

НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

№5(88)

2008

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

ЗМІСТ

<i>Ковеня Т.В.</i> Аналіз роботи хімічної та нафтохімічної промисловості України в 2007 р. Основні тенденції та прогноз розвитку	3
Сировина та матеріали	
<i>Волощук А.Г., Волощук К.О., Пастушенко Є.П., Юрійчук М.В.</i> Шляхи використання базальтового туфу. Дослідження сорбційних властивостей	19
<i>Мухаровський М.Я., Глебов А.Б., Московська Н.М.</i> Міжлабораторні порівняння результатів вимірювань. Найбільш об'єктивний критерій оцінки якості роботи лабораторій	23
<i>Кузнєцов П.О., Міленіна В.В., Пахаренко О.В., Шаповал О.В., Пахаренко В.О., Тимченко В.І., Філонов А.П.</i> Термоеластопласти на основі поліпропілену. Наповнення модифікованими дисперсними відходами гуми	28
Нові технологічні процеси	
<i>Астрелін І.М., Мараховська О.Ю., Павленко О.В., Круглова Н.О., Кримець Г.В.</i> Кислі шлами виробництва титану (IV) діоксиду. Склад та шляхи перероблення	33
<i>Жуковська Н.В., Піднебесний А.П., Васьковський А.В., Максимюк І.В.</i> Фторопласт-4. Наповнювач кремнійорганічних гум	38
<i>Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І.</i> Біосинтетичні мастильні матеріали з визначеними властивостями. Переробка соєвої олії	40 ✓
<i>Кириченко В.І., Грищенко В.І., Осокіна В.К., Рискюк Б.Д., Новіков І.М., Голубов О.Г.</i> Некриогенні технології виробництва. 1. Розділення повітря у виробництві азоту на місці споживання	50
<i>Силантьєв С.О.</i> Нанотехнології — найпродуктивніші інновації сучасного та майбутнього економічного розвитку	59

Засновники журналу:

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

Друкується згідно з рішенням ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ «НАУКОВО-ТЕХНІЧ-
НИЙ ЦЕНТР «ВНДІХІМПРОЕКТ»
Протокол № 20 від 22.09.2008

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор **Голубов О.Г.**

Заступники головного редактора: Миголь В.І., Мешков В.В.

Члени редколегії:

*Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Горбатко В.С., Козаков В.В.,
Кухар В.П., Лапін Є.В., Лебедєв 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 05.10.08. Підп. до друку 28.10.08.

Формат 60×84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.

Ум. друк. арк. 8,07. Зам. 0049.

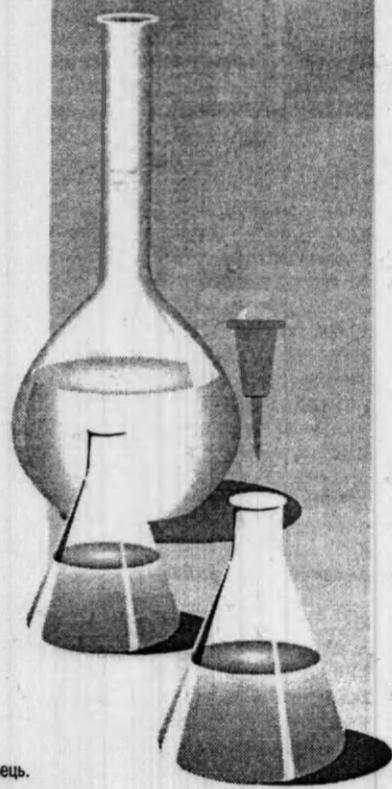
Оригінал-макет та друк — видавництво «ДІА»,
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.

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» в обов'язковим.

Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.



УДК 621.891.22:621.892.099.6; 678.019

БІОСИНТЕТИЧНІ МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ З ВИЗНАЧЕНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ. ПЕРЕРобКА СОЄВОЇ ОЛІЇ

*В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, д.х.н., * В.І. Кириченко, к.х.н.*

Національний університет харчових технологій, м. Київ,

* Хмельницький національний університет

Розглянуті теоретичні і прикладні аспекти проблеми комплексної переробки соєвої олії як базової та оптимізованих композицій олій на її основі на біосинтетичні мастильні матеріали. Розроблені системні моделі, які відображають сутність, стан і перспективи вирішення проблеми, зокрема: стратегію та комплекс запропонованих і перевічених практикою, взаємозв'язаних методів і технологій модифікації олій. Відповідно до алгоритму переробних процесів запропоновано метод одержання нових біосинтетичних, трибохімічно активних олій та поліфункціональних олів-присадок, які добре суміщуються з мінеральними матеріалами.

Доведено, що нові біоматеріали у відповідності з визначеними функціональними властивостями є якісною альтернативою традиційним матеріалам. Даніми триботехнічних випробувань нових олій та мастильних композицій на їхній основі підтверджено експлуатаційну ефективність їх, а отже, і перспективність.

Рассмотрены теоретические и прикладные аспекты проблемы комплексной переработки соевого масла как базового, а также оптимизированных композиций масел на его основе на биосинтетические смазывающие материалы. Разработаны системные модели, которые отображают сущность, состояние и перспективы решения проблемы, в частности: стратегию, комплекс предложенных и проверенных практикой, взаимосвязанных методов и технологий модификации масел. В соответствии с алгоритмом процессов переработки предложен метод получения новых биосинтетических, трибохимически активных масел и полифункциональных масел-присадок, которые хорошо совмещаются с минеральными материалами.

Доказано, что новые биоматериалы в соответствии с установленными функциональными свойствами являются качественной альтернативой традиционным материалам. Данными триботехнических испытаний новых масел и смазывающих композиций на их основе подтверждена эксплуатационная эффективность их, а значит, и перспективность.

У галузі мастильних матеріалів актуальною проблемою сьогодення є стимулювання інноваційного розвитку матеріалознавства галузі, яке до сих пір залишається консервативним, таким, що традиційно спирається на два типи ресурсно обмежених і екологічно небезпечних проміжних продуктів. З одного боку, використовуються досить інертні, мінерального походження базові оливи, трибохімічну активність яких необхідно штучно підсилювати шляхом розробки спеціальних композицій. З іншого, — використовується значний за призначенням асортимент допоміжних до базових олів компонентів, так званих, присадок, зокрема антифрикційних, протизношувальних, протизадирних, емульгаторних, антикорозійних, загущувальних тощо, які є, як правило, екологічно небезпечними для людини і навколишнього середовища [1, 2, 7, 8, 16, 17].

Отже, нагальною є необхідність пошуку таких альтернативних базових продуктів, які дозволили б вирішувати дану проблему комплексно, з урахуванням її поліаспектності:

- забезпечення необхідного рівня ресурсозбереження за рахунок впровадження доступної вітчизняної сировини біологічного походження (наприклад олій);
- досягнення більшої (якщо не повної) екологічної безпеки людини і навколишнього

середовища як на стадії виробництва матеріалів, так і на стадії їхньої експлуатації;

- розробка нових трибохімічно активних базових олів та олів-присадок, добре суміщуваних із традиційними мінеральними і синтетичними оливами, які дозволили б скоротити до мінімуму асортимент і вміст присадок у мастильних композиціях;
- розробка якісних мастильних композицій, які поєднували б у собі кращі функціональні властивості мінеральних, біологічних і синтетичних олів та задовольняли б сучасним жорстким вимогам триботехніки.

