

---

## ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

---

UDC 621.891.22; 678.019: 665.

Н.О. Sirenko<sup>1</sup>, М.І. Martynyuk<sup>1</sup>, V.I. Kyrychenko<sup>2</sup>, N.V. Shmaltser<sup>1</sup>,  
V.M. Kyrychenko<sup>2</sup>, O.V. Kuzyshyn<sup>1</sup>, L.Ya. Midak<sup>1</sup>

### **Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil**

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

<sup>2</sup>*Khmelnitsky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The article investigates the processes of bronze-steel pair wear rate during friction on steel 45 (HB 4,45 HPa;  $Ra_0 = 0,3 \pm 0,05$  mkm) during lubrication by chemically modified rapeseed oil with multifunctional additives. The objective of work was to establish the influence of sulphur chemically combined with glycerides of rapeseed oil, and also triphenylphosphine and benzotriazole as multifunctional additives and diphenyl sulphourea as a catalyst of sulphidation on wear-resistant properties of compositions. There were used mathematical methods of experimentation planning for obtaining of dependency models of wear rate intensity on ingredients content of lubrication composition and methodology of analysis of the obtained regularities by two-dimensional cross-cuts. As a result, we have received the adequate mathematical models of the second order from four factors with response function – volumetric intensity of wear. By the method of fixing of two factors on certain levels there were received partial mathematical models that enabled two dimensional cross-cuts analysis of dependency of response function on two aspects.

According to the analysis results there was established that the minimal values of wear rate of tin plated phosphor bronze are observed at minimal concentration of sulphur, triphenylphosphine and benzotriazole (0,1-0,2%) and high content of diphenyl sulphourea in the composition. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times, and increase of triphenylphosphine content at fixed sulphur concentration - 100 times, and narrowing of the respective area.

**Key words:** wear, steel, bronze, oil, additives, concentration, rapeseed oil, sulfur.

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, М.І. Мартинюк<sup>1</sup>, В.І. Кириченко<sup>2</sup>, Н.В. Шмальцер<sup>1</sup>,  
В.М.Кириченко, О.В. Кузишин<sup>1</sup>, Л.Я. Мідак<sup>1</sup>

### **Зносостійкі властивості металевих поверхонь при змащуванні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової олії**

<sup>1</sup>*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,*

*вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

<sup>2</sup>*Хмельницький національний університет,*

*вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна*

У статті досліджено процеси швидкості зношування пари спиж-сталь, під час тертя по сталі 45 (HB 4,45 ГПа;  $Ra_0 = 0,3 \pm 0,05$  мкм) та змащування хімічно модифікованою ріпаковою олією з багатофункціональними добавками. Метою роботи було встановлення впливу сульфору, хімічно поєданого з гліцеридами ріпакової олії, а також трифенілфосфіна і бензотриазола як багатофункціональних добавок і дифенілтіосечовини в якості каталізатора сульфуровання на зносостійкі властивості композицій. Використано математичні методи планування експериментів

для одержання моделей залежності інтенсивності зношування від вмісту інгредієнтів складу змащення та методики аналізу отриманих закономірностей двовимірними перерізами. В результаті отримано адекватні математичні моделі другого порядку з чотирьох чинників з функцією відгуку – об'ємної інтенсивності зношування. Методом фіксації двох чинників на певних рівнях були отримані часткові математичні моделі, які дозволили двовимірний аналіз поперечних перерізів залежності функції відгуку на два аспекти.

За результатами аналізу встановлено, що мінімальні показники швидкості зношування цинового спіжа спостерігаються за мінімальних концентраціях сульфур, трифенілфосфіна і бензотриазола (0,1-0,2%) і високого вмісту дифенілтіосечовини в композиції. Збільшення вмісту сульфур в композиції призводить до збільшення мінімальних значень питомої зносостійкості в 10-20 разів, а також до збільшення вмісту трифенілфосфіна при фіксованій концентрації сульфур – у 100 разів та звуження відповідної площі зносу.

**Ключові слова:** знос, сталь, спіж, олія, добавки, концентрація, ріпакова олія, сульфур.

*Стаття постуила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018*

## Introduction

Plant oils have a great potential as independent lubricant materials as disperse environments for composite liquid and viscous lubrications for reduction of metal surfaces' wear rate [1-9]. The research results of properties of plant oils have shown that during heavy-load metal contact the rapeseed oil had the best antifriction and wear-resistant properties for steel lubrication out of 11 plant oils [3, 5]. Besides, base mineral and synthetic oils (excluding polyglycols), majority of their viscosity increasing agents and special purpose additives have low biodegradability level, low coefficient of chemical and biological oxygen uptake, and frequently – toxic [2, 10].

Rapeseed oil significantly excels mineral and synthetic oils in ecological properties [4, 11], but has a chain of essential disadvantages: high chemical activity, and therefore, thermodynamic instability, first of all, at the expense of a big number of unsaturated bonds in the structure of acids' triglycerides; insufficient for disperse environment viscosity; relatively low anti-tearing and wear-resistant properties and protection of metal surfaces from welding at the points of contact during friction and wearing out [12].

Effective method of modification of rapeseed oil glycerides is introduction into their structure of tribochemically active elements S, P, Cl, that along with forming of high anti-tearing and wear-resistant properties, improve oils' resistance to oxidation [2, 4].

