

## ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 621.892.094:621.892.099.6

В.І. Кириченко<sup>1</sup>, Г.О. Сіренко<sup>2</sup>, В.П. Нездоровін<sup>1</sup>

### Комплексна переробка технічних олій: концепція, методи і технології процесів

<sup>1</sup>Хмельницький національний університет,  
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна  
<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Сформульовано проблему комплексної переробки технічних олій на базові мастильні матеріали нового типу – біосинтетичні, зокрема: біооливи, поліфункціональні біооливи-присадки, технічні рідини, біомономери тощо. Висвітлені трибологічні та трибохімічні аспекти їх раціонального та ефективного використання в галузі, а також функціональні характеристики деяких біосинтетичних матеріалів та мастильних композицій на їх основі.

**Ключові слова:** технічні олії, біооливи, біооливи-присадки, трибологія, трибохімія, функціональні характеристики, композиції.

V.I. Kyrychenko<sup>1</sup>, H.O. Sirenko<sup>2</sup>, V.P. Nezdorovin<sup>1</sup>

### Complex Processing of Technical Oils: Concept, Methods and Technology Processes

<sup>1</sup>Khmelnitsky National University,  
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine  
<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The problems of comprehensive processing of technical vegetable oils into base oils for production of lubricating materials for bio-oils, polyfunctional bio-oils-additives, technical liquids, biomonomers, etc. are considered. Tribological and tribochemical aspects of their rational and efficient use in the branch are stated. The functional characteristics of some biosynthetic materials as well as of lubricating materials on their basis are given.

**Key words:** technical vegetable oils, bio-oils, bio-oils-additives, tribology, tribochemisry, functional characteristics, compositions.

*Стаття постуила до редакції 10.02.2016; прийнята до друку 15.09.2016.*

## I. Постановка проблеми

Інтенсивний науково-технічний поступ впродовж останніх 50-ти років розвитку економіки прискорено загострив цілий комплекс проблем, зокрема екологічної безпеки, енерго- і ресурсозбереження, оновлення матеріалів різних галузей економіки, і, в першу чергу, паливно-мастильних матеріалів (ПММ). Досвід (переважно зарубіжний) розв'язання цих глобальних проблем переконливо доводить, що науково-технічний пошук слід зосередити на ефективному, з техніко-економічної точки зору, на-

прямку комплексної переробки технічних олій (олив) (ТО), як ресурснопотужної, поновлювальної сировини, на якісні базові матеріали нового покоління, так звані біосинтетичні. Отже, розробка техногеннобезпечних і високоефективних технологій переробки ріпакової та соєвої генетичномодифікованих на біосинтетичні матеріали тісно пов'язане із загальновідомою проблемою розвитку традиційного і консервативного, інноваційного оновлення, в цілому, за техніко-економічними показниками матеріалознавства багатьох галузей економіки, але, в першу чергу, галузі ПММ [1-6].

## II. Стан дослідженості проблеми

Сировинні ТО розглядаються спеціалістами як продукти найбільш споріднені з традиційними мастильними матеріалами (ММ). Проте, з точки зору триботехнічних вимог до функціональних властивостей ММ, в цілому, олії характеризуються суттєвими недоліками, зумовленими специфікою молекулярної будови, за такими структурними елементами: недосконалістю молекул триацилгліцеринів як гліцерінова та ацильні їх складники (рис. 1) [1, 3, 6-10].

Саме тому актуальним завданням є пошук простих і ефективних методів модифікування структури олій та розроблення на цій основі інноваційних технологій одержання нових базових ПММ з визначеними властивостями. Аналіз досить широкого інформаційного простору (в основному зарубіжного), як носія накопиченого досвіду дослідження проблеми «олії – мастильні матеріали», показує, що це завдання набуває особливої гостроти в контексті своєї поліфункціональності, а саме: ресурсо- і енергозбереження, екобезпеки, розширення асортименту базових матеріалів та підвищення їх експлуатаційних показників до рівня кращих синтетичних олів з урахуванням їх екологічної безпеки, ресурсовитратності та значної вартості. Важливим напрямком покращення якості ММ є досягнення належного рівня трибохімічної активності базових олів, яка сприяє утворенню стійких за жорстких експлуатаційних умов мастильних плівок на поверхнях твердих тіл під час динамічного контакту [1, 2, 4, 6, 11, 12].

Доведено, що саме цілеспрямоване модифікування структури ТО має на меті одержання нових базових біосинтетичних олів і присадок високої трибохімічної (поверхневої) активності, здатних за рахунок цього забезпечувати високі показники ефективної експлуатації вузлів тертя.

Майже 85% за обсягом вироблених в Україні олій і, зокрема, таких технічних, як ріпакова (скорочено «ріпол») та соєва генетично модифікована (сосол-гм), експортуються. Очевидно, що більш доцільним напрямком використання ТО є їх перероблення на біосинтетичні матеріали визначених властивостей та різногалузевих призначень. Очевидно, що ефективність та інноваційна результативність вирішення хоча б окремих питань даної проблеми цілком визначаються рівнем системності, комплексності та інтенсивності наукових досліджень, матеріально-технічними та фінансовими ресурсами.