Досить обмеженим є на сьогодні інформаційне середовище (і, в першу чергу, вітчизняне), присвячене дослідженню вельми актуальної і поліаспектної проблеми переробки технічних олій на мастильні біоматеріали [1, 2, 8–10]. Стосовно ж інформації про стан і перспективи використання соєвої олії в процесах переробки її на біоматеріали паливно-мастильної галузі, то вона відображає, в основному, нинішній стан виробництва на її основі біопалива. В Україні ж навколо цієї проблеми склалась своєрідна техніко-економічна ситуація, коли дві найбільш поширені технічні олії: ріпакова — ріпол і соєва, генетично модифікована, — соєол-гм розглядаються лише як сировина для переробки їх в

біопаливо. В країні, яка виробляє і експортує значну кількість цих олій, практично не звертається уваги ще на один бік проблеми — технічні олії як альтернативна сировина для виробництва якісних і екологічно більш безпечних (у порівнянні з мінеральними) базових мастильних біоматеріалів нового покоління [7, 8, 12, 13], які задовольняли б сучасним вимогам і в яких є значна потреба.

Проте, системних і всебічних досліджень багатьох аспектів цієї проблеми в Україні не проводиться. Зокрема, не розроблені концептуальні та системні підходи до пошуку раціональних напрямків і методів переробки олій на базові мастильні біоматеріали, які спирались би на диференційоване вивчення специфіки будови та властивостей ріполу і соєолу-гм, а отже, і напрямків їхнього використання в переробних галузях. Лише нами зроблена спроба закласти основи системного підходу до комплексної переробки цих олій з урахуванням відмінностей між їхньою будовою, хімічними і функціональними властивостями, а отже, і специфіки їхнього використання в переробних процесах [13, 14, 16, 17].

Невирішеними питаннями даної проблеми є [2, 13, 14, 17]:

- відсутність диференціальної оцінки особливостей будови, функціональних властивостей і техніко-економічного значення кожної із трьох технічних олій (ріполу, соєолу-гм та рицинової — рицолу), а отже, і невизначеність напрямків їхнього найбільш доцільного використання як сировини;
 - невивченість специфіки комплексної переробки соєолу-гм, зокрема можливості використання композицій цієї олії з рицолом (досягнення оптимальності таких композицій);
 - відсутність стратегічного напрямку, методів і технологій переробки соєолу-гм, а отже, і невизначеність номенклатури біопродуктів, які можна одержувати в переробних процесах;
 - недослідженість комплексного впливу низки факторів хімічної та трибохімічної активності нових біоматеріалів на експлуатаційні показники, на які слід орієнтуватись при розробці методів їхнього одержання;
 - невивченість впливу такого важливого якісного фактора олів, як вміст в їх молекулах хімічно зв'язаного кисню та рівня поверхневої активності на ефективність функціональної поведінки головних елементів присадок (S, P, V), а отже, і на триботехнічні показники олів і композицій на їхній основі.
- Робота проведена з метою показати техніко-економічну доцільність комплексної переробки соєолу-гм і, особливо, його композицій із рицолом (так званих соєрицолів-п) як основної сировини в процесах їх хімічної моди-

фікації на якісні біооливи та біооливи-присадки широкого асортименту із визначеними властивостями. Довести, що нові біоматеріали характеризуються якісними функціональними показниками (зокрема в'язкісно-температурними залежностями), добре суміщуються із традиційними олівами і присадками, а отже, і покладуть початок створенню базових матеріалів нового покоління.

Переконливо доведено [2, 8, 12, 16, 17], що хоча технічні олії (ТО) і є потенційною сировиною для виробництва базових для галузі мастильних матеріалів олів і присадок, але все ж таки їхні молекулярні структури поряд із низкою більш якісних у порівнянні з мінеральними олівами функціональних властивостей, мають і певні суттєві недоліки, обумовлені недосконалістю їхньої структури. В цілому слід наголосити на комплексі причин, які обумовлюють необхідність пошуку методів і технологій хімічної модифікації структури ТО як засобів її удосконалення з досягненням наперед визначених властивостей одержуваних при цьому нових біоматеріалів.

Досвід, здобутий в перебігу дослідження напрямків і методів переробки трьох технічних олій: ріпакової, соєвої і рицинової [12, 13, 14, 16, 17] на паливно-мастильні матеріали з урахуванням диференційованого підходу до специфічних особливостей будови і властивостей кожної з них, дозволив розробити системний підхід до вирішення даної проблеми. Практика показала, що ріпол як найпоширенішу і найдешевшу олію, яка, виходячи з її будови і властивостей, характеризується помірними хімічною і трибохімічною активностями, рекомендовано переробляти, в основному, на біопалива, технічні рідини та мастильно-холодильні засоби для обробки металів.

Тоді як соєол-гм за всіма хімічними і трибохімічними ознаками найбільш підходить як сировина для переробки на базові для мастильної галузі оливи та оливи-присадки. Саме цей напрямок набуває особливого практичного значення з урахуванням можливості комбінування соєолу-гм із невеликими домішками (в межах 5–20% мас.) такої трибохімічно і триботехнічно якіснішої олії, як рицол. Композиції цих двох олій пропонуємо називати соєрицолом-п (де п — вміст рицолу в композиціях). У таких композиціях особливого значення набуває комплексний вплив цілої низки позитивних факторів на їхні якісні функціональні характеристики, зокрема:

- висока в'язкість рицолу взагалі та його якісні в'язкісно-температурні характеристики, що дозволяє йому бути своєрідним регулятором як в'язкості, так і в'язкісно-температурних залежностей комполів;

- високий вміст в молекулярних структурах як соєолу-гм, так і рицолу ацильних залишків специфічної структури (рис. 1), які здатні виявляти необхідну хімічну і трибохімічну активність;
- досить високий вміст у молекулах олій хімічно зв'язаного кисню (в першу чергу, естерного), який функціонально забезпечує поверхневу активність та антифрикційні властивості належного рівня.

Доцільність і технологічна ефективність використання олій в галузі мастильних матеріалів

оцінюється низкою досить стандартизованих функціональних характеристик. У цьому контексті визначені такі характеристики як для вихідних олій, так і для композицій — соєрицолів-п із мінімальним і максимальним вмістом рицолу, а також композицій оливи І-20А із соєрицоломи (табл. 1). Аналіз даних табл. 1 показує, що саме соєрицолі характеризуються оптимізованими показниками за рахунок поєднання в них кращих властивостей кожної із олій, і тому вони позитивно впливають на функціональні властивості мастильних композицій.