There are methods that may improve these properties of rapeseed oil:

- creation of technological compositions based on polyoxypropylene glycols and rapeseed oil [13];
- triboactivation of chemical processes on metal contact, for example, by introduction of tribopolymeric additive based on cyclic imine [15] in presence of rapeseed oil [14];
- regulation of polarity and functional properties of rapeseed oil and modification of thereof during its treatment by electromagnetic field [16];
- oxyethylation of rapeseed oil or its chemical modifications [17-19];

- chemical modifications of rapeseed oil, namely: reduction of nonsaturation via dimerization and polymerization that lead to obtaining of dibasic [4]; reaction of re-esterification [20] by monohydric alcohols (alcohol exchange) and substitution of acyl groups of ester (acidolysis); possible exchange reactions between glycerides [20]; increase of stability of nonsaturated molecules of plant oil can be achieved by geometric isomerisation of dibonds and oxidation of its unstable components with further cleaning using activated charcoal and argosites [4]; specific direction is multi-stage chemical processing of rapeseed oil with formation of esters, mono- and dicarboxylic acids, and so on; effective method of modification of rapeseed oil glycerides is introduction into their structure of tribochemically active elements S, P, Cl, that along with forming of high anti-tearing and wear-resistant properties, improve oils resistance to oxidation [2, 4];

- optimization of multicomponent compositions based on rapeseed oil or its chemical modifications [21-23].

Technology of sulphidation of rapeseed oil is reviewed in [12, 21, 24, 25], properties of the received products – in [26-30], influence of sulphur concentration on products' properties – in [12, 21, 24, 25, 31, 32], and structure of compositions – in [33-36].

The aim of research was to find dependency of steel surface wear rate, and also intensities of tin plated phosphor bronze surface wear rate during friction on steel 45 on reciprocal influence of the components of chemically modified rapeseed oil.

## I. Experimental part

### 1. Technology of sulphidation of rapeseed oil.

There was proposed a simple and economically expedient method of chemical modification of rapeseed oil [12], based on the process of its sulphidation at heating till 205-220°C during 1,5-3 hours. Such method enables solution of series of

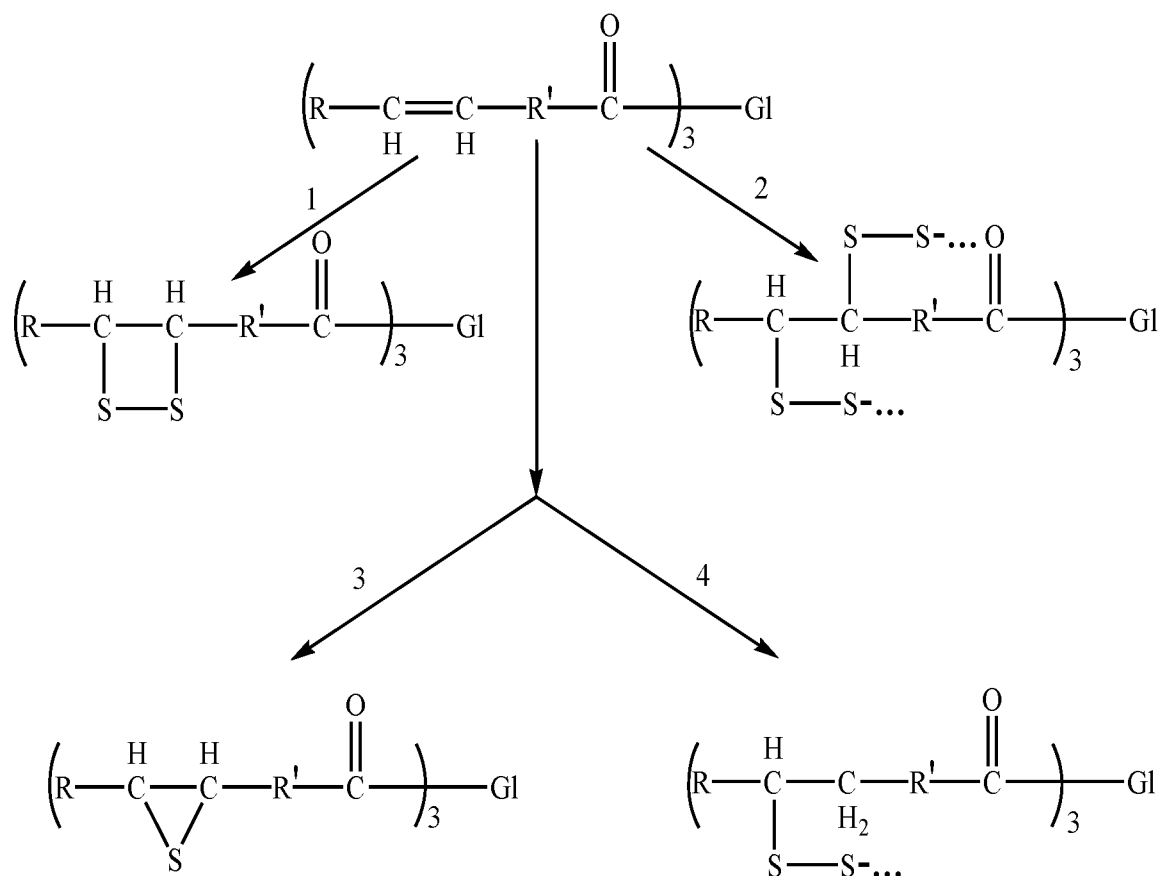
technological tasks: first, to eliminate some essential disadvantages of rapeseed oil (quite high chemical activity and insufficient viscosity); second, to introduce into oil structure active in the zone of fraction sulfide-S-, disulfide -S-S- and polysulfide groups, and thus to supply oil with properties of sulphated additive. Kinetics and duration of this process shall depend on sulphur content added to rapeseed oil. Sulphidation of structure of rapeseed oil will enable use of modified oil as a disperse phase of new oils as additive to basic oils (petroleum and synthetic).

