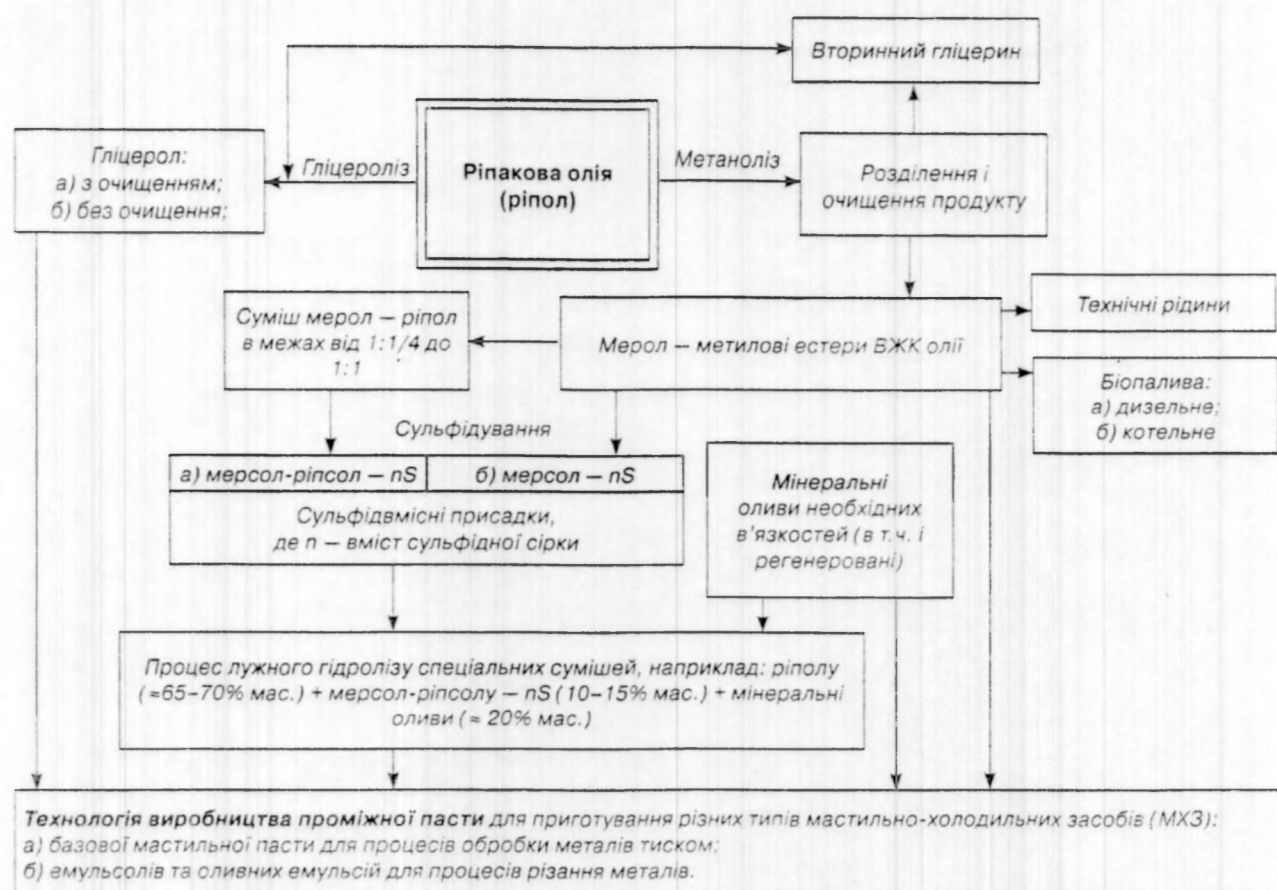


Рис. 1. Структурно-системна модель проекту комплексної переробки технічних олій (ріпакової, соєвої, рицинової) в паливно-мастильні біоматеріали



Примітки: ВЖК — вищі жирні кислоти, похідні від олій;
 мерсол — метилові естери від ВЖК ріполу;
 ріпсол — ріпол сульфидований.

гліцерол — гліцеролізований ріпол;
 мерсол — метилові естери ріполу сульфидованого

Рис. 2. Структурно-системна модель процесів переробки ріпакової олії в біо-паливо та мастильно-холодильні засоби (МХЗ) для обробки металів

- соеол, а також оптимізовані композиції соеолу з рицолом чи (і) ДГ-рицолом доцільно переробляти у високоякісні біоматеріали галузі ММ (біооливи, присадки, біооливи-присадки, технічні біорідини);
- рицол, а також ДГ-рицол вже самі по собі виявляють властивості олив з високими триботехнічними показниками і в'язкісно-температурними залежностями, і їх слід використовувати в якості хімічно-активних добавок в оптимально-установлених межах 1–20% мас. до соеолу, а іноді — і до ріполу, які, крім того, до продуктів, що беруть участь в процесах хімічної модифікації олій, трибохімічно взаємодіють в оливному середовищі між поверхнями вузлів тертя, прискорюючи утворення стійких змащувальних плівок, а отже, і підвищуючи якість мастильних композицій.