Не сприяють ефективності і результативності досліджень, в першу чергу, обмеженість матеріально-технічного і фінансового забезпечення, значна комплексність та поліфункціональність досліджуваних питань, зокрема: розроблення методів модифікування структури олій і технологій переробних процесів, теоретичні і прикладні основи хімотології, визначення фізико-хімічних і функціональ-

них властивостей нових біосинтетичних матеріалів, триботехнічні випробування їх, трибохімічні механізми та практичні завдання тертя і зношування в трибосистемах тощо. Ознайомлення з інформаційним простором досліджень даної проблеми за рубежом, а це розробки, виконані на замовлення таких відомих у галузі ПММ міжнародних корпорацій, як Lubrizol, Shell, Chevron, Mobil та інших, переконливо свідчить про масштабність науково-технічного зацікавлення до неї, належну оцінку її прикладного значення, а також і про певну результативність досліджень [3, 5-10, 13, 14].

## III. Основний матеріал дослідження

Причини недосконалісті молекулярних структур ТО з точки зору трибологічних і трибохімічних підходів до мастильних матеріалів слід розглядати як такі, що обумовлені високою і функціонально небажаною реакційною здатністю молекул олій за енергетично жорстких умов експлуатації змашених ними вузлів тертя. В цьому контексті в молекулах олій можна умовно виділяти такі два структурні фрагменти підвищеної реакційної здатності: а) з одного боку, вторинний С-атом гліцерінової компоненти молекул (...-O-CH<sub>2</sub>-CH(O-...)-CH<sub>2</sub>-O-...), точніше, енергетично слабкі хімічні зв'язки навколо нього, а саме: -HC=HC- та =C-O-R=C-O-R; б) ацильні залишки гліцеридів олій R-C(O)-, які характеризуються досить високою ненасиченістю структури ланцюгів R (...-CH=CH-..., ...-CH=CH-CH=CH-..., ...-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-..., ...-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH=CH-...) і тому легко вступають в хімічні взаємодії, у тому числі й небажані взаємодії (рис. 1) [5, 6, 8, 9].

Таке мотивування необхідності цілеспрямованого модифікування структури олій підтверджується перевіреною практикою одержання і використання якісних за експлуатаційними показниками синтетичних олів, зокрема таких важливих типів, як: а) поліалкіленгліколів (ПАГ) HO-(CH<sub>2</sub>-CH(R)-O)<sub>n</sub>-H; б) поліалкіленоксидів (ПАО) ...[-O-CH(R)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>..., де n – ступінь олігомеризації (полімеризації); в) естерів двоатомних спиртів (наприклад, неопентилгліколю, триметилпропана, пентаедрїтри та тощо) та вищих жирних кислот (ВЖК) R-COOH (де R – від n-C<sub>9</sub> – n-C<sub>18</sub>) загальної формули: R-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH(R)-CH<sub>2</sub>-O-CO-R; г) дієстерів двоосновних кислот OH-CO-R-CO-OH (наприклад, адипінової, себацінової, R=C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) і одноатомних спиртів R'-CH<sub>2</sub>-OH типу 2-метил-гексанола, ізопентанола тощо, загальної формули: R'-CH<sub>2</sub>-O-CO-R-CO-O-CH<sub>2</sub>-R'. Як видно, для їх одержання використовують одно- чи поліатомні спирти з положенням OH-груп лише при первинних С-атомах [1-5].

**Провідною концепцією даного дослідження** є розроблення системи методів і технологій комплексного хімічного модифікування триацилгліцеринної структури ТО з метою створення більш