In the process of sulphidation occurs modification of carbon acid residues of rapeseed oil glycerides that can be achieved in different ways: a) conversion of unsaturated residues into saturated through the reactions of addition; b) cross-linking of certain part of acid residues, intra- and intermolecular, increasing molecular weight of rapeseed oil triglycerides, and therefore, its viscosity; c) introduction of sulphur atoms into the structure of acid residues. Thus, the essence of chemical modification of oil triglycerides can be approximately

presented by such schemes of intra- and intermolecular reactions:

Depending on mass percentage of sulphur introduced during oil sulphidation, it is possible to predict formation of products that vary in viscosity. Thus, introduction of more than 12% of sulphur causes formation of very viscous, and further, quasi-solid products (25%) at the expense of cross-linking of acid residues both by plane and dimensional sulphide and polysulphide groups.

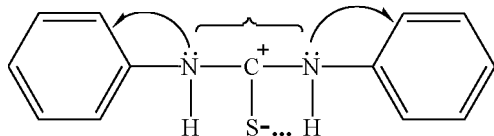
However, it turned out [12] that sulphurized oil also has certain disadvantages, such as insufficient wear-resistant and welding-resistant properties during application in heavy-duty pairs like steel-steel, steel-bronze. With purpose of increasing of antifriction properties of lubrication compositions based on sulphurized rapeseed oil or its mixtures with mineral oils, there was proposed in [33] introduction into their structure of a number of universal additives whose concentration (%) can vary depending on destination of composition: sulphur 1-25%, diphenyl sulphourea 0,1-3,2%, triphenylphosphine 0,1-1,7%, benzotriazole 0,1-1,7%.



where Gl – glycerine residues of oil triglycerides

Let us consider arguments concerning the choice of reagents:

1. DSU (diphenyl sulphourea) (0,1-3,2%) performs multifunctional role:

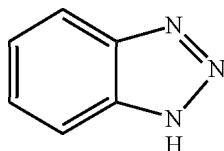


a) catalyst of rapeseed oil sulphidation (without such catalyst the process develops at 210-220°C with significant oxidation destruction); after adding DSU the selectivity of reaction will increase and temperature decrease to 185-190°C (the process developed at 195-200°C), and therefore, thermo oxidation destruction of oil glycerides will decrease;

б) at the expense of high polarization of molecules, DSU is anti oxidizer as during the course of sulphidation reaction as during the course of reaction of oil exploitation, and also at the expense of the reaction of detachment of phenol radicals ( $C_6H_5^\bullet$ ) during heating, that break the development of oxidizing chains;

в) DSU – inhibitor of corrosion at the expense of influence of positive center of molecule on the increase of potential value of micro anode areas via absorption of DSU molecules on the surface of metal or alloy in the zone of fraction with such oil.

2. TPP (triphenylphosphine)  $[P(C_6H_5)_3]$  and BTA (benzotriazole):



are universal anti-wear and anti-tearing additives that are effectively absorbed by fraction surfaces due to high polarity of their molecules (chemisorbtion, Van der Waals' forces) and form near surface chemisorbtion film with oriented structure where specific chemical compounds are formed and decompose (phosphides, sulphides, nitrides of metals, complex combinations of metals and so on), improving tribotechnical characteristics: friction, wear rate, tear index, critical loads, welding. Thus, combination of three quite active elements in the structure of additives (phosphorus, nitrogen, sulphur) at their optimal rate within the oil composition will create maximally possible anti-tear, anti-wear and anti-welding effects during fraction and wear.

## 2. Technology of preparation of composition:

- **At low concentration of sulphur (1-8%):** DSU is added to rapeseed oil at 60-70°C as catalyst, then finely divided sulphur is introduced and the mixture is heated while stirring (30-35 rpm of mixer) to 195-200°C. Appearance of foam at 165-170°C proves the beginning of intensive sulphidation, after which the heating is reduced to temperature growth of

10-15°C per 20 minutes; after 0,5 hour of slow cooling the heating cycle is repeated to 195-200°C and maturing at this temperature of 200±5°C during 10 minutes. The mass is cooled to 100°C and nitrogen is flushed through it during 10 minutes, then dissolved at 100°C alternately during stirring of triphenylphosphine (TPP) and benzotriazole (BTA); mixture is heated at 100°C during more 10-15 minutes;

- **At high concentration of sulphur (8-25%):** sulphidation is done practically according to the mentioned methodology, but following three stages of heating to 195-200°C, moreover DSU is dissolved at the first stage, then 1/3 of sulphur in rapeseed oil, and the rest of sulphur (2/3) is added equally in two stages.