Дослідження показали, що найбільш раціональним напрямком переробки ТО є їхня комплексна переробка за схемою чотиримодульного проекту (рис. 1), яка має очевидні переваги, зокрема:

- передбачає використання всіх трьох провідних ТО за двома варіантами переробки (індивідуальні олії і їхні оптимізовані композиції (комполи) за принципом замкнутого, безвідходного циклу);
- дає можливість не лише планувати виробництво досить широкого асортименту проміжних і цільових продуктів переробки, а й постійно оновлювати і оптимізувати його;
- забезпечує мобільність і варіативність переробних технологій в широких межах зміни їхньої номенклатури та потужностей (від малої — до середньої і далі);
- поліфункціональність переробних технологій, яка спирається на простоту, доступність і однотипність впроваджених процесів, апаратів, установок тощо, а отже, потребує помірних капіталовкладень;
- дає можливість максимально наблизити до постачальників олій і споживачів продукції переробку олій в проміжні продукти і матеріали, які найчастіше повинні уособлювати єдиний комплекс, який повинен працювати

за принципом функціонування сільського млина;

- наявність практично повної взаємозв'язаності і безвідходності та екологічної безпечності всього циклу комплексної переробки олій.

Значний досвід дослідження процесів переробки ТО в паливно-мастильні біоматеріали переконливо довів доцільність вибору особливого статусу ріпакової олії (ріполу) як біосировини. Найбільш раціональними напрямками її переробки є виробництво біопалив (дизельного, котельного) та мастильно-холодильних засобів (МХЗ) для обробки металів, що відображено розробленою структурно-системною моделлю (рис. 2), яка детально характеризує методи переробки та процеси їхньої реалізації.

Важливо було розробити теоретичні засади та прикладні рекомендації стосовно хіміко-технологічної модифікації ТО та їхніх оптимізованих композицій. Розробки всебічно і системно відображають всі, передбачені в перебігу досліджень, поліфункціональні аспекти комплексної переробки олій і добре ілюструють хіміко-технологічну суттєвість широкого спектру запропонованих методів і процесів переробки з виділенням двох умовних фрагментів триа-

цилгліцеридної структури олій, а саме: гліце-риново-естерної та вуглеводневих (ацильних) залишків їхніх молекул (рис. 3).

Трибологічні дослідження олій та одержу-ваних з них біосинтетичних олив починали із вивчення важливих їхніх характеристик—в'яз-кісно-температурних залежностей, які опису-ються рівнянням Уббелюде-Вальтера [13, 14]:

$$\log \log(v+C) = K - m \log T,$$

де v — кінематична в'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}$; T — темпе-ратура, K ; C і K — сталі величини; m — коефіці-єнт нахилу прямих до осі абсцис. Такі залежно-сті прийнято представляти графічно в логариф-мічних координатах (рис. 4). Експериментальні дані, стосовно в'язкісно-температурних зале-жностей, спираються на системний і мотиво-ваний підхід до вибору об'єктів дослідження, який дає можливість аналітично порівнювати одержані результати для двох головних олій і їхніх похідних, а саме: власне самі ТО (прямі 1, 2, 3) та одна із типових композицій (пряма 4); сульфидовані до вмісту 6% мас. сульфору ріпол і соеол (прямі 5 і 5') та метилові естери цих же олій (прямі 6 і 6'), а також власне самі естери — мерол і месол (прямі 7 і 7'), гліцеролізовані со-еол та соеол-20 (прямі 8 і 8') тощо.