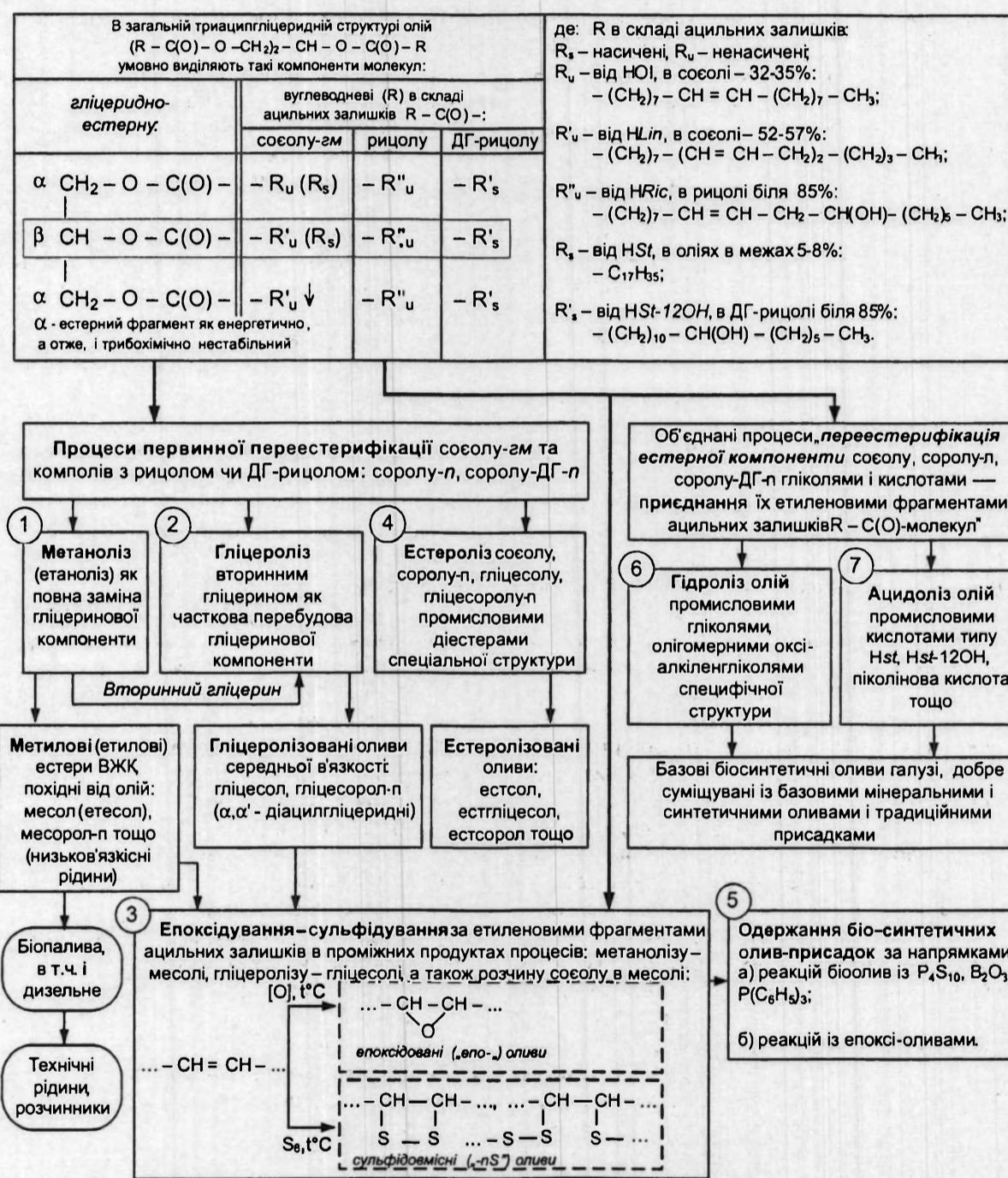


Рис. 1. Структурно-системний підхід до розробки методів комплексної переробки соєвої генетично модифікованої олії (соєолу-гм) та оптимізованих композицій соєолу із рициновою (рицолом) чи (і) дегідрогенізованим рицолом (ДГ-рицолом) на якісні паливно-мастильні біоматеріали

Таблиця 1

**Функціональні характеристики оливи I-20A, олій і їхніх композицій,
а також мастильних композицій**

Назва продукту	Густина олій і олив ρ_{20}^0 , кг/м ³ (не >)	Кінематична в'язкість за 100°C ν_{100}^0 , мм ² /с (в межах)	Індекс в'язкості, ІВ (не <)	Кислотне число, КЧ мг КОН/г ІВ (не >)	Температура, °С	
					спалаху, $t_{сп}$ (не >)	застигання $t_{заст}$ (в межах)
I-20A	890	7,5–8,0	85	0007	200	–12÷(–15)
Соєол-гм	928	7–9	166	0,15	318	–8÷(–18)
Рицол	974	19–20	91	1,1	296	–10÷(–18)
Соєрицол–5	922	10–11	110	0,25	275	–9÷(–16)
Соєрицол–20	940	15–17	126	0,8	300	–10÷(–17)
I-20A + соєрицол–20 (1:1)	910	10–12	112	0,37	255	–11÷(–16)
I-20A + соєрицол–5 (1:1)	902	9–10	102	0,12	227	–10÷(–15)

Саме хімічна і трибохімічна активність молекул олій, їхня висока полярність та поверхнева активність є виключно важливими факторами, на які слід орієнтуватися і яких слід досягати під час розробки нових біоматеріалів для різних галузей [9, 10, 11, 12, 15]. В цьому контексті запропоновано системний підхід до дослідження цієї проблеми, який спирається на певні інноваційні положення:

- перероблення композиції двох олій, тобто, так звані, «соєрицол-л»;
- перероблення найдоцільніше починати із двох первинних процесів: метанолізу і гліцеролізу (рис. 1, 2);
- комбінування обох процесів первинної переробки породжує комплексний підхід до перероблення олій, оскільки дає можливість одержувати на початку поряд із цілою низкою нових проміжних продуктів ще й дизельне пальне.

При цьому первинні процеси перероблення олій забезпечують проміжними продуктами визначених властивостей всі технологічні процеси їхньої подальшої переробки в біоматеріали. Зокрема гліцероліз олій [11, 12, 17] дозволяє підвищувати полярність, гідрофільність, а отже, і поверхневу активність одержуваних проміжних олій — гліцесолу та гліцесоролів-л. Посилення хімічної, а отже, і трибохімічної активностей нових біоолів обумовлене появою в їхніх молекулах вільних ОН-груп:

- в β -положенні гліцеридів ...-(α)CH₂-(β)CH(OH)-CH₂(α')-...;
- в певній частині (α)-(α')-ацильних залишків, похідних від рицинолевої кислоти C₆H₁₃-CH(OH)-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-C(O)-O-CH₂(α)-CH(OH)-... (рис. 1).

Тоді як метаноліз олій [8, 11, 17] дозволяє одержувати метилові естери ВЖК як низьков'язкі рідини, в т.ч. і біопалива. Естер,

похідний, в основному, від лінолевої кислоти — метиллінолеат, в складі месолу є важливим напівпродуктом для процесів епоксидування і сульфидування (за місцем етиленових фрагментів) з одержанням трибохімічно активних біоолів-присадок, зокрема епомесолу, з його високим вмістом епоксидного, реакційноздатного оксигену та месолу-лS — протизадирної присадки до мастильних композицій (рис. 2).