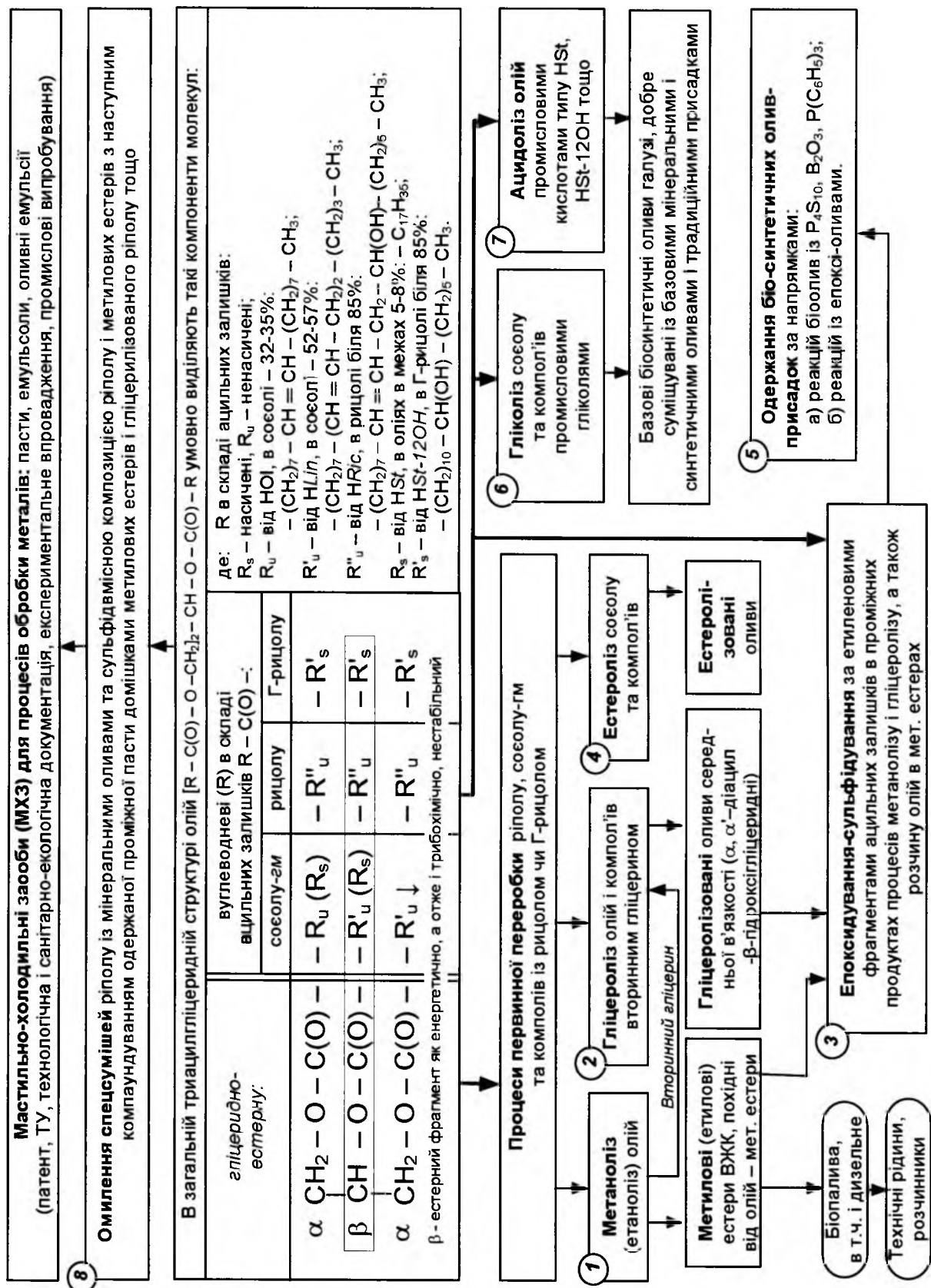


Рис. 1. Структурно-логічна схема найбільш доцільних хіміко-технологічних методів модифікування структури технічних олій з одержанням нових біосинтетичних продуктів широкого асортименту і призначення.

досконалих, з точки зору трибохімічних та експлуатаційних вимог, біосинтетичних продуктів, в молекулярних структурах яких свосвідно поєднуються вихідне біологічне і набуте в процесі модифікації синтетичне начало, отже і досягається оптимальність заданого чинника «будова – функціональні властивості». Саме оптимальність цього чинника дозволяє досягти необхідної поверхневої активності біоолив, яка оцінюється досить високими значеннями таких її характеристик, як: гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ). У свою чергу досить висока, в цілому, поверхнева активність компонентів біоолив обумовлює низку активних і послідовних трибо-хімічних процесів на поверхнях динамічного контакту, зокрема: а) хемосорбцію чи хімічні реакції між компонентами, металами та їх сполуками; б) припрацювання поверхонь з реалізацією ефекта їх пластичного деформування (ефекта Ребіндера); в) формування межової змащувальної квазітвердої плівки (сервовітної, евтектичної, трибополімерної тощо структур), оптимальної за товщини ( $h$ , нм), стійкості до навантажень ( $P_{кр}$ , Н), дипольного моменту ( $\mu$ ) та діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) [1, 3, 5-7, 12].

Крім того, активовані молекули нових біоматеріалів підвищують здатність до хімічних реакцій в енергетично активованому оливному шарі межової плівки вузлів тертя, зокрема до реакцій олігомеризації, конденсації, комплексоутворення тощо. Причому, слід припустити, що енергетично слабша за умов тертя хемосорбція створює передумови для формування межової змащувальної плівки досить помірної стабільності за помірно навантажених умов тертя. На противагу хемосорбційним процесам, хімічні реакції (в середовищі утвореної плівки під час припрацювання поверхонь тертя) можливі лише за більш жорстких умов тертя. За таких умов хімічні взаємодії сприяють утворенню стійких до високих навантажень і температур плівок певної товщини, зокрема таких, як сервовітна, трибополімерна 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. Очевидно, що для досягнення трибохімічної активності молекул біоолив, утворених у процесах перероблення ТО, важливо враховувати наявність у структурі вихідних олій певних хімічно-активних центрів, які відрізняють різні за будовою олії: помірно активний ріпол (з ацилами від NOI ~ 60%); більш активний сосол – (з ацилами від HLin -57%); високої хімічної активності рицол із значним вмістом ацилів від рицинолевої кислоти HRic ~ (85%) [1, 3, 4, 11].

Серед низки розроблених методів і технологічних процесів (рис. 1, п. 1-8) заслуговують особливої уваги процеси первинного перероблення олій, а саме: метаноліз, гліцероліз, гліколіз та трансестерифікація рослинних олій, які дозволя-

ють одержувати цілу низку поліфункціональних проміжних і цільових біопродуктів галузей мастильних та полімерних матеріалів, а також їх оптимізованих композицій. Зокрема одержані в процесі метанолізу олій метилові естери ВЖК, похідних від відповідних олій з умовними назвами «мерол» і «месол», можна використовувати в якості: а) біопалив (дизельного та котельного), які добре суміщуються із мінеральними паливами, а також технічних рідин і розчинників; б) проміжних біопродуктів для подальшого перероблення в різних галузях промисловості.