## 3. Tribotechnical testing.

Research of anti-friction properties of oils during lubrication of friction pair steel-steel was done on four balls friction machine: steel balls ШХ-15 (HRC 60-65) diameter 12,7 mm [37, 38]. Index of properties – mean diameter of wear spot per time  $\tau=4$  hours at normal load per 3 balls  $N=300$  H (per one ball  $N_1=123$  H), quantity of rotations of upper ball - 1440 per minute (rotation frequency  $f=24$  c<sup>-1</sup>), number of repeated tests – 3.

Research of functional properties of oils for pair tin plated phosphor bronze 6,5 – 0,15 – steel 45 was performed using three pin tribometer KHTI-72. Three pin friction machine [38] had three cylinder pins of 10±0,1 mm in diameter and 15±0,05 mm in depth with rounded end of  $r_c=6,35$  mm in radius, obtained with help of shaping cutter on lathe, with butt-ends sliding on steel 45 (HB 4,45HPa;  $Ra_0=0,3\pm 0,05$  Mm), speed  $v=0,5$  m/s, friction sections – 0...10 km – first phase and 10...25 km – second phase. Breaking in was done without lubrication till obtaining of wear scar of the samples of (2±0,1) in diameter provided normal load for one sample of 50N. After breaking in metal surface was cleaned again till  $Ra_0=0,2\pm 0,02$  Mm.

Onto the metal surface was applied about 1 mm layer of oil. Conditions during the experiment performance: first stage – normal load for one butt-end was 200 N; second stage – normal load for one butt-end 350 N, temperature measured in 1 mm from the surface of the counterbody was 50±2°C.

According to the pressure scheme sphere-plane for steel, constant specific loads varied from the initial pressure  $p_0=64$  MPa  $\ll$  HB (for tin plated phosphor bronze 6,5-0,15 HB 863 MPa) to pressure  $p_K$ .

## 4. Experiment planning.

We used the central composition rotatable plan of the second order for four factors [22-24]: mass percentage of sulphur (S) ( $X_1$ ), diphenyl sulphourea ( $X_2$ ), triphenylphosphine ( $X_3$ ), benzotriazole ( $X_4$ ). Factors and variance levels are provided in Table 1.

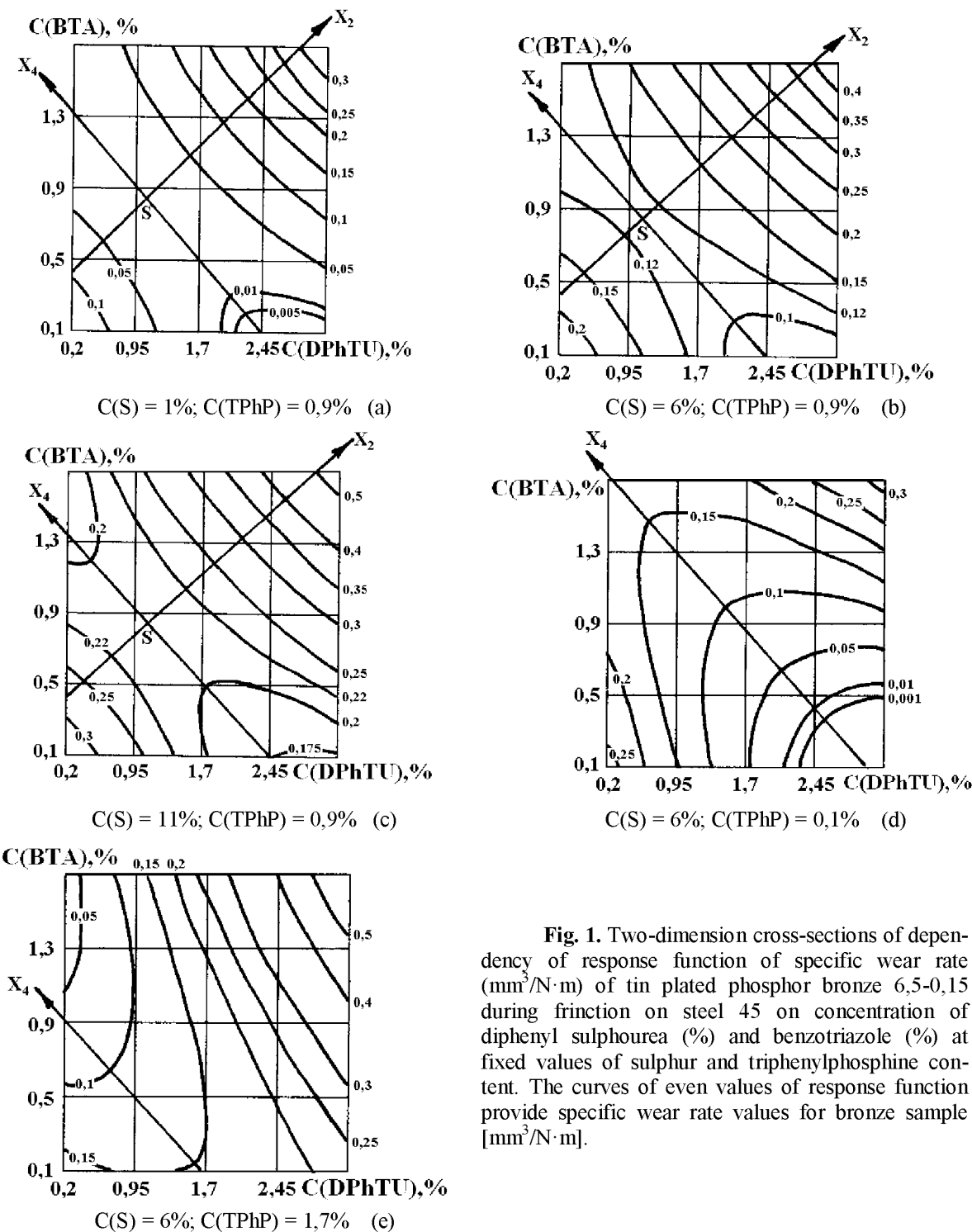
As response functions  $Y_1$  were chosen specific wear rate ( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ) (for pair bronze (tin plated phosphor bronze) 6,5-0,15 – steel 45). Experimental model – polynomial of the second order. Hypothesis of significance of model coefficients was verified using Student’s test [41], (insignificant coefficients as compared with experiment deviation were discarded with  $\alpha=0,05$ ), model adequacy at the level of dispersion of reproduction with  $\alpha=0,05$  was checked using Fisher test [40, 42].