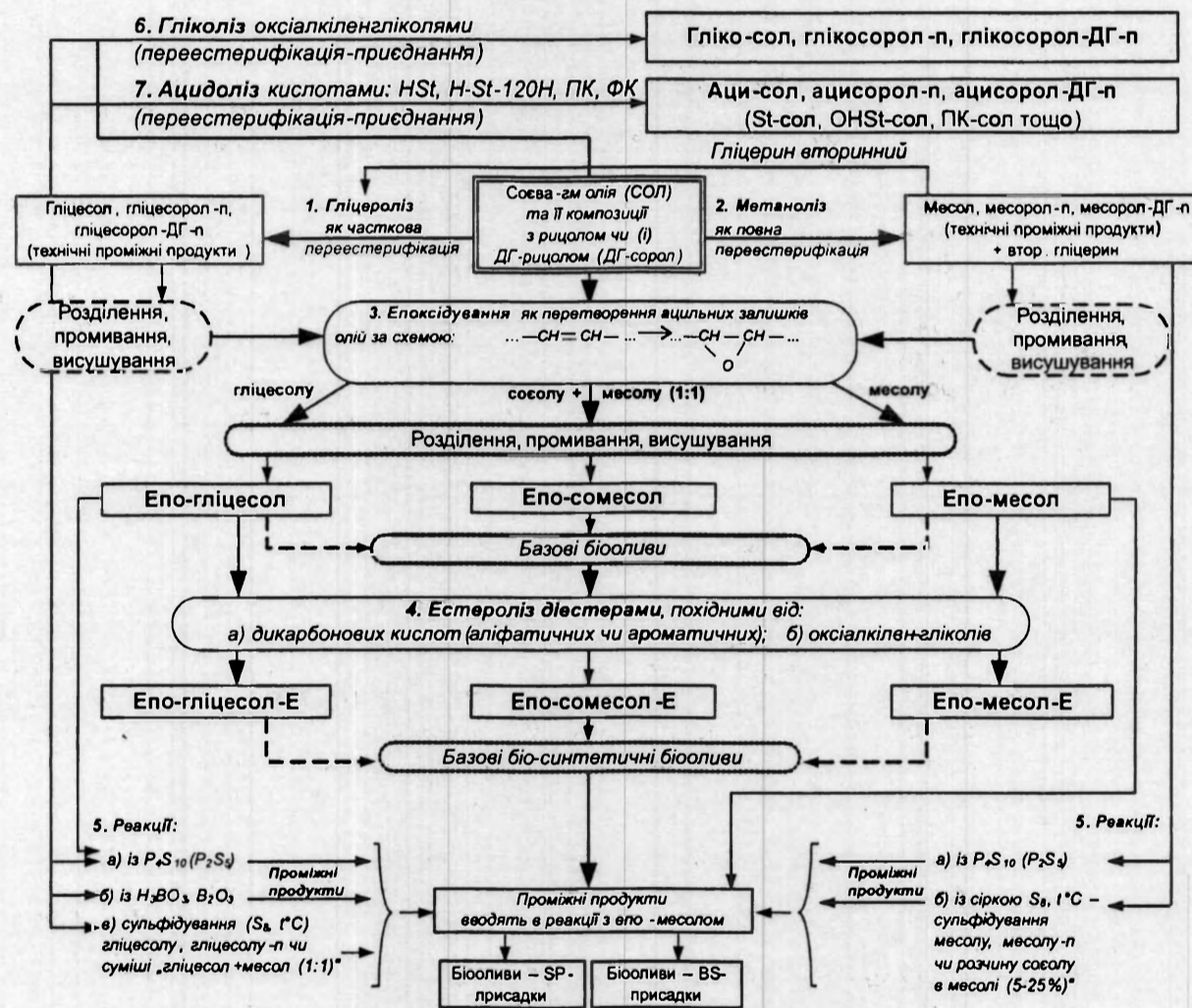
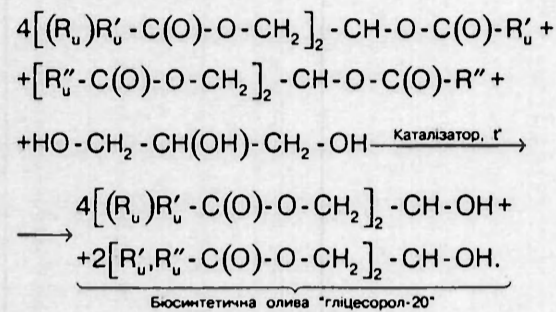
Відомо [4, 6, 15], що вирішальними факторами забезпечення належної трибохімічної активності олій (на поверхнях вузлів тертя) є процеси адсорбції, хемісорбції та трибохімічних взаємодій, таких, наприклад, як трибополімеризація, трибоконденсація, комплексоутворення тощо. Саме тому за умови трибохімічної пасивності мінеральних олій як змащувального середовища виникає необхідність підвищення його трибоактивності як мінімум за двома напрямками. Один із цих напрямків є традиційним і досить консервативним [4, 6, 7, 15], оскільки базується на експериментальному підбиранні та додаванні до базових олій найбільш вдалим за функціональними властивостями компонентів-присадок або цілого пакету присадок, які містять хімічно активні по відношенню до енергетично активованих контактуючих поверхонь металів елементів у складі спеціальних (і, як правило, досить дорогих) хімічних сполук — як протизношувально-протизадирних і антикорозійних SP-, SPN-, BNP-, BSP-присадок, так і багатьох інших.

В якості альтернативного пропонується новий, інноваційний напрямок одержання біосинтетичних за своєю структурою та поліфункціональних за призначенням олій-присадок, який повинен спиратися на процеси хімічної модифікації композицій соєолу-гм і рицолу. В контексті дослідження цього напрямку розроблено базовий метод хімічної модифікації

соєолу-гм — гліцероліз композицій із домішками рицолу в межах 5–20% мас., який дозволяє одержувати проміжні біооливи, умовно названі «гліцесорол-п» (де p — вміст рицолу у %).