Запропоновані і експериментально перевірені принципово нові методи цілеспрямованого модифікування функціонально недосконалих структур олій (рис. 1) повинні послугувати основою для розробки низки технологічних процесів одержання біосинтетичних за будовою і екологічно безпечних (біорозкладних) матеріалів широкого асортименту і поліфункціонального призначення. Експериментально підтверджена ефективність розроблених методів модифікування структур олій (рис. 1) переконує науковців у доцільності і актуальності переходу від методів до технологій та технологічних схем (з підібраним устаткуванням) найважливіших перспективних процесів:

1) етанол – чи (і) ді-етаноламідкування олій з одержанням відповідних етаноламідів ВЖК як поверхнево-активних біоолив, які на наступному етапі можна оксидувати з пертворенням на нейногенні біо-ПАР чи біомономери тощо;

2) каталітичне трансестерифікування як власне самих олій, так і олій із промисловідомими естерами чи діестерами з нових базових біоолив естерної структури;

3) алкохоліз олій і комполів за умов лужного та кислотного каталізу залежно від типів промислових спиртів, зокрема: а) ізоструктурних первинних спиртів з температурою кипіння більше за 383 К з одержанням технічних біорідин з температурою замерзання від 223 до 233 К (як компонентів авіагасів тощо); б) гліцероліз олій і комполів, в т.ч. і вторинним (після одержання біопалива) гліцериним з одержанням біоолив типу 2-оксі-діацилгліцеринів (як проміжних продуктів переробки на біооливи-присадки); в) «гліколіз» олій етилен-, ді-етилен-, неопентил-гліколями з одержанням композиційних за складом базових біоолив.

Серед вже розроблених технологічних процесів, впроваджених у виробництво на основі затвердженої технологічної і санітарно-гігієнічної документації, доцільно відмітити: а) перероблення ріполу (рідше сосолу-гм) або інших, в т.ч. і низькоякісних технічних олій, на мастильно-охолоджувальні технологічні засоби (МОТЗ) для обробки металів з визначальними показниками властивостей: виробництво у формі композиційної пластичної пасти; поліфункціональність стосовно процесів обробки; легкість приготування трьох типів МОТЗ; наявність у складі композицій необхідних



Рис. 2. Структурно-системна модель проекту комплексного перероблення технічних олій (ріпаквої – ріполу, соєвої – соєолу чи рицинової – рицолу) на паливно-мастильні біоматеріали.

присадок; висока біорозкладність тощо; б) сульфурізація олій, біопалив, їх оптимізованих розчинів, гліцеролізованих олій чи комполів з одержанням цілої низки біоприсадок, які містять молекули трибоактивних первнів –S–, –SP–, –SPN–, –SPB–, до мастильних композицій і MOTЗ для обробки металів з поліфункціональними функціями [5, 7, 14].

Результати дослідження показали, що найбільш раціональним напрямком використання ТО є їх комплексне перероблення за схемою чотирьохмодульного проекту (рис. 2), який має низку очевидних переваг, зокрема:

а) передбачає використання всіх трьох провідних ТО за двома варіантами перероблення, як індивідуальних олій, так і їх оптимізованих композицій (комполів) за принципом замкнутого, безвідходного циклу;

б) дозволяє не лише техніко-економічне планування виробництва досить широкого асортименту проміжних і цільових продуктів перероблення олій, а й постійно оновлювання і оптимізація його;

в) забезпечує мобільність і варіативність переробних технологій в широких межах зміни їх номенклатури та потужностей (від малої – до середньої і далі);

г) передбачає поліфункціональність переробних технологій, яка спирається на простий, доступний і однотиповий процес, апарат, уставу тощо, отже, вимагає помірних капіталовкладень;

г) дає можливість наблизити перероблення олій на проміжні продукти і матеріали як до постачальників олій, так і до споживачів продукції, які найчастіше повинні уособлювати учасників єдиного переробного комплексу від одержання олій до виробництва та використання цільових галузевих матеріалів.

Отже, за умови модульного проекту досягається практично повна взаємозв'язаність і безвідходність, а отже, і екологічна безпека всього циклу комплексного перероблення олій [4-7, 11, 13, 14].

Дослідження функціональних властивостей вихідних олій та одержаних з них біосинтетичних матеріалів починали із вивчення найважливіших їх характеристик – в'язкісно-температурних залежностей. Експериментально одержані такі залежності відображені на рис. 3 у логарифмічних координатах. Аналіз результатів, які показані на рис. 3, дає можливість порівнювати одержані результати для власне самих ТО (прямі 1, 2, 3), однієї із композицій (пряма 4); а також для цілої низки одержаних цільових біопродуктів, похідних від олій.

Одержані результати (рис. 3) переконливо доводять, що і самі олії, і композиції олій оптимізованого складу (комполи), так само як і всі оливи, одержані шляхом їх хімічного модифікування, характеризуються сприятливими в'язкісно-температурними залежностями, або, інакше, меншим кутом нахилу відповідних прямих  $v_0=f(t)$  до вісі

абсцис у порівнянні із ріполлом і сульфурованим (до 6% мас. вмісту S) ріполлом (ріпсол – 6S), а також із традиційними олівами. Якщо до цієї визначальної особливості олій, як поновлювальної і екологічно чистої сировини, додати ще й можливість одержання на їх основі досить широкого асортименту біоолив, біоолив-присадок і технічних біорідин з різномірними в'язкісно-температурними характеристиками (від низьков'язкісних рідин до високов'язкісних олив), то стають очевидними мотиви вибору саме технічних олій як провідної сировини в технологіях перероблення їх на мастильні біоматеріали [6, 10, 13, 14].