## II. Results and discussion

### 1. Analysis of mathematical models.

After realization of experiment plan and statistical analysis there was obtained an adequate equation in code values of factors as follows:

$$Y_2 \cdot 10^6 = 0,13 + 0,0448X_1 + 0,0259X_2 + 0,0207X_3 + 0,0296X_4 + 0,0274X_2X_3 + 0,03275X_2X_4 + 0,013 X_2^2 + 0,0105X_4^2 \quad (1)$$



**Fig. 1.** Two-dimension cross-sections of dependency of response function of specific wear rate ( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ) of tin plated phosphor bronze 6,5-0,15 during friction on steel 45 on concentration of diphenyl sulphourea (%) and benzotriazole (%) at fixed values of sulphur and triphenylphosphine content. The curves of even values of response function provide specific wear rate values for bronze sample [ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ].

Table 1

## Factors and variance levels

Quantity factors	Components' content, mass percentage			
	S (X <sub>1</sub> )	DPhSU (X <sub>2</sub> )	TPhP (X <sub>3</sub> )	BTA(X <sub>4</sub> )
Base level (0)	6	1,7	0,9	0,9
Variance interval	2,5	0,75	0,4	0,4
Upper level (+1)	8,5	2,45	1,3	1,3
Lower level (-1)	3,5	0,95	0,5	0,5
Upper «star point» (+2)	11	3,2	1,7	1,7
Lower «star point» (-2)	1	0,2	0,1	0,1

Table 2

## Canonical equations of response function at fixed values of factors

Coordinates of center and angular displacement	Canonical equation
at X <sub>1</sub> =-2; i X <sub>3</sub> =0: S (-0,8; -0,1); α=42,8 <sup>0</sup>	Y-0,0277= 0,0282X <sub>2</sub> <sup>2</sup> - 0,0047X <sub>4</sub> <sup>2</sup>
at X <sub>1</sub> =0; i X <sub>3</sub> =0: S (-0,8; -0,1); α=42,8 <sup>0</sup>	Y-0,1173= 0,0282X <sub>2</sub> <sup>2</sup> - 0,0047X <sub>4</sub> <sup>2</sup>
at X <sub>1</sub> =+2; i X <sub>3</sub> =0: S (-0,8; -0,1); α=42,8 <sup>0</sup>	Y-0,2069= 0,0282X <sub>2</sub> <sup>2</sup> - 0,0047X <sub>4</sub> <sup>2</sup>
at X <sub>1</sub> =0; i X <sub>3</sub> =-2: S (-3,0; 3,3); α=42,8 <sup>0</sup>	Y-0,1801= 0,0282X <sub>2</sub> <sup>2</sup> - 0,0047X <sub>4</sub> <sup>2</sup>
at X <sub>1</sub> =0; i X <sub>3</sub> =+2: S (1,4; -3,6); α=42,8 <sup>0</sup>	Y-0,1743= 0,0282X <sub>2</sub> <sup>2</sup> - 0,0047X <sub>4</sub> <sup>2</sup>

Analysis of the received equations using invariants of determination of the center of the figure and surface appearance [40] has shown that for diameter of wear spot and specific wear intensity of pair tin plated 6,5-0,15 – steel 45 the dependencies of response function of three factors at fixed value of the fourth factor have the form of two-sheet hyperboloid.

When choosing optimal parameters we construct two-dimensional cross-sections of response function (1) for fixed values of two factors that enables to get an idea regarding regularity of change of optimization criterion at varying factors. For this, we have fixed each factor on a certain level (-2; 0; +2), and defined coordinates of a new

center S, angular displacement of new axes of coordinates α and transposed the obtained regression equation (2) into canonical as follows:

$$Y - Y_S = B_{jj}X_j^2 + B_{ii}X_i^2. \quad (2)$$

The received results are provided in Table 2.

Figure 1 represents two-dimensional cross-sections of dependency of response functions of specific wear rate for pair tin plated phosphor bronze 4-0,25 – steel 45 on concentration of diphenyl sulphourea (%) and benzotriazole (%) at fixed content values of sulphur and triphenylphosphine.