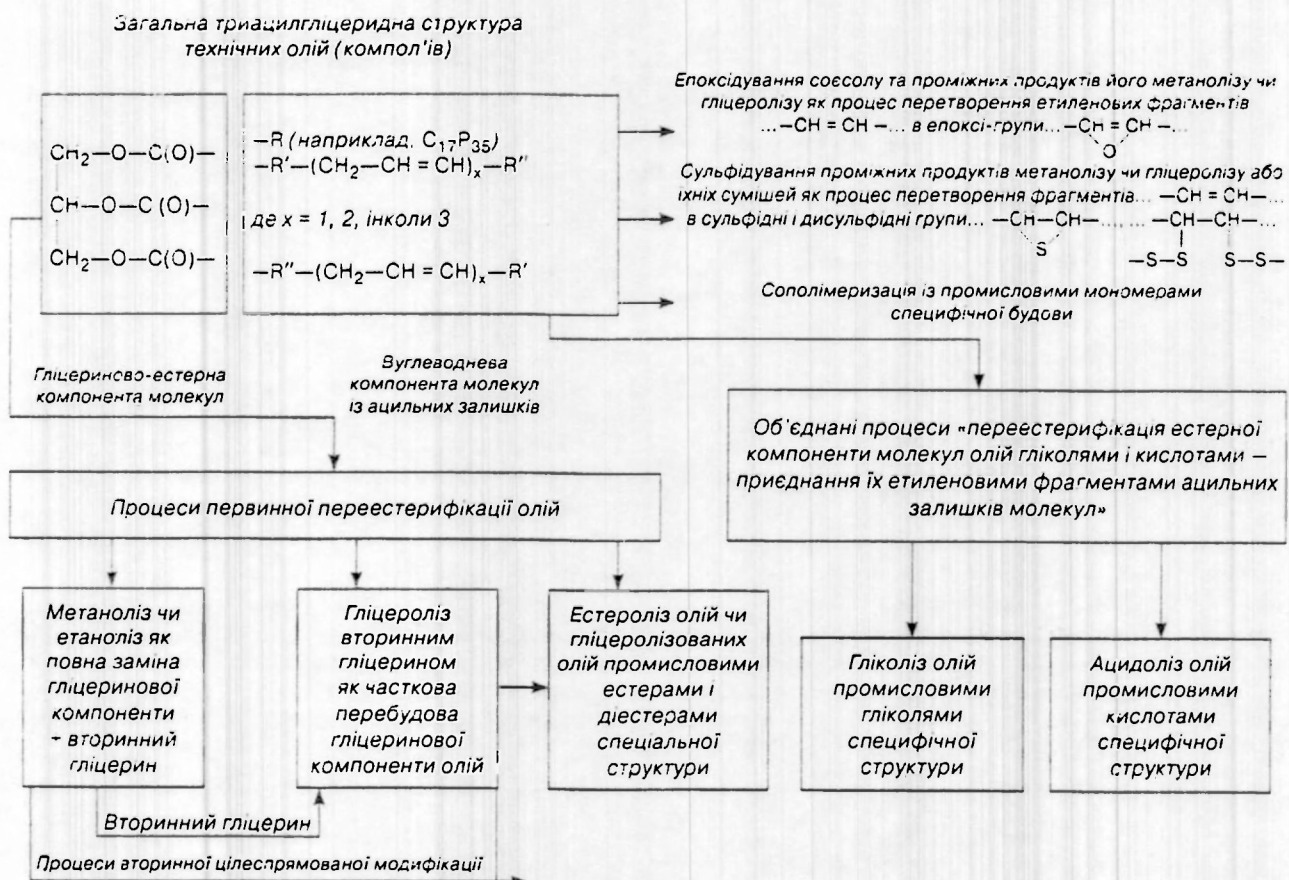


Рис. 3. Структурно-логічна схема, яка ілюструє хіміко-технологічну сутність переробки технічних олій: ріпакової — ріполу і соєвої, генетично модифікованої, — соеолу-гм, а також композицій цих олій із домішками мінімальної кількості ріцинової олії — ріцолу чи (і) дегідратованої (ДГ) цієї ж олії — ДГ-ріцолу