Триботехнічні випробування олив і мастильних композицій на їх основі проводили на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) ХТІ-2, визначаючи такі показники протизношувальних властивостей: а) діаметр плями зносу ( $d_{zn}$ ) кульок із сталі ШХ15 за умов осьового навантаження  $N=200$  Н, тривалості випробувань 4 год. та швидкості обертів шпинделя 1440 об/хв.; б) критичне навантаження ( $N_{кр}$ ), яке характеризує межу переходу від режиму нормального зношування до режиму заїдання – мікроруйнування поверхонь внаслідок сухого тертя та мікрозварювань в окремих точках контакту (різке зростання  $d_{zn}$ ); в) навантаження зварювання ( $N_{зв}$ ), з досягненням якого настає макрокатастрофічне руйнування змащувальної плівки та режим заїдання зварюванням значної площі контакту поверхонь тертя.

Антифрикційні властивості олив та мастильних композицій оцінювали температурним методом за ГОСТ 23.221-84 на спеціальній машині тертя КТ-2. Випробування полягало у ступінчатому підвищенні температури від 293 К до 623 К з одночасним вимірюванням моменту тертя [розрахунок коефіцієнта тертя ( $f$ )]. В якості критеріїв температурної стійкості були вибрані: а) 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 поверхневу змащувальну плівку; б) температура хімічної модифікації ( $T_{хм}$ ), за якої закінчується стрибкова зміна коефіцієнта тертя з переходом до режиму плавного ковзання як результат певних трибохімічних реакцій з утворенням стабільних плівок (сервовитної чи трибополімерної) необхідної товщини ( $h$ ), як правило, в межах 0,2–0,5 нм [1, 3, 10, 13, 14].

Триботехнічні випробування розроблених оптимізованих композицій мінеральних олив типу І-20А, І-30А, І-40А, АУ тощо із новими біоолівами з оптимальними числами гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) в межах 3,5–6,0, одержаними хімічною модифікацією суміші соєолу із 20% мас. рицолу (тобто, соєрицолу-20), переконливо довели, що за рахунок доброї сумішуваності обох типів олій можна значно покращити як головні функціональні властивості, зокрема трибохімічну

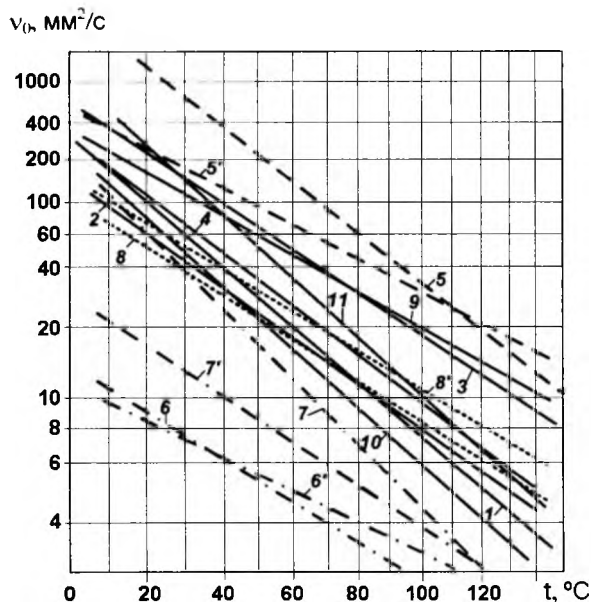


Рис. 3. В'язкісно-температурні характеристики технічних олій та олив: 1 – ріпакова (ріпол); 2 – соєва (соєол); 3 – рицинова (рицол); 4 – суміш соєолу із 20 % мас. рицолу – соєрицол-20; сульфидованих олій: 5 – ріпсол-6S і 5' – соєсол-6S; 6 – метанолізована ріпакова олія мерол; 6' – метанолізована соєва олія месол; сульфидовані метилові естери (ме-): 7 – мерсол-6S; 7' – мессол-6S; гліцеролізованих олій: 8 – соєвої – гліцесол; 8' – гліцесоєрол-20; 9 – діетилен (ДЕ)– глікеролізований соєрол-20 – ДЕ–глікосоєрол-20; традиційних базових олив без присадок: 10 – І-20А (мінеральної); 11 – ХС-40 (синтетичної).

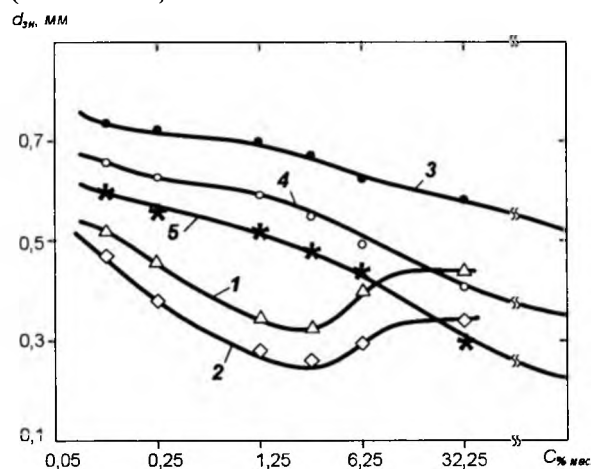


Рис. 4. Вплив природи поверхнево-активних гідроксикарбонових кислот і нових полярних олив та їх вмісту (C, %) в мастильних композиціях на основі мінеральної оливи І-20А на їх протизношувальні властивості відповідно до зміни діаметру плями зносу ( $d_{zn}$ ), визначених в перебігу випробувань на машині тертя: 1 – 12-гідроксистеаринова кислота (HSt-12OH); 2 – рицинолева кислота (HRic); 3 – композиція олій (соєвої із 20 % мас. рицинової) – соєрол-20; 4 – гліцерилізований соєрол-20 – гліцесоєрол-20; 5 – глікеролізований соєрол-20 – ДЕ-глікосоєрол-20.