Analysis of these cross-sections at minimal value of sulphur content (C(S)=1%) shows that minimal values of wear rate are observed at minimal concentration of

benzotriazole (0,1-0,2%) and high concentration of diphenyl sulphourea in the composition, however the area of low values of response function is very broad and depends on interaction of two factors: concentration of diphenyl sulphourea and benzotriazole, moreover the lines of even values response functions' minimal values correspond to compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and low concentration of benzotriazole or vice versa. Concomitant increase of X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> leads to increase of response function. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times (Fig. 1 b-c), while coordinates of the new center remain unchanged. The nature of dependency does not change as well, but the area of minimal values narrows and corresponds to the compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and minimal concentration of benzotriazole. At minimal value of triphenylphosphine content (Fig. 1d) minimal values of response functions are observed in compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and benzotriazole content of 0,1-0,5%. Reduction of diphenyl sulphourea concentration and increase of benzotriazole content leads to increase of target function. At low concentration of diphenyl sulphourea in the composition (0,5-1,3%) wear rate does not depend on benzotriazole content, and at high concentration of benzotriazole in the composition it does not depend on diphenyl sulphourea content.

Increase of triphenylphosphine at fixed sulphur content leads to alteration of coordinates of a new center and increase of wear rate. At triphenylphosphine concentration = 1,7% (Fig. 1e) the minimal values of response function are observed in the compositions with minimal diphenyl sulphourea and high benzotriazole content. At diphenyl sulphourea concentration = 1-2%, and triphenylphosphine concentration = 1,7% wear rate almost does not depend on benzotriazole content.

Maximal values of response function are observed in the compositions with maximal content of diphenyl sulphourea and benzotriazole (in the range of factor space). For low content diphenyl sulphourea and benzotriazole compositions the target function almost does not depend on triphenylphosphine content.

## 2. The analysis of the IR-spectra of the rapeseed oil.

### 2.1. The analysis of the IR-spectra of the rapeseed oil before and after testing on FBFM.

During the decoding of the IR-spectra, the conclusion comes out of the chemical composition of the rapeseed oil for the saturated and unsaturated fatty acids [43]: saturated fatty acids: 2-4% palmitic; ~ 1% stearin, begen and lignocerin; ~ 0.5% Myristic and Arachin; unsaturated fatty acids: 15-60% oleinic; 5-60% erucic; 15-20% linoleic; 7-9% linolenic and 2-7% gadolinic.

The selected rapeseed oil has got a low content of the erucic acid.

The strips of the vegetable oils at the intensity  $A$  can be divided into 4 groups:

- 1)  $A < 0,2$ ;
- 2)  $0,2 \leq A < 0,4$ ;
- 3)  $0,4 \leq A < 0,8$ ;
- 4)  $A \geq 0,8$ .

According to this classification, the following characteristic bands are observed in the rapeseed oil output (Table 3.):

- 1)  $A < 0,2$ : 463, 582, 620, 1400, 1654, 2680, 2729, 3469, 4258, 4335  $\text{cm}^{-1}$ ;
- 2)  $0,2 \leq A < 0,4$ : 723, 1098, 1120, 1241, 1276, 1378, 1419, 3008  $\text{cm}^{-1}$ ;
- 3)  $0,4 \leq A < 0,8$ : 1165, 1466, 1712  $\text{cm}^{-1}$ ;
- 4)  $A \geq 0,8$ : 1746, 2854, 2925  $\text{cm}^{-1}$ .

In the IR-spectra of the raw rapeseed oil (Fig. 2), the band at an area of 3469  $\text{cm}^{-1}$  points to a possible intramolecular hydrogen bond, and the intensive bands in the region 3008, 2925, 2854  $\text{cm}^{-1}$  confirm the presence of strong intra-molecular bonds, even the presence of the chelate formations (a weak band in the region 1654  $\text{cm}^{-1}$  indicates again the formation of the chelate compounds and the hydrogen bonds).

The band in the 1746  $\text{cm}^{-1}$  region indicates the presence of the normal saturated esters, possibly the presence of the  $\alpha$ -diketonefirms, and the band in the region 1712  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of the saturated aliphatic acids (the saturated monobasic fatty acids that do not contain electrophilic substituents, branched chains). Streams in the area of "fingerprints" characteristic of the deformed oscillations of SOO- (1466  $\text{cm}^{-1}$ , 1419  $\text{cm}^{-1}$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$ , 1378  $\text{cm}^{-1}$ ), confirm the presence of esters (1165  $\text{cm}^{-1}$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 1098  $\text{cm}^{-1}$ ) and correspond to the deformed oscillations of C-H (723  $\text{cm}^{-1}$ , 620  $\text{cm}^{-1}$ , 463  $\text{cm}^{-1}$ ). A band in the region of 1241  $\text{cm}^{-1}$  may indicate the formation of an epoxy group corresponding to the beginning of the process of oxidation of the rapeseed oil, but this band of the medium intensity, and the confirmation of these data in other sections of the spectrum was not found.

The results of the decoding of the IR spectra of the rapeseed oil before (Fig. 2) and after (Fig. 3) testing in the critical conditions on the triomicorum FBFM are summarized in Table. 3.