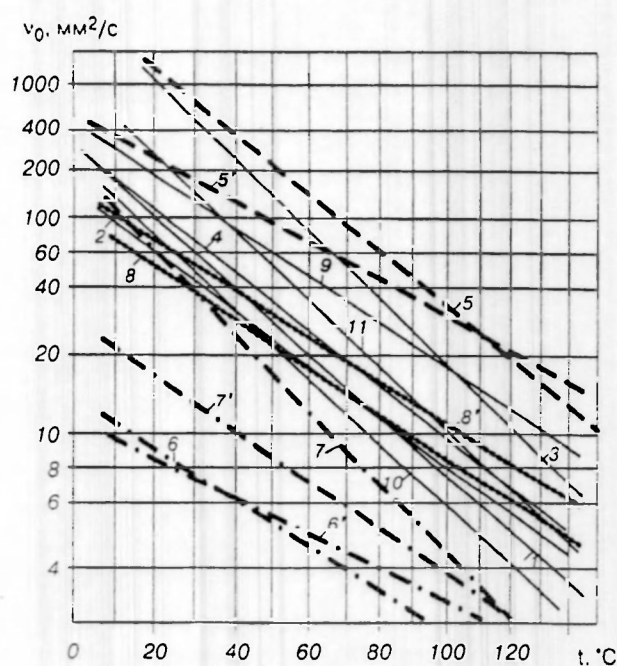


Рис. 4. В'язкісно-температурні характеристики технічних олій та олив: 1 — ріпакової (ріполу); 2 — соєвої (соєолу); 3 — рицинової (рицолу); 4 — суміші соєолу із 20% мас. рицолу — соєролу-20; сульфидованих олій: 5 — ріпсолу-6S і 5' — соєсолу-6S; метанолізованих олій: 6 — ріпакової-меролу і 6' — соєвої-месолу; сульфидованих метилових естерів (ме-): 7 — мерсолу-6S і 7' — месолу-6S; гліцеролізованих олій: 8 — соєвої-гліцесолу і 8' — гліцесоєролу-20; 9 — діетилен (ДЕ) — гліколізованого соєролу-20-ДЕ — глікосоєролу-20; традиційних базових олив без присадок: 10-І-20А (мінеральної); 11-ХС-40 (синтетичної)

Одержані результати (рис. 4) переконливо доводять, що як сама соєва олія, так і композиції олій на її основі (компол'и) і інші оливи, одержувані шляхом їхньої хімічної модифікації, характеризуються більш сприятливими в'язкісно-температурними залежностями, а саме — меншим кутом нахилу відповідних прямих до осі абсцис у порівнянні з ріпаковою і рициновою оліями та продуктами їхньої переробки, а також із традиційними оливами (прямі 10 і 11, рис. 4). Якщо до цієї визначальної особливості соєолу як сировини додати ще і можливість одержання на його основі досить широкого асортименту біоолив, біоолив-присадок і технічних біорідин різноманітних в'язкісно-температурних характеристик (від низьков'язкісних рідин до високов'язких олив), то стають очевидними мотиви вибору соєолу як провідної сировини в технологіях переробки ТО в мастильні біоматеріали.

Трибохімічні випробування олив і мастильних композицій на їхній основі проводились на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ). Визначалися такі показники протизношувальних і протизадирних властивостей:

- діаметр плям зношування (d_{3H}) кульок із сталі ШХ-15 за умов осьового навантаження 200 Н, тривалості випробувань 4 год та швидкості обертання $v=1440$ об/хв;
- критичне навантаження ($P_{кр}$), яке характеризує межу переходу від режиму нормального зношування до режиму пошкоджувальності (різке зростання d_{3H});
- навантаження зварювання ($P_{зв}$), з досягненням якого настає катастрофічне руйнування змащувальної плівки (режим заїдання).

Антифрикційні властивості олив та мастильних композицій оцінювалися температурним методом за ГОСТ 23. 221-84 на спеціальній чотирикульовій машині тертя КТ-2. Випробування полягало у ступінчатому підніманні температури від 20°C до 350°C з одночасним вимірюванням коефіцієнтів тертя (f). В якості критеріїв температурної стійкості були вибрані:

- критична температура ($T_{кр}$) як мінімальна об'ємна температура олив, за якої відбувається різке зростання коефіцієнта тертя за рахунок початку процесу фізичної десорбції молекул ПАР або молекул нових біоолив, що утворюють межову змащувальну плівку;
- температура хімічної модифікації ($T_{хм}$), за якої закінчується стрибкувата зміна коефіцієнта тертя з переходом у режим плавного ковзання як результат певних трибохімічних реакцій з утворенням стабільних плівок (сервовітної чи трибополімерної) необхідної товщини (h), як правило, в межах 0,2–0,5 нм.

Триботехнічні випробування розроблених оптимізованих композицій мінеральних олив типу І-20А, І-30А, І-40А, АУ тощо з новими біооливами з оптимальними числами гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) в межах 3,5–6,0, одержаними хімічною модифікацією суміші соєолу із 20% мас. рицолу (тобто, соєролу-20), переконливо довели, що за рахунок суміщення обох типів олій можна значно покращити як головні функціональні властивості (поверхневу активність, здатність до хімічних взаємодій, трибохімічну активність), так і більшість експлуатаційних показників, зокрема антифрикційних, протизадирних і протизношувальних (рис. 5 і 6). При цьому досягається збалансованість таких технологічних функцій, як змочувальної і мийної, — за відношенням до поверхонь та за умови оптимального значення числа ГЛБ; емульгуючої і диспергуючої — за відношенням до об'єму олівного середовища і, особливо, — пластифікуючої. Пластифікуюча функція нових біоолив, а також і композицій на їхній основі, виявляється у здатності модифікованого поверхневого шару контактуючих матеріалів до пластичної деформації зі зниженням зсувних зусиль і забезпеченням необхідних протизадирних і протизношувальних властивостей [13, 14].