Одержання гліцесоролу-20 гліцеролізом олійної композиції. До суміші 80 г соєолу-гм і 20 г рицолу додається 7,0–9,0 г гліцерину, в якому заздалегідь розчинено 0,7–0,8 г КОН (чда). Утворена гетерогенна реакційна маса нагрівається за умови інтенсивного перемішування: одну годину — за 60–65°C, а потім поступово підвищується температура до 110–115°C протягом трьох годин. Далі гетерогенна маса розділяється на дві фракції: малий за об'ємом нижній водорозчинний шар, який можна використовувати як побічний продукт для виробництва мастильно-охолоджувальних

засобів для обробки металів. Верхній олійний шар двічі промивають водою (300 мл, 25–30°C), збирають олійний шар і сушать одним із відомих способів. Одержують 90–95 г біооливи — α, α' -діацил- β -гідроксигліцеридів суміші ВЖК, похідних від соєолу і рицолу (рис. 1). Цей процес можна відобразити такою узагальненою умовною схемою:



Примітки

1. Префікси в назвах продуктів: «гліце-» – від «гліцеролізована» олія; «ме-» – метилові естери «вищих жирних кислот»; «епо-» – від «епоксидована» олія; «гліко-» – від «гліколізований» продукт; «аци-» – від «ацидолізований» продукт.
2. Суфікси в назвах продуктів: «...-сол» – від назви «соєол-гм»; «...-Е» – індекс естеролізованих олій.
3. Аббревіатури: H-St та H-St-120H – відповідно стеаринова, 12-гідроксі-стеаринова кислоти; ПК та ФК – відповідно піколінова та фталева кислоти; SP, BS – відповідно, сульфідно-фосфорні та бор-сульфідні компоненти присадок.

Рис. 2. Структурно-системна модель хіміко-технологічних методів переробки соєолу-гм та композицій олій на її основі на біосинтетичні продукти галузі мастильних матеріалів

Досліджено вплив нової базової біооливи гліцесорол-20 на змащувальні властивості мастильних композицій на основі мінеральної оливи АУ з SP-присадкою ДФ-11 залежно від вмісту біооливи в композиціях (табл. 2). Визначено діаметри плям зношування (d_{zn}), товщину змащувальної плівки ($h_{пл}$) та вміст елементів на поверхні плям шарів із сталі ШХ15 після випробувань на машині тертя за даними

Оже-спектрів, одержаних за допомогою растрового Оже-спектрофотометра РНТ-660 фірми Physical Electronics. Одержані дані стосовно закономірностей зміни вмісту елементів (вміст S, P, Zn і O — зростає, а вміст Fe і C — зменшується), показують, що ця олива в концентраціях 20–30% мас. покращує протизношувальні і антифрикційні властивості мастильних композицій (табл. 2).

Таблиця 2

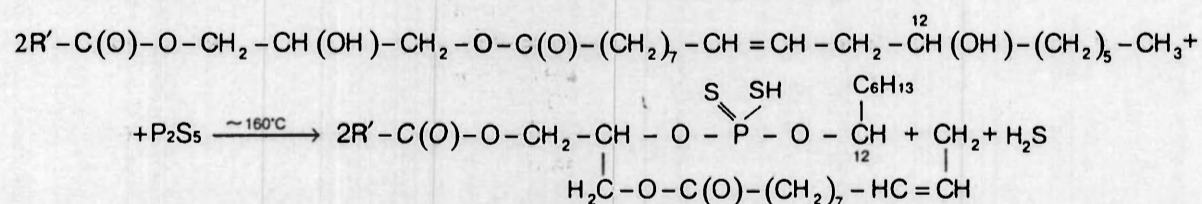
Вплив біосинтетичної оливи гліцесоролу-20 на протизношувальні властивості оливи АУ з присадкою ДФ-11

Концентрація гліцесоролу-20, %	Діаметр плями зношування, d'_{zn} , мм		$h_{пл}^*$ (400 Н, 1 год), $nm \cdot 10^{-4}$	Вміст хімічних елементів на поверхні (до 0,5 нм) плям зношування шарів, %					
	200 Н, 1 год	400 Н, 1 год		S	P	Zn	Fe	O	C
0	0,50	0,60	1,0	10	8	5	47	15	15
10	0,45	0,50	4,0	15	15	30	10	18	12
20	0,35	0,40	4,0	15	22	20	17	18	8
30	0,25	0,35	3,0	10	15	15	20	32	8
50	0,37	0,42	2,5	10	15	15	20	32	8

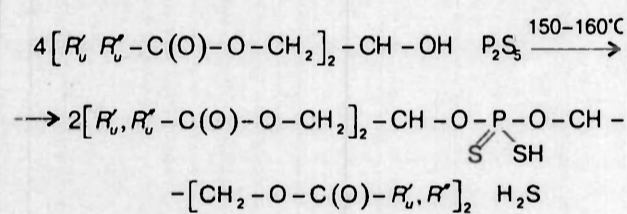
Примітка: * $h_{пл}$ — товщина змащувальної плівки між контактуючими поверхнями вузла тертя.

Далі пропонується здійснювати процес перетворення гліцесоролу-20 в неповні естери β -гідрокси- α, α' -діацилгліцеридів оливи і дитіофосфатної кислоти [3, С. 188–196; 4, С. 101–126], який базується на взаємодії цієї оливи із пентасульфідом фосфору (P_2S_5). В 100 г гліцесоролу-20 розчиняють 3 г високодисперсного порошку P_2S_5 при перемішуванні з одночасним нагріванням маси до 105–110°C протягом однієї години, а потім ще півтори години за 145–150°C. Розчинений P_2S_5 взаємодіє із двома типами спиртових гідроксилів у структурі гліцесоролу-20 з одержанням прозорої, світложовтого кольору оливи SP-присадки, яка містить необхідну і достатню концентрацію трибохімічно активних елементів: 0,32–0,35% фосфору (V), 0,97–1,0% сульфору (II) та 15–16% кисню (II).

З одного боку, реакція здійснюється зі вторинним гідроксидом (OH) в структурі β -гідрокси- α, α' -діацилгліцеридів модифікованого соеолу-гм за схемою:



Такі дизаміщені естери фосфатної кислоти вдало поєднують у собі відносну простоту їхнього одержання і різнобічну реакційну здатність, яка визначається як чітко вираженою нуклеофільністю аніонів кислоти [3, 4], так і високим вмістом полярних функціональних груп



При цьому утворюються двозаміщені (тобто неповні) естери дитіофосфатної кислоти $(HO)_2-P(S)SH$ і β -гідрокси- α, α' -діацилгліцеридів олиї, формула яких є надзвичайно громіздкою у користуванні. Якщо ж кожен із гліцеридних фрагментів $[R'_v R'_u-C(O)-O-CH_2]_2-CH-$ позначити символом «Гл-», то такі діестери можна представити і значно простішою формулою: $(Гл-O)_2-P(S)SH$.

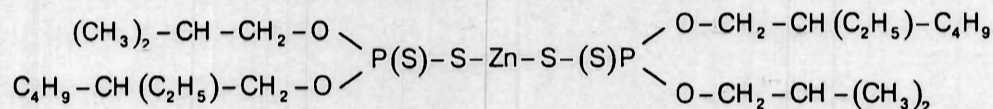
З іншого боку — P_2S_5 може взаємодіяти також із спиртовими гідроксилами ацильних залишків $R''-C(O)-$ (рис. 1), похідних від рицинолевої кислоти:

($-C(O)-$, $-O-$) і, в першу чергу, гідроксильних ($-OH$). Вони є формальними аналогами найбільш відомих у галузі фосфорорганічних сполук взагалі та органічних похідних дитіофосфатної кислоти зокрема. Найважливішими похідними цієї кислоти є діалкіл (аріл)-дитіофосфати —

проміжні продукти виробництва відомих в галузі *SP*-присадок, які одержують шляхом взаємодії спиртів із P_2S_5 за відомою схемою [3, С. 188–196; 4, С. 101–126].