### 2.2. The analysis of the IR-spectra of the chemical modifications of the rapeseed oil.

1) In the IR spectra of sulfur (3.5% S) rapeseed oil, the following characteristic bands (Fig. 4) and (Table 4) are observed in the intensity (compared with the original oil):

- 1)  $A < 0,2$ : 463, 584, 620, 786, 1844, 2028, 2681, 2732, 3469, 4260, 4333  $\text{cm}^{-1}$ ;
- 2)  $0,2 \leq A < 0,4$ : 723, 1036, 1419  $\text{cm}^{-1}$ ;
- 3)  $0,4 \leq A < 0,8$ : 967, 1103, 1120, 1242, 1378, 1464, 1777  $\text{cm}^{-1}$ ;
- 4)  $A \geq 0,8$ : 1165, 1745, 2854, 2926  $\text{cm}^{-1}$ .

In this case, the bands with a wave number (and intensity) of 1,400  $\text{cm}^{-1}$  disappear ( $A = 0,150$ ), 1654  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,149$ ), 1712  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,422$ ), 3008  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,373$ ), at the same time there are new bands with the wave numbers (and intensity) of 786  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,092$ ), 967  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,564$ ), 1036  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,326$ ), 1777  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,575$ ), 1844  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,087$ ), 2028  $\text{cm}^{-1}$  ( $A = 0,009$ ), the intensity of the band 2925-22926  $\text{cm}^{-1}$  does not change and the intensity of the remaining bands increases: 723, 1165, 1745, 2854  $\text{cm}^{-1}$  in 1,2-1,5 times.

The absorption bands in the region of 3469  $\text{cm}^{-1}$ , 2926  $\text{cm}^{-1}$ , 2854  $\text{cm}^{-1}$ , 2681  $\text{cm}^{-1}$  were found in the IR spectrum of the sulfurized rapeseed oil (3.5% S), as well as in the rapeseed oil, so that there are the strong intramolecular hydrogen bonds. In the section 1844  $\text{cm}^{-1}$  and 1777  $\text{cm}^{-1}$ , the strips indicate the presence of the aromatic rings. The band in the region 1745  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of normal saturated esters. In the area of "fingerprints" we find the deformed oscillations of COO - a weak band of 1237  $\text{cm}^{-1}$  indicates the derivatives of thiourea, and the

strips in the region  $1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$  confirm the presence of esters. The band in the area of  $967\text{ cm}^{-1}$  also indicates the presence of the aromatic rings. Attention should be drawn to a very weak absorption bands in the region of  $620\text{ cm}^{-1}$  and  $584\text{ cm}^{-1}$ , which are characteristic of secondary S-C bonds.

**2) The IR spectrum of the sulfurized rapeseed oil** with a content of 6% S (Figure 6) is similar to the 3.5% S rapeseed oil spectrum, but in some regions of the spectrum there is a shift of characteristic bands. The streams in the region  $3469\text{ cm}^{-1}$ ,  $2927\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  indicate the presence of strong intramolecular bonds. In the infrared spectra of the sulfur (6% S) rapeseed oil, the following characteristic bands are observed in this intensity (compared with 3.5% S olefins) (Table 4):

- |  |       |
|--|-------|
| 1) $A < 0,2$ : 462, 582, 620, 797, 1586, 2680, 2732, 3469, 4258, 4331 $\text{cm}^{-1}$ ; | } (6) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$ : 723, 967, 986, 1032, 1377, 1417 $\text{cm}^{-1}$ ;               |       |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$ : 1099, 1120, 1239, 1465 $\text{cm}^{-1}$ ;                        |       |
| 4) $A \geq 0,8$ : 1164, 1748, 2854, 2927 $\text{cm}^{-1}$ .                              |       |

At the same time, the bands with the wave numbers (and the corresponding intensity) disappear  $1777\text{ cm}^{-1}$  ( $A = 0,575$ ),  $1844\text{ cm}^{-1}$  ( $A = 0,087$ ) and  $2028\text{ cm}^{-1}$  ( $A = 0,009$ ), at the same time, the new ones bands appear with the wave numbers (and the intensity)  $986\text{ cm}^{-1}$  ( $A = 0,216$ ) and  $1586\text{ cm}^{-1}$  ( $A = 0,026$ ), the intensity of the bands in the region  $1745\text{--}1748$ ,  $2854$ ,  $2926\text{--}2927\text{ cm}^{-1}$  does not change, and the intensity of the bands in in the region of  $462\text{--}463$ ,  $582\text{--}584$ ,  $2680\text{--}2681$ ,  $2732$ ,  $3469\text{ cm}^{-1}$  in 2-2,8 times, in the region  $723$ ,  $786\text{--}787$ ,  $967$ ,  $1032\text{--}1036$ ,  $1417\text{--}1419$ ,  $4258\text{--}4260$ ,  $4331\text{--}4333\text{ cm}^{-1}$  in 1,5-1,7 times and in 1,2-1,3 times for the other lanes.

Unlike the spectrum of the rapeseed oil, + 3,5% S, for the spectrum with 6,0% S in the region of  $1844\text{ cm}^{-1}$  and  $1777\text{ cm}^{-1}$ , no bands are observed. The band in the region  $1748\text{ cm}^{-1}$  indicates the saturated esters - this band is shifted from the previous spectrum. A new weak band in the region of  $1586\text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of an aromatic ring, this fact confirms a band of  $967\text{ cm}^{-1}$ . The bands in the region  $1465\text{ cm}^{-1}$ ,  $1417\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$  correspond to the deformed oscillation of COO.