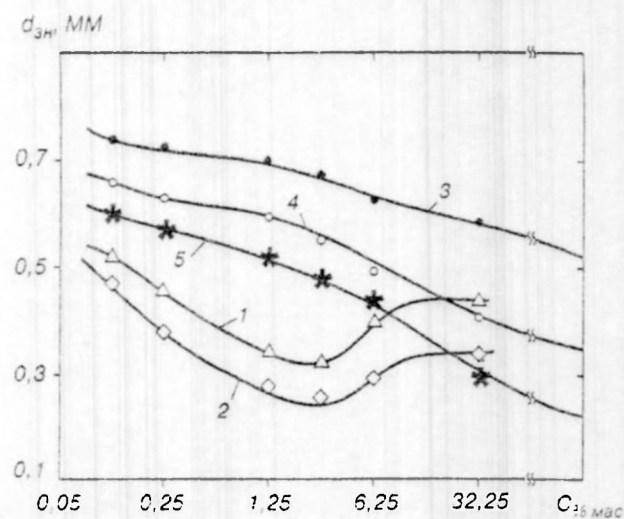


Рис. 5. Вплив природи поверхнево-активних гідроксікарбонових кислот і нових полярних олив та їхнього вмісту ($C\%_{\text{мас}}$) в мастильних композиціях на протизношувальні властивості: 1 — 12-гідроксістеаринової кислоти (HSt-12OH); 2 — рицинолевої кислоти (HRic); 3 — композиції олій (соевої із 20% мас. рицинової)–соєролу-20; 4 — гліцерилізованого соєролу-20 — гліцесоєролу-20; 5 — глікерилізованого соєролу-20 — ДЕ-глікосоєролу-20



Рис. 6. Елементний склад поверхонь тертя кульок із сталі ШХ-15 після випробувань на машині тертя в середовищі розроблених мастильних композицій з S-вмісними присадками та з добавками нових біосинтетичних олив і олив-присадок: а — композиція із І-20А + 3% мас. МБО-24; б — композиція із І-20А + 3% мас. МБО-24 + нова біоолива ДЕ-глікосоєролу-20 (1:1)

Важливо розглядати модель трибохімічних процесів на поверхнях тертя від самого початку, тобто коли реалізується зростання реакційної здатності активованих кристалів, за якої пластична деформація поверхневих шарів металів тертя призводить до послаблення хімічних зв'язків між гранями кристалів, а отже, і до зниження енергії активації (E_a) поверхні, за якої зростає ймовірність хімічних взаємодій на ній. Ймовірність хімічних реакцій (W) на таких поверхнях можна оцінювати такими виразами: $W \sim e^{-E_a/RT}$ — для неактивованої поверхні та $W \sim e^{-\dot{E}_a/RT}$ — для активованої поверхні [13, 14]. Оскільки $\dot{E}_a < E_a$, то різниця енергій активації

(ΔE) і обумовлює рівень активності поверхні за умов значних навантажень і температур в процесах припрацювання поверхонь тертя. Саме етап припрацювання супроводжується значним зростанням механічної напруженості поверхонь, а отже і різкою їхньою трибоактивацією (етап, так званого, «хемістресу»). За своєю сутністю «хемістрес» адекватний уявленню про каталітичний вплив як самого металу, так і оксид-гідроксидної плівки його поверхні на хімічні та фізико-хімічні перетворення в досить специфічному міжповерхневому оливному шарі. В цьому шарі, як досить динамічному гетерогенному середовищі, перебігають складні процеси перенесення маси і енергії за умов досить високих значень контактних тисків, сил тертя та температур. За таких екстремальних умов дефекти кристалів, а також дефекти за рахунок обробки поверхні (мікроступи шорсткостей R) зазнають значних енергетичних витрат на «полірування» поверхонь, які передаються і на трибохімічно активне оливне середовище змащувальних плівок [13, 14].

Якщо оливне середовище є хімічно активним, як у випадку створених нових біоолив-присадок, тобто, якщо оливи містять в своїй структурі хімічно активні функціональні групи, зокрема такі: $\dots(-CH_2-CH=CH-)_x\dots$, $\dots-CH(OH)-CH_2-CH=CH-\dots$, $-S-$, $-S-S-$, $-OR-$, $-OH$, $-C(O)-O-$, епоксигрупи тощо, то таке середовище зазнає каталітичного впливу атомів металу та його оксидної плівки як на активованих поверхнях тертя, так і в об'ємі змащувальної оливної плівки. Весь цей комплекс факторів впливу на оливну плівку породжує в ній трибохімічні процеси: спочатку — типу хемісорбції, а потім — і взаємодії типу полімеризації чи поліконденсації з утворенням високов'язкісних, колоїдно стабільних олігомерних продуктів, а також утворення сполук типу π -комплексів. Всі ці та інші продукти беруть участь у створенні на базі початкових межових плівок енергетично-активних сервовітних чи трибополімерних плівок, які значно покращують триботехнічні показники роботи вузлів тертя.