активність на рівні поверхневої активності та здатності до хімічних взаємодій, так і більшість експлуатаційних показників (рис. 4). При цьому досягається збалансованість змочувальної і миючої функцій біоолив за відношенням до поверхонь тертя завдяки досягненню оптимального значення числа ГЛБ, емульгуючої і диспергуючої функцій за відношенням до об'єму оливного середовища.

Пластифікуюча функція нових біоолив, а також і композицій на їх основі, виявляється у здатності модифікованого поверхневого шару контактуючих матеріалів до пластичної деформації зі зниженням зсувних зусиль і забезпеченням необхідних проти-задирних і протизношувальних властивостей [1, 3, 5, 10].

Якщо оливне середовище є хімічно активним, як у випадку створених нових біоолив-присадок, тобто, якщо оливи містять у своїй структурі групи, зокрема такі:  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-)_2\dots-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dots$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}-\text{S}-$ ,  $\text{OR}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ , епоксигрупи тощо, то таке середовище зазнає каталітичного впливу атомів металу та його оксидної плівки (як на активованих поверхнях тертя, так і в об'ємі змачувальної оливної плівки).

Весь цей комплекс чинників, що впливає на оливну плівку, породжує в ній трибохімічні процеси: спочатку хемосорбцію, а потім полімеризацію чи поліконденсацію з утворенням високов'язких, колоїдностабільних олігомерних продуктів, а також сполук типу  $\pi$ -комплексів металів на поверхнях тертя. Всі ці та інші продукти беруть участь у формуванні на базі початкових межових плівок енергетично стійких сервовитних та трибополімерних плівок, які значно покращують триботехнічні показники [1, 3, 6, 10, 12, 14].

Досліджено також вплив такого провідного в трибохімії чинника дії олив до поверхні тертя, як поверхнева активність та полярність їх молекулярних структур на експлуатаційні властивості [6, 7]. Причому, важливо було порівняти вплив цих чинників на процеси тертя за двома аспектами: з одного боку, відомих поверхнево-активних сполук, зокрема, 12-гідроксистеаринової  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$  та рицинової  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  кислот, а, з іншого боку, нових біоолив-присадок (рис. 4). Результати дослідження показали, що гідроксикарбонові кислоти є ефективними протизношувальними, але корозійно-активними присадками у вузькому інтервалі їх вмісту (приблизно 1-4 % мас.), тоді як нові оливи, зокрема гліцесорол-20 та ДЕ-глікосорол-20, виявляють свою протизношувальну ефективність як базові біооливи-присадки до досить інертних мінеральних олив за умов вмісту їх вище 10% мас. і виконують дві важливі функції: матеріалозберігаючу та трибохімічно активізуючу (рис. 4) [5, 10, 13, 14].

#### Післямова.

Рослинні олії як альтернатива мінеральним оливам та іншим мастильним матеріалам розглянуто у [15-22]. Рослинні олії за трибологічними та

в'язкісно-температурними характеристиками, теплостійкістю та термостійкістю значно уступають найкращим зразкам мастильних матеріалів – неорганічним рідинам (рідкому склу) [23-30] та органічним рідинам: поліалкіленгліколям [22, 27, 31-35, 44]; перфторполіетерам без присадок та із згущувачами, додатками і присадками [36-42]; мінеральним оливам з присадками (полібутени, хлорарилбутени тощо) для високих та надвисоких тисків [43-48, 72]; поліорганосилоксанам за триботермостійкістю [49] тощо.

Для досягнення рослинними оліями властивостей цих неорганічних та органічних мастильних матеріалів досліджені два принципові підходи:

1) хімічна модифікація рослинних олій, зокрема ріпакової олії;

2) створення композицій рослинних олій з іншими мастильними рідинами, добавками і присадками [50-52].

За першим методом досліджено: інгібуючий ефект модифікованої ріпакової олії та фенольних і хіноїдних похідних бензтриазолу [53], хімічна модифікація, переважно сульфуровання ріпакової олії та її реологічні, екологічні, трибологічні властивості [54-63].

За другим методом досліджені полікомпонентні композиції на основі сульфурованої ріпакової оливи та оптимізаційні завдання [55, 64-70].

Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії у мастильні матеріали розглянуті у [71].

## Висновки

**1. Доведено актуальність розширення сировинної бази виробництва нових біосинтетичних продуктів галузі паливно-мастильних матеріалів, зокрема: біопалива, технічних рідин, базових біоолив та біоолив-присадок, проміжних продуктів, мономерів тощо за рахунок поновлювальної і екологічно безпечної сировини – олій.**

**2. Розроблено технологічно- та економічно обґрунтовані напрямки раціонального, комплексного перероблення технічних олій на принципово нову групу матеріалів – біосинтетичних, які відрізняються від мінеральних олив кращими функціональними властивостями та високою трибохімічною активністю.**

**3. Показано, що досягнення високої поверхневої активності і полярності молекул біоолив забезпечує відповідну і необхідну трибохімічно-функціональну активність мастильних композицій на основі таких біоолив у перебігу їх експлуатації у вузлах тертя із забезпеченням високих триботехнічних показників властивостей.**

**4. Розроблено системні моделі проектів перероблення технічних олій із визначенням і всебічно дослідженням переліком оптимізованих напрямків, методів і технологій процесів. Запропоновано структурно-логічну схему, яка пояснює хіміко-технологічну сутність і мотиваційні аспекти вибору**

напрямок, методів і технологій модифікування структури олій.