Кислі дитіофосфати з причини своєї корозійної активності за відношенням до металів можуть бути використаними в якості досить важливих протизношувальних (а в більшості випадків і поліфункціональних) *SP*-присадок до базових олив лише за умови трансформування їх в нейтральні похідні цієї кислоти — повні естери, а також металічні і амініні солі [3, С. 188–196; 4, С. 101–126]. Встановлено також [4, С. 101–126; 15], що такі повні естери в складі мастильних композицій виконують також і інші функції, наприклад інгібіторів корозії, та антиокиснювачів за умови їхнього вмісту в оливах у межах $0,2 \div 0,8\%$ мас.

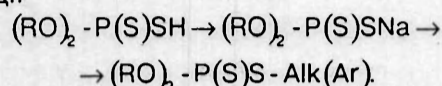
Отже, в хімітехнології *SP*-присадок до базових олив важливим завданням є пошук методів перетворення неповних естерів дитіофосфатних кислот у нейтральні сполуки, які задовольняли б всім вимогам до якості су-



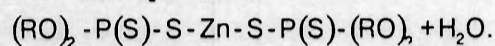
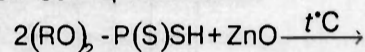
Серед імпортованих присадок найбільш поширеними також є цинку (інколи — барію) *O,O*-діалкілдитіофосфати із радикалами різної довжини, зокрема слід відмітити *SP*-присадку фірми «Лубризол» — лубризол-1360 [4, С. 101–126; 15].

Пошук нового, інноваційного методу «нейтралізації» кислотних естерів дитіофосфатної кислоти спирався на добре досліджену здатність цих сполук вступати в реакції приєднання до сполук із активованими етиленовими зв'язками чи (і) епоксидними групами за рахунок досить реакційноздатного атому гідрогену тіольної (SH) групи [3, 4]. Виходячи із характерної для діестерів дитіофосфатної кислоти здатності до реакцій приєднання типових, відомої структури сполук, запропоновано використовувати нові доступні, аналогічні за структурою сполуки, похідні соеолу-гм, зокрема епоксидовані метилові естери соеолу-гм (епо-месол, рис. 2), які одержують за схемами в два етапи. Спочатку методом низькомолекулярної переестерифікації — метанолізом соеол-гм (в'язкість $\nu_{20^\circ\text{C}} = 50 - 70$ мм²/с і густиною $d_{20^\circ\text{C}} = 0,925$ г/см³) перетворюють в суміш метилових естерів ВЖК, похідних від олії, які

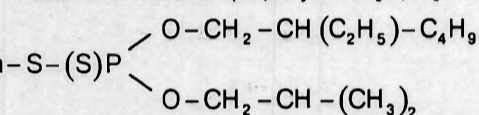
часних присадок. Розробка нових раціональних методів перетворення таких естерів у нейтральні сполуки можлива на підставі аналізу вже відомих традиційних методів [3, 4]. Мова йде, перш за все, про хімічні перетворення цих сполук через стадію утворення солей лужних металів і їхню подальшу взаємодію із хлористими алкілами $\text{Alk}(\text{Ar})\text{Cl}$ за схемою в загальному вигляді:



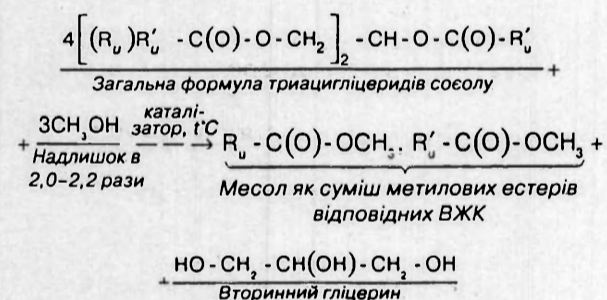
Крім того, відомо [3, 4], що при взаємодії *O,O*-діалкілдитіофосфатних кислот із цинку, барію оксидами (або гідроксидами) одержують нейтральні солі цих металів:



Наприклад, для синтезу найпоширенішої в галузі *SP*-присадки ДФ-11 використовують два спирти: ізобутанол і 2-етил-гексанол, і отже, її можна описати формулою [3, 4]:

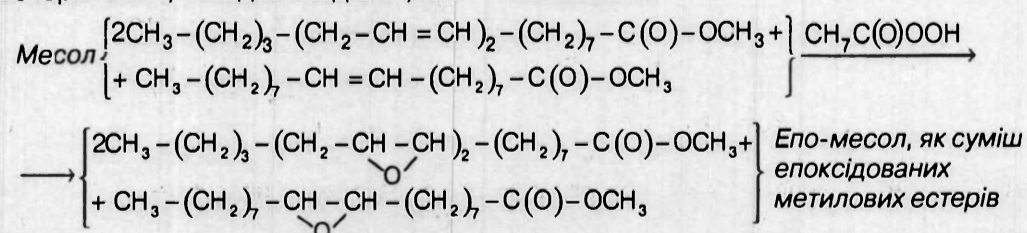


називають «месол» (технічна назва «біопаливо», в т.ч. і дизельне):



Одержану гетерогенну реакційну масу розділяють, естерний шар її промивають, висушують, очищують і одержують проміжний продукт «месол» ($\nu_{20^\circ\text{C}} = 7,2 - 8,2$ мм²/с, $d_{20^\circ\text{C}} = 0,860 - 0,885$ г/см³).

Далі перебігає реакція епоксидування месолу, який, як видно із рисунка 1, складається, в основному, із двох типів метилових естерів: метиллінолеату (до 55%) та метилолеату (до 30%), надоцтовою 40% кислотою з густиною $d_{20^\circ\text{C}} = 1,15$ г/см³ за відомою методикою [5] і за схемою:



Для епоксидування 29,4 г месолу (0,1 моля) беруть 65 мл 40%-го розчину $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OON}$ (0,425 моля), до якого додають 5 г натрію ацетату (для нейтралізації його). Реакцію починають за температури 10–20°C, додаючи під час перемішування надцтову кислоту протягом 10–15 хв; нагрівають масу до 40°C

протягом двох годин. Потім масу промивають двічі водою об'ємом 300 мл за 30°C, розділяють і епоксі-оливний шар сушать будь-яким із відомих способів. Одержана нова біоолива — епо-месол характеризується епоксидним числом у межах 2,3–2,4% та в'язкістю $\nu_{40^\circ\text{C}}=110\text{--}115 \text{ мм}^2/\text{с}$.