Досліджено вплив такого провідного в трибохімії фактора «поведінки» олив у вузлах тертя, як поверхнева активність та полярність їхніх молекулярних структур на експлуатаційні властивості [13, 14]. Причому, важливо було порівняти вплив цього фактора на процеси тертя за двома аспектами: з одного боку, — відомих поверхневоактивних сполук, зокрема, 12-гідроксістеаринової $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-(CH_2)_{10}-COOH$ та рицинолевої $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ кислот, а з іншого — нових біоолив-присадок (рис. 5). Результати дослідження показують, що гідроксікарбонові кислоти є ефективними протизно-

шувальними, але корозійноактивними присадками у вузькому інтервалі їхнього вмісту (приблизно 1–4% мас.), тоді як нові оливи, зокрема гліцесоерол-20 та ДЕ-глікосоерол-20, виявляють свою протизношувальну ефективність як базові біооливи-присадки до досить інертних мінеральних олив за умов їхнього вмісту вище 10% мас. і виконують дві важливі функції: матеріалозберігаючу та трибохімічно активізуючу (рис. 5).

З метою встановлення трибохімічного впливу поверхневої активності та полярності нових біосинтетичних олив на фізико-хімічну модифікацію контактуючих поверхонь вузлів тертя, випробування зразків-кульок із сталі ШХ-15 — проводили на машині тертя ЧКМТ в середовищі двох типів олив: а) лише із вмістом сульфідвмісної присадки МБО-24; б) того ж складу оливи, але з додаванням нової біосинтетичної оливи ДЕ-глікосоерол-20. Елементний аналіз поверхонь тертя зразків після випробувань проводили з допомогою растрового Оже-спектрофотометра РНТ-660 фірми Physical Electronics з параметрами електронного пучка: енергія — 0,1–10 кеВ, струм — 10^{-9} – 10^{-5} А, діаметр — 0,5–5 мкм. Реєстрацію Оже-спектрів проводили в однократному режимі сканування з безпосереднім виведенням інформації на комп'ютер. Встановлено, що введення до складу мастильних композицій на основі трибохімічно інертної базової оливи І-20А, яка вже містить 3% мас. відомої сульфідвмісної протизадирної присадки МБО-24 (сульфидована олефінова фракція 240–320°C), нової трибохімічно активної біооливи ДЕ-глікосоерол-20 (переестерифікована суміш соеолу і 20% мас. рицолу) значно покращує як протизношувальні, так і протизадирні їхні характеристики. Аналіз Оже-спектрів плям зношування кульок, випробування на машині тертя ЧКМТ (ГОСТ-9490) за умов навантажень вузла тертя в межах від критичного ($P_{кр}$) до навантаження зварювання ($P_{зв}$), переконливо показують (рис. 6), що поверхнева активність нових біоолив з високим вмістом зв'язаного кисню сприяє інтенсифікації трибохімічних процесів на поверхнях тертя, які ведуть до утворення стійких змашувальних плівок. Про активну хімічну взаємодію із поверхнею металу тертя свідчать такі зміни складу поверхонь кульок:

- помірне зростання вмісту карбону і феруму;
- значне зростання вмісту легуючих елементів добавок, зокрема у 2,5–3 рази сульфору та в 1,2–1,5 рази кисню (рис. 6).

Отже, розробка оптимізованих мастильних композицій з використанням традиційних мінеральних базових олив і нових біосинтетичних олив дозволить вирішити проблему розши-

рення не лише асортименту базових матеріалів галузі ММ, а й, особливо, — підвищення їхньої якості. В таких оптимізованих композиціях створюються умови для досить швидкого переведення процесу тертя від режиму межової плівки на етапі припрацювання контактуючих поверхонь вузла тертя до більш стійкої до навантажень сервовітної, а далі — до трибополімерної плівок. Тобто, трибохімічно активоване тертя сприяє прискореній зміні умов змашування: від досить несприятливого режиму, так званого, межового змашування, коли товщина плівки h наближається до нуля, а шорсткості поверхонь тертя R , що контактують між собою, — до частково гідродинамічного режиму, коли значення h і R стають співвідносними ($h \approx R$), і далі — до найбільш сприятливого режиму — пружногідродинамічного ($h \gg R$). Триботехнічна «поведінка» гідродинамічно змашеної системи визначається, в основному, двома такими особливостями:

- опір руху задається пониженим опором зсуву на межі «колоїдна за структурою і досить в'язка плівка — поверхня тертя»;
- зношування поверхонь мінімізується за умов повного розділення поверхонь вузла тертя стійкою до високих навантажень і температур сервовітною чи трибополімерною плівками.