**5. Аналіз визначених в'язкісно-температурних залежностей біоматеріалів, а також результа-**

**тів трибогехнічних їх досліджень підтверджують ефективність і раціональність одержання і використання нових біоолив і мастильних композицій у вузлах тертя.**

#### Основні умовні позначення

ВЖК – вищі жирні кислоти.  
ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс.  
ММ – мастильні матеріали.  
МОТЗ – мастильно-охолоджувальні технологічні засоби.  
МХЗ – мастильно-холодильні засоби.  
ПАГ – поліалкіленгліколь.  
ПАО – поліалкіленоксид.  
ПАР – поверхнево-активна речовина.  
ПММ – паливно-мастильні матеріали.  
ТО – технічна олія.  
ЧКМТ – чотирикульова машина тертя.

#### Література

1. Д. Кламанн, Смазки и родственные продукты (Химия, Москва, 1988).
2. V. Stepina, V. Vesely, Lubricants and special fluids (Amsterdam, Lodon, New York, Tokio, 1992).
3. Lubricants and lubrication. 2<sup>nd</sup>Ed. Edited by TR. Mang and W. Dresel (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006).
4. R.M. Mortier, S.T. Orzulik, Chemistry and technology of Lubricants (Eds. Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1997).
5. L.R. Rudnick, Lubricant Additives: chemistry and application (Ed. Marsel Dekker, New York, 2003).
6. L.R. Rudnick, Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids (Ed. Marsel Dekker, New York, 2005).
7. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 1, 141 (2008).
8. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Хімічна промисловість України, 3, 9 (2008).
9. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Хімічна промисловість України, 5, 14 (2008).
10. В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Биосинтетические материалы из технических масел в контексте энерго- и ресурсосберегающих технологий. Масложировой комплекс. Ч. 1, 2009, №1 (24), С. 49-54; Ч. 2, 2009, №2 (25), С. 37-42.
11. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 5, 194 (2006).
12. В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко, Вопросы химии и химической технологии, 6, 102 (2007).
13. В.В. Кириченко, В.І. Кириченко, Патент №84484. Україна. МПХ С1 ОМ 177/00, 105/00; С07С67/00, С1 ІС3/00, Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олив, Заявл. 15.02.2007. Опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20, 2008.
14. В.В. Кириченко, В.І. Кириченко, Патент №91623. Україна. МПХ С10М177/00, 111/00, 141/00; С07С67/00, 319/00. Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олив присадок, Заявл. 24.12.2008. Опубл. 25.06.2010. Бюл. № 12, 2010.
15. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин, Властивості мастильних наноплівочок під час надвисоких тисків: Монографія (ПП Петраш К.Т., Івано-Франківськ, 2015).
16. Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Полімерний журнал, 28 (1), 69 (2006).
17. О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.В. Кузишин, О.В. Шийчук, Г.О. Сіренко, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (2), 394 (2008).
18. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (4), 905 (2009).
19. О.В. Кузишун, Н.О. Сіренко, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (1), 122 (2013).
20. Г. Сіренко, О. Сав'як, Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія", III, 117 (2002).
21. Н.О. Sirenko, О.В. Kuzyshun, В.О. Talankin, R.V. Hrynevych, Междунар. научн.-практ. конф. "Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов» (ПГУАС, Пенза, 2012), с. 40.
22. Н.О. Sirenko, О.В. Kuzyshun, В.О. Talankin, R.V. Hrynevych, Междунар. научн.-практ. конф. "Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных