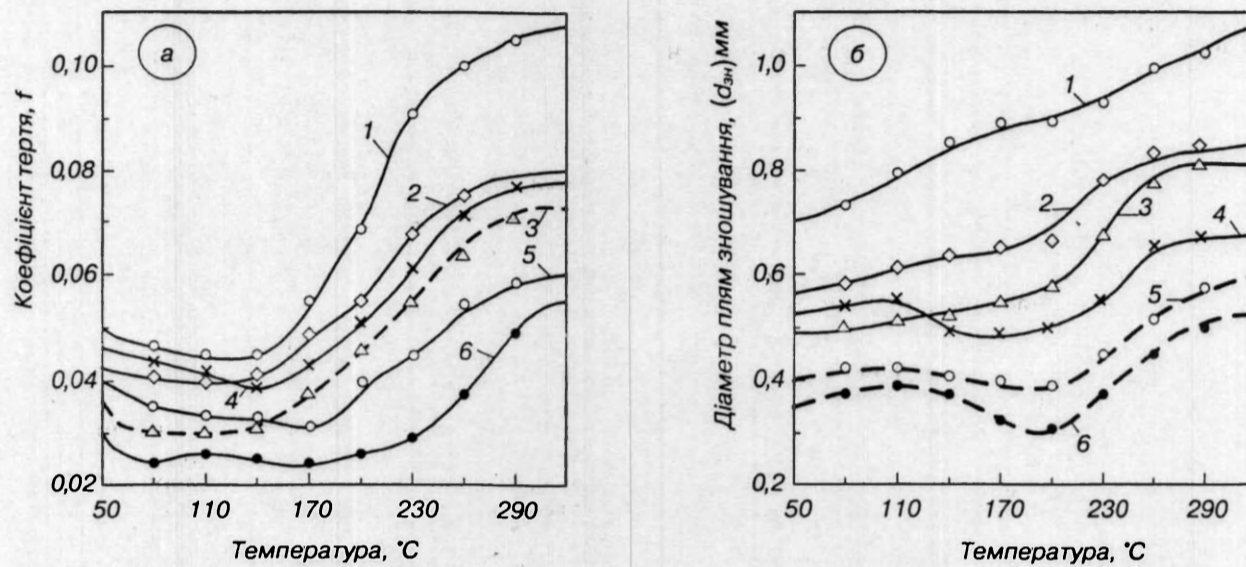


Рис. 3. Вплив температури змащувальних середовищ вузлів тертя на: а) коефіцієнт тертя (f); б) протизношувальні властивості за даними плям зношування $d_{\text{зн}}$: 1 — мінеральна (веретенна) олива АУ; 2 — АУ + гліцесорол-20 (1:1); 3 — АУ + 3% ДФ-11; 4 — гліцесорол-20; 5 — АУ + соерол-ДФ-біо (1:1); 6 — соерол-ДФ-біо

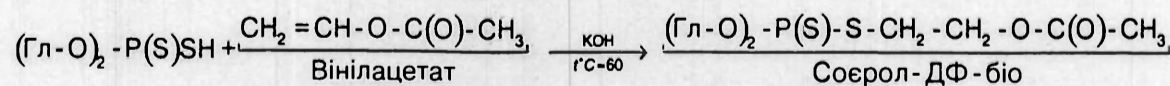
Одержання біосинтетичної оливи-присадки шляхом перетворення нового «гліцесорольного» діестера дитіофосфатної кислоти (ДЕ ДТФК) на повний її естер цілком спирається на характерну для неповного естера здатність приєднувати активні сполуки за рахунок реакційноздатної сульфгідрильної групи. Пропонується викорис-

товувати в якості активних «приєднувальних» сполук два їхні типи. За першим типом в реакцію приєднання вводять нову, одержану проміжну біооливу — епо-месол у кількості 5–10% мас., залежно від передбачувальної в'язкості мастильної композиції. Реакцію приєднання за цим типом можна відобразити схемою:



За іншим, відомим типом взаємодій [3, 4], в реакцію приєднання вводять традиційні активні сполуки. Найчастіше мова йде про приєднання таких відомих в промислових процесах напів-

продуктів, як вінілацетат, малеїновий ангідрид, диметил-(етил)-малеїнат тощо, які додають до базової оливи в кількості 2-5% мас. Цей тип приєднань можна відобразити такою схемою:



Після внесення приєднуваної активної сполуки (5–10% мас. епо-месолу чи 2–5% мас. інших, згаданих сполук) реакційну масу нагрі-

вають з перемішуванням протягом 3–5 годин і одержують нову біосинтетичну оливу — SP-присадку, яка є формальним аналогом добре

відомої присадки ДФ-11, а тому пропонуємо надати їй назву «соєрол-ДФ-біо».

Нова олива — SP-присадка добре суміщується практично зі всіма традиційними мінеральними і синтетичними оливами, і отже, може слугувати якісним ресурсозберігаючим компонентом при одержанні методом компаундування нових, триботехнічно ефективних мастильних композицій (табл. 3). Об'єктами дослідження були: а) відомі базові оливи - мінеральні ТС-14,5, АУ, І-20А і синтетичні типу «лапролів»; б) нова олива гліцесорол-20 та олива-присадка соєрол-ДФ-11; мастильні композиції на основі згаданих олив. Антифрикційні властивості олив і композицій оцінювали температурним методом за ГОСТ 23.221-84 на машині тертя КТ-2 шляхом ступінчастого піднімання температури від 50 до 300°C і вимірювання при цьому коефіцієнта тертя та діаметра плям зношування шарів із сталі ШХ15. На підставі одержаних даних побудовані графічні залежності (рис. 3), які переконливо показують, що нові біоматеріали, похідні від соєолу, забезпечують нижчі значення як критичної температури — характеристики початку фізичної десорбції молекул олив з межової плівки (рис. 3, а), так і значень d_{zn} — протизношувальної характеристики (рис. 3, б).

Протизадирні і протизношувальні властивості змащувальних середовищ визначали шляхом випробувань на стандартній чотирикульовій машині терті (ЧМТ), з одержанням зокрема таких показників: критичне навантаження ($P_{кр}$) як характеристики межі переходу від режиму нормального зношування до режиму пошкодження поверхні; навантаження зварювання ($P_{зв}$), з досягненням якого відбувається катастрофічне руйнування межової змащуваль-

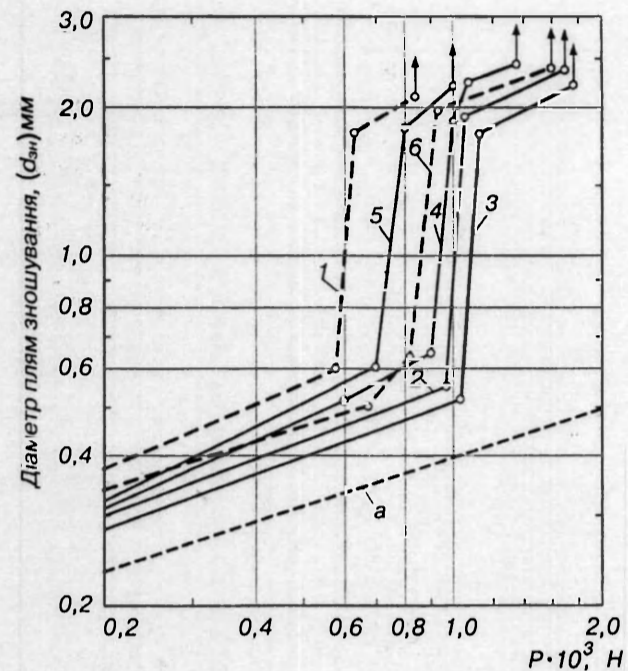


Рис. 4. Протизадирні властивості відомих і нових базових олив та мастильних композицій на їхній основі: 1 — І-20А (мінеральна); 2 — лапрол-2502-2-70 (олігомер пропіленгліколю); 3 — соєрол-ДФ-біо; 4 — І-20А+соєрол-ДФ-біо (1:1); 5 — І-20А + гліцесорол-20 (1:1); 6 — І-20А + 2% ДФ-11; а — лінія пружної деформації за Герцем; стрілками вказані навантаження зварювання ($P_{зв}$)

ної плівки; діаметра плям зношування (d_{zn}) за певних осьових навантажень і тривалості та індексу задиру (I_2) [4, С. 101–126; 6; 7; 15].