Одержані дані підтверджують, що нові біооливи в складі композицій з базовими мінеральними оливами, крім того, сенсibilізують вплив на процес тертя традиційних чи нових присадок, зокрема S-вмісних присадок, за рахунок інтенсифікації процесів їхнього розкладання і модифікування поверхонь вузлів тертя за рахунок низки хімічних процесів, наприклад, взаємодій присадочних елементів з поверхнями, трибоолігомеризації (конденсації), комплексоутворення тощо (рис. 6). Енергетична можливість початкових процесів роботи вузлів тертя — адсорбції і хемisorбції олив (як і рідин взагалі), на металічних поверхнях визначається ступенем пониження вільної міжфазної енергії в перебігу цих процесів за рівнянням [13, 14]:

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma_c = C_\infty RT \ln(1 + C V e^{E_{адс}/RT}),$$

де γ_0 — міжфазна енергія на межі з інертною оливою; γ_c — міжфазна енергія на межі із середовищем, яке містить поверхнево активну оливу (або сполуку) в концентрації C ; V — молярний об'єм адсорбованих молекул в межовому шарі; $E_{адс}$ — теплота адсорбції (хемisorбції); C_∞ — концентрація насичення активними речовинами межового шару.

Як видно, пониження міжфазної енергії буде тим більшим, чим більшими стають молярний об'єм V , концентрація насичення C_∞ і

теплота адсорбції $E_{адс}$. Пониження міжфазної енергії в свою чергу полегшує деформованість кристалів поверхні, а отже, і їхнє руйнування в середовищі утворених активних адсорбційно-хемісорбційних плівок, які чинять вирішальний вплив на кінетику і динаміку деформацій поверхонь вузлів тертя (ефект Ребіндера) [13, 14]. Для кожної поверхнево-активної рідини (і оливи) існує оптимальна концентрація активного компоненту, поверхнева активність якого визначається певними показниками реакційної здатності молекул взагалі і поверхневої активності зокрема: високими значеннями дипольного моменту (μ) та діелектричної проникності (ϵ), оптимальним числом ГЛБ.

Відомо, що ще одним важливим трибологічним показником експлуатаційної ефективності мастильних композицій є товщина (h) стійких до значних навантажень і високих температур змащувальних плівок. В той же час, природа таких плівок та їхні характеристики тісно пов'язані з їхньою колоїдною стабільністю, яка, в свою чергу, обумовлює значення навантажувальних

та протизношувальних характеристик роботи вузлів тертя ($d_{зн}$, $P_{кр}$, $P_{зв}$). В цьому контексті об'єктами дослідження вибрані мастильні композиції на основі мінеральної оливи І-40А:

- традиційна композиція типу І-40А + 3% мас. відомої сульфідвмісної присадки АБЕС (Пр1);
- І-40А + 3% мас. нової сульфідвмісної присадки на основі соеолу-соєсол-мессол-6S (Пр2);
- І-40А + 3% мас. Пр1 + 10% мас. нової біооливи ДЕ-глікосоеерол-20;
- І-40А + 3% мас. Пр2 + 10% мас. нової біооливи ДЕ-глікосоеерол-20.

Аналіз експериментальних даних, наведених у таблиці, показує, що нова S-вмісна присадка Пр2 виявляє більшу колоїдну стійкість і кращі триботехнічні показники у порівнянні з відомою присадкою Пр1, а нові біооливи-присадки суттєво покращують експлуатаційні показники мастильних композицій, як з відомими, так і з новими протизадирними присадками.

Колоїдна стійкість і протизадирно-протизношувальні властивості мастильних композицій різного складу

Показники якості композицій	Мастильні композиції			
	І-40А+3% мас. Пр1	І-40А+3% мас. Пр2	І-40А+3% мас. Пр1 + 10% мас. біооливи	І-40А+3% мас. Пр2 + 10% мас. біооливи
Фактор стійкості, 75°C	0,72	0,83	0,87	0,90
Фактор стійкості після окиснення (160°C, 96 год), 75°C	0,48	0,54	0,75	0,82
Навантажувальні показники:				
а) до окиснення:				
критичне $P_{кр}$, Н	800	870	947	995
зварювання $P_{зв}$, Н	2230	2320	2620	2730
б) після окиснення:				
критичне $P'_{кр}$, Н	620	687	865	990
зварювання $P'_{зв}$, Н	1850	2125	2470	2580
Діаметр плями зношування $d_{зн}$ (200 Н, 4 год)				
а) до окиснення:	0,85	0,72	0,65	0,55
б) після окиснення:	0,92	0,76	0,68	0,62
Товщина змащувальної плівки h (нм·10 ⁻³) до окиснення:	0,1–0,15	0,2–0,25	0,3–0,35	0,4–0,45
Час до випадання осаду, доба	20	35	Не випадають	