- ресурсов» (ПГУАС, Пенза, 2012), с. 40.
23. А.А. Кутьков, Г.А. Сиренко, В.И. Гладков, В.С. Смирнов, Вопросы оборонной техники, 83, Сер. II (1970).
  24. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, М.М. Добро вольська, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (2), 469 (2010).
  25. А.А. Кутьков, Н.В. Корнопольцев, Г.А. Сиренко, Труды Новочерк. политех. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки», 215, 57 (1969).
  26. Г.А. Сиренко, Н.В. Корнопольцев, А.А. Кутьков, В.Е. Андреев, Труды Новочерк. политех. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки», 215, 130 (1969).
  27. В.С. Кальницкий, Г.А. Сиренко, Труды Новочерк. политех. ин-та «Трение, износ и смазка», 263, 120 (1971).
  28. Г.А. Сиренко, В.А. Щеголев, В.С. Кальницкий, А.А. Кутьков, В.И. Гладков, Жидкая смазка: А. с. 50687 (СССР), МКИ С10М33/04 / №997652. Заявл. 16.08.68. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 6.04.70.
  29. Г.А. Сиренко, А.А. Кутьков, А.С. Смирнов, В.С. Кальницкий, В.И. Гладков, К.М. Бирюк, В.А. Щеголев, Пластическая смазка: А. с. 63570 (СССР), МКИ С10М33/04/. №1521841. Заявл. 09.07.70. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 3.07.72.
  30. Г.А. Сиренко, Пластическая смазка: А. с. 75197 (СССР), МКИ С10М33/04/. №1552979. Заявл. 3.08.72. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 14.11.73.
  31. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (3), 678 (2009).
  32. Г.А. Сиренко, А.А. Кутьков, Межвуз. сб. «Машиностроение и металлообработка», 14, 34 (1974).
  33. Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, Н.Д. Журавлев, Сб. науч. трудов: «Применение синтетических материалов», 106 (1975).
  34. О.В. Kuzyshyn, Н.О. Sirenko, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XVI, 107 (2012).
  35. Н.О. Sirenko, О.В. Kuzyshyn, R.V. Hrynevych, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XVI, 121 (2012).
  36. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, О.В. Шийчук, Проблеми трибології, 3, 64 (2003).
  37. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (2), 330 (2004).
  38. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (3), 147 (2004).
  39. Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко, Вопросы химии и химической технологии, 3, 40 (2004).
  40. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Полімерний журнал, 26 (3), 181 (2004).
  41. Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (1), 176 (2007).
  42. Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, V, 59 (2008).
  43. О.В. Кузишин, Г. Сіренко, О. Завойко, Вісник Прикарпат. нац. ун-ту імені Василя Стефаника. Хімія, IV, 57 (2004).
  44. Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, А.М. Завойко, Л.В. Новожилов, Б.Е. Смирнов, Р.В. Гриневич, З.Н. Поляков Смазка для этиленовых компрессоров сверхвысокого давления: А.с. 1063105 (СССР), МКИ С10М1/28; С10М3/22/. №3263977. Заявл. 23.03.81. Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 22.08.83. Оpubл. 1983. Бюл. №47.
  45. Г.А. Сиренко, Смазочная композиция: А.с. 1121285 (СССР), МКИ С10М1/18/. №3500694. Заявл. 15.10.82. Оpubл. 30.10.84. Бюл. №40. С. 68.
  46. Г.А. Сиренко, Смазочная композиция: А.с. 1167195 (СССР), МКИ С10М33/04; С10N30/06/. №3500693. Заявл. 15.10.82. Оpubл. 15.07.85. Бюл. №26. С. 111.
  47. Г.А. Сиренко, В.А. Венгржановский, Р.В. Гриневич, Химия и технология топлив и масел, 6, 32 (1977).
  48. Г.А. Сиренко, Р.В. Гриневич, В.А. Венгражовский, В.И. Кириченко, Сб. науч. трудов: «Применение синтетических материалов», 178 (1975).
  49. Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, А.А. Кутьков, Сб. науч. трудов: «Применение синтетических материалов», 184 (1975).
  50. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, В.І. Кириченко, Мазильна паста: Пат. 17916А (Україна), МКІ С10М5/07/. №95020851. Заявл. 23.02.95. Оpubл. 3.06.97. Оф. бюл. "Промислова власність". №5. 1997.
  51. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Мазильна композиція: Пат. 21510А (Україна), МКІ С10М5/07/. №95020852. Заявл. 23.02.95. Оpubл. 16.12.97. Оф. бюл. "Промислова власність". №2. 1998.
  52. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, Мазильна композиція: Пат. 18077А (Україна), МКІ С10М1/28; С10М1/18/. №95031240. Заявл. 20.03.95. Оpubл. 17.06.97. Оф. бюл. "Промислова власність". №5. 1997.

53. Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневецький, Вопросы химии и химической технологии, 4, 144 (2005).
54. Г.А. Сиренко, О.Л. Савьяк, А.В. Шийчук, Трение и износ, 27 (6), 659 (2006).
55. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (3), 641 (2007).
56. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Б.Л. Литвин, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (1), 189 (2009).
57. О.В. Kuzyshyn, V.I. Kyrychenko, H.O. Sirenko, L.Ya. Midak, L.M. Kyrychenko, Математичні методи в хімії і біології, 1 (2), 169 (2013).
58. О. Kuzyshyn, H. Sirenko, L. Midak, Східно-Європейський журнал передових технологій, 4 (6), 27 (2013).
59. О.В. Kuzyshyn, H.O. Sirenko, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (1), 122 (2013).
60. Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Залежність теплофізичних властивостей полімерних композитів від типу і форми наповнювачів. Хмельницький: Технолог. ін-т.-1992.- 12с.- Деп. в УкрНТЕД 30.07.1992.- №1169.- Ук.92 // Анот. в ж. "Композиційні полімерні матеріали", 1992. №6. С.12.
61. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Л.М. Кириченко, Нау.-практ. конф. «Еколого-економічна освіта в Подільському регіоні» (Хмельницький, 1995), С. 53.
62. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування» (ТУП, Хмельницький, 1996).
63. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Наук. зб: «Всеукр. наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського», 8, 25 (1998).
64. Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Полімерний журнал, 30 (4), 338 (2008).
65. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, Наук. зб: «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського», 8, 40 (1998).
66. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, 39-ий Міжнарод. Семінар: «Моделювання та оптимізація композитів. Раціональний експеримент у матеріалознавстві» (Наукова рада по комп'ютерному матеріалознавству Міжнародної інженерної академії, Одеса, 2000), С. 54.
67. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун, Зб "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах", 1 (9), 100 (2002).
68. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун, Праці Міжнародного симпозіуму "Трибофатика" (Тернопіль. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя, Тернопіль, 2002), С. 733.
69. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, VI, 57 (2008).
70. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, V, 65 (2008).
71. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Вопросы химии и химической технологии, 2, 171 (2004).
72. В.С. Кальницкий, Г.А. Сиренко, Труды Новочерк. политех. ин-та «Трение, износ и смазка», 263, 114 (1971).

**Кириченко Віктор Іванович** – доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії.

**Сіренко Геннадій Олександрович** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Нездоровін Василь Павлович** – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної технології.