Одержані результати представлені в табл. 3 та у формі графічної залежності між осьовим навантаженням P і діаметром плям зношування d_{zn} (рис. 4). Для дослідження використали шари із сталі ШХ15 $\varnothing 12,7$ мм. Навантаження

Таблиця 3

Порівняння триботехнічних показників базових олив різної природи та мастильних композицій на їхній основі з домішками SP-присадок

Базові оливи і мастильні композиції на їхній основі	Концентрація в базовій оливі, %			Навантажувальні показники		d_{zn} , мм	Індекс задиру I_2	Зниження зносу, %
	присадки	P	S	$P_{кр}$, Н	$P_{зв}$, Н			
1. Мінеральна олива ТС-14,5 і композиції на її основі:								
олива ТС-14,5	—	—	—	820	1635	0,8	30	—
ТС-14,5 + лубризол-1360	1,9	0,15	0,32	1085	2280	0,55	40	31,2
ТС-14,5 + ДФ-11	3,0	0,15	0,24	1120	2330	0,5	45	37,5
ТС-14,5 + соєрол-ДФ-біо	1:1	0,16	0,45	1370	2820	0,45	50	43,7
2. Синтетична олива лапрол-3503 + присадка:								
лапрол-3503*	—	—	—	970	1820	0,75	40	—
лапрол-3503 + лубризол-1360	1,9	0,15	0,32	1135	2350	0,50	45	33,2
лапрол-3503 + ДФ-11	3,0	0,15	0,24	1230	2780	0,45	45	40,0
лапрол-3503 + соєрол-ДФ-біо	1:1	0,16	0,45	1390	2940	0,40	50	46,7
3. Олива — SP-присадка:								
соєрол-ДФ-біо	—	0,32	0,9	1370	2900	0,55	45	—

Примітки: * лапрол-3503 — розгалужений олігомер на основі етиленгліколю і гліцерину.

на шари 200 Н протягом 4 годин при швидкості 830 од/хв.

Аналіз результатів переконує в триботехнічній ефективності нових біоматеріалів, а отже, і їхній перспективності як матеріалів нового покоління.

Висновки. Визначені концептуальні положення системного підходу до комплексного, побудованого на інноваційних засадах, перероблення соєолу та соєрицолів-п. Розроблені системні моделі стратегічного підходу до модифікації олій, комплекс напрямків, методів і технологій їхнього перероблення. Запропоновані методи і технології первинних процесів перероблення олій метанолізом і гліцеролізом, включаючи і одержання біопалива. Визначені особливості будови, хімічних і функціональних властивостей проміжних продуктів, спираючись на які розроблені методи і напрямки подальшого їхнього перероблення на цільові матеріали, зокрема на біосинтетичні оливи-присадки. Виходячи із даних фізико-хімічних і спектральних досліджень нових продуктів та спираючись на всебічні триботехнічні випробування нових базових олій і мастильних композицій, підтверджено успішність виконання поставлених у дослідженні завдань.

ЛІТЕРАТУРА

1. Главаті Л.О. Мастила на основі рослинних олій (огляд) // Эко-технологии и ресурсосбережение. — 1999. — №4. — С. 15–21.
2. Поп Г.С. Мастильні матеріали із рослинних олій // Хімічна промисловість України. — 2006. — №5. — С. 22–29.
3. Нифантьев Э.Е. Химия фосфор-органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. — 352 с.
4. Виноградова И.Э. Противозадирные присадки к маслам (противозадирные, противозадирные и антифрикционные). М.: Изд-во «Химия», 1972. — 272 с.
5. Физер Л. Реагенты для органического синтеза. / Л. Физер, М. Физер. — М.: Изд-во «Мир», 1970. — Т. II. — 437 с.
6. Немец В.Л. Исследование смазочной активности серосодержащих добавок в присутствии кислородсодержащих ПАВ методом Оже-спектроскопии / В.Л. Немец, С.Б. Шибряев, И.А. Буяновский // Зб. наук. праць IV-го Міжнародного симпозиуму «Трибофатика — ISTF — 2002». — Тернопіль: Вид-во ТДТУ, — 2002. — Т. 2. — С. 763–768.
7. Кириченко В.І. Дослідження триботехнічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової олії в контексті протизношувально-протизадирних їх властивостей / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський та ін. // Збірник наукових праць IV-го Міжнародного симпозиуму «Трибофатика — ISTF — 2002». — Тернопіль: Вид-во ТДТУ, 2002. — Т. 2. — С. 105–110.
8. 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.
9. Патент 59420 Україна, МПК⁷ C10M1/28, C10M1/18, C10M169/04. — Мастильна композиція / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський та ін. — Заявл. 15.05.2000; Опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9, 2003.
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. — Заявл. 24.04.2003; Опубл. 15.18.2005, Бюл. №8, 2005.
11. Патент 65014 Україна, МПК⁷ C10M115/00, C10M101/04, C10I29/08, C10M137/00. — Мастильна композиція «Глірапсол-пS-MARN» / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. — Заявл. 24.04.2003; Опубл. 15.09.2006, Бюл. №9, 2006.
12. Кириченко В.І. Гліцероліз рослинних олій як метод одержання нових мастильних матеріалів / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко / Матеріали I-ї Міжнародної наук.-техн. конференції «Проблеми хімотології». — К.: НАУ, 2006. — С. 265–267.
13. Кириченко В.В. Комплексна переробка технічних олій в базові матеріали мастильної галузі / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко / Матеріали IX-ї Міжнародної наук.-техн. конференції «Мастильні матеріали». — Львів: НУ «Львівська політехніка». — 2006. — С. 142–146.
14. Кириченко В.В. Триботехнічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УГХТУ, 2006. — №5. — С. 194–200.
15. Заславский Ю.С. Трибология смазочных материалов. — М.: Изд-во Химия, 1991. — 240 с.
16. Кириченко В.В. Переэстерификация технических олій олигомерными гликолями як напрямок їх переробки в нові біоматеріали із визначеними властивостями / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УДХТУ. — 2007. — №6. — С. 102–107.
17. Кириченко В.В. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних рослинних олій в нові екологічно безпечні продукти / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск: УДХТУ. — 2008. — №1. — С. 141–144.