Примітки: Пр1 і Пр2 — сульфідвмісні присадки (Пр1 — відома АБЕС, Пр2 — нова на основі соеолу «соєсол-мессол-6S»); біоолива ДЕ-глікосоеерол-20 — гліколізований компол «соєрицол-20»

Проведені дослідження довели важливість реалізації заданого алгоритму поставленого завдання. Запропоновані найбільш раціональні методи і технології модифікації олій дають можливість одержувати хімічно активні і добре сумішувані із мінеральними матеріалами структури біоолив і біоолив-присадок. Такі біоматеріали забезпечують високу трибохімічну їхню активність на поверхнях вузлів тертя із формуванням на них змащувальних плівок необхідної товщини і стійкості за жорстких умов тертя. Такі властивості нових біоолив дозволяють створювати на їхній основі мастильні композиції з високими триботехнічними показниками в процесах експлуатації змащених ними вузлів тертя.

Розроблені системні моделі проектів переробки ТО і, зокрема ріпакової олії, із визначенням і всебічно дослідженим переліком оптимізованих напрямків, методів і технологій раціональної їхньої переробки. Запропонована структурно-логічна схема, яка пояснює хіміко-технологічну сутність і мотиваційні аспекти вибору напрямків, методів і технологій модифікації ТО, з метою одержання поверхнево-активних біосинтетичних олив і присадок на їхній основі. Аналіз одержаних в'язкісно-температурних залежностей олій і одержаних з них олив та мастильних композицій, а також результатів триботехнічних і спектроскопічних досліджень підтверджують доцільність і раціональність одержаних результатів відповідно до програми дослідження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Поп Г.С. Мастильні матеріали із рослинних олій // Хімічна промисловість України. — 2006. — № 5. — С. 22–29.
2. Кириченко В.І. Дослідження триботехнічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової олії в контексті протизношувально-протизадирних їх властивостей // Збірник наукових праць IV Міжнародного симпозиуму «Трибофатика-ISTF-2002». — Тернопіль: Вид-во ТДТУ, 2002. — Т. 2. — С. 105–110.
3. Кириченко В.І., Кириченко Л.М. Гліцероліз рослинних олій як метод одержання нових мастильних матеріалів // Матеріали І-ї Міжнародної наук.-техн. конференції «Проблеми хімотології». — К.: НАУ, 2006. — С. 265–267.
4. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Комплексна переробка технічних олій в базові матеріали мастильної галузі // Матеріали IX Міжнародної наук.-техн. конференції «Мастильні матеріали». — Львів: НУ «Львівська політехніка», 2006. — С. 142–146.
5. Кириченко Л.М. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олій // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УГХТУ, 2003. — № 6. — С. 163–169.
6. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Триботехнічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УГХТУ, 2006. — № 5. — С. 194–200.
7. Кириченко Л.М. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії в базові матеріали паливно-мастильної галузі // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УГХТУ, 2004. — № 2. — С. 171–178.
8. Патент 59420 Україна, МПК7 C10M1/28, C10M1/18, C10M169/04. Мастильна композиція // В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський та ін. — Завл. 15.05.2000; Опубл. 15.09.2003. Бюл. № 9, 2003.
9. Патент 71073 Україна, МПК7 C10M129/56, C10M133/08, 135/00. — Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів // В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. — Завл. 16.07.2003; Опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004.
10. Патент 65753 Україна, МПК7 C10M177/00, 111/06, C07C67/00, 319/24. — Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій // В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. — Завл. 24.04.2003, Опубл. 15.18.2005. Бюл. № 8, 2005.
11. Патент 65014 Україна, МПК7 C10M115/00, C10M101/04, C10M129/08, C10M137/00. — Мастильна композиція «Глірапсол-nS-MAPN» // В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. — Завл. 24.04.2003; Опубл. 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006.
12. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Трибохімічні аспекти використання технічних олій в галузі мастильних матеріалів // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УГХТУ, 2007. — № 6. — С. 157–164.
13. Чихос Х. Системный анализ в трибонике. — М.: «Мир», 1982. — 352 с.
14. Заславский Ю.С. Трибология смазочных материалов. — М.: «Химия», 1991. 1240 с.