**3) In In the raw rapeseed oil of oxyethylated** (6 mole oxyethylene per mol of oil) (Table 5), the following characteristic bands are classified according to the classification (2):

- |  |       |
|--|-------|
| 1) $A < 0,2$ : 520, 616, 723, 863, 1420, 1576, 1649, 1959, 4020, 4331 $\text{cm}^{-1}$ ; | } (7) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$ : 948, 984, 1297, 1349, 1378, 3003, 3469 $\text{cm}^{-1}$ ;        |       |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$ : 1120, 1248, 1457, 1735, 2855 $\text{cm}^{-1}$ ;                  |       |
| 4) $A \geq 0,8$ : 2925 $\text{cm}^{-1}$ .  |       |

The comparison of the IR-spectra of the initial rapeseed oil (Fig. 2, Table 4) and the initial rapeseed oil of the oxyethylene (6 moles of oxyethylene per mol of oil) (Fig. 7, Table 5) showed that:

- the bands disappeared for 463, 582, 1098, 1165, 1276, 1400, 1712, 2680, 2729, 4258  $\text{cm}^{-1}$ ;
- the new bands appeared for 520, 863, 948, 984, 1297, 1349, 1576, 1959, 4020  $\text{cm}^{-1}$ ;
- the intensity of the bands slightly decreased (up to 20%) for: 1457  $\text{cm}^{-1}$ ;
- the intensity of the bands was significantly reduced for 723  $\text{cm}^{-1}$  (by 37,6%), 1420  $\text{cm}^{-1}$  (by 18,9%), 1735  $\text{cm}^{-1}$  (by 40,4%), 2855  $\text{cm}^{-1}$  (by 41,7%), 2925  $\text{cm}^{-1}$  (60,3%), 3003  $\text{cm}^{-1}$  (32,9%);
- the intensity of the band insignificantly increased (up to 15%) for 1378  $\text{cm}^{-1}$ ;
- the intensity of the bands significantly increased: 616  $\text{cm}^{-1}$  (by 59,4%), 1120  $\text{cm}^{-1}$  (by 121,0%), 1248  $\text{cm}^{-1}$  (by 30,3%), 1649  $\text{cm}^{-1}$  (by 32,1%), 3469  $\text{cm}^{-1}$  (262,8%), 4331  $\text{cm}^{-1}$  (53,1%).

**4) In the raw rapeseed oil oxyethylated (12 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)** (Table 5), the following characteristic bands are classified:

- |  |       |
|--|-------|
| 1) $A < 0,2$ : 526, 723, 1576, 1652, 1959, 4029, 4260, 4338 $\text{cm}^{-1}$ ;           | } (8) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$ : 847, 994, 1419, 3003, 3374 $\text{cm}^{-1}$ ;                    |       |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$ : 949, 1113, 1249, 1298, 1350, 1456, 1737, 2924 $\text{cm}^{-1}$ ; |       |
| 4) $A \geq 0,8$ : (no).  |       |

Comparison of the IR spectra of the initial rapeseed oil (Fig. 2, Table 3) and the raw rapeseed oil of oxyethylene (12 moles of oxyethylene per mol of oil) (Fig. 8, Table 5) showed that:

- the bands disappeared for 463, 582, 620, 1098, 1165, 1276, 1378, 1400, 1712, 1746, 2680, 2729, 2854, 3469,  $\text{cm}^{-1}$ ;
- new bands appeared for 526, 847, 949, 994, 1298, 1350, 1576, 1737, 1959, 3374, 4029  $\text{cm}^{-1}$ ;
- the intensity of the bands was significantly reduced for 723  $\text{cm}^{-1}$  (by 31,8%), 2924  $\text{cm}^{-1}$  (by 60,7%), 3003  $\text{cm}^{-1}$  (by 16,3%);
- the intensity of the bands slightly increased (up to 15%): 1419, 1456  $\text{cm}^{-1}$ ;
- the intensity of the band significantly increased : 1113  $\text{cm}^{-1}$  (by 117,5%), 1249  $\text{cm}^{-1}$  (by 44,9%), 1652  $\text{cm}^{-1}$  (by 153,5%), 4260  $\text{cm}^{-1}$  (by 63,5%), 4338  $\text{cm}^{-1}$  (125,6%).

**5) In the raw rapeseed oil oxyethylated (20 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)** (Table 5), the following characteristic bands are classified:

- |   |       |
|---|-------|
| 1) $A < 0,2$ : 532, 723, 1413, 1649, 1967, 2239, 2695, 3481, 4005, 4330 $\text{cm}^{-1}$ ;    | } (9) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$ : 1234, 1344, 1737 $\text{cm}^{-1}$ ;                                   |       |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$ : 842, 946, 1061, 1114, 1148, 1280, 1359, 1467, 2882 $\text{cm}^{-1}$ ; |       |
| 4) $A \geq 0,8$ : (no).   |       |

(7)



Comparison of the IR spectra of the initial rapeseed oil (Fig. 2, Table 3) and the rapeseed oil of the oxyethylene (20 mol of oxyethylene per 1 mol of oil) (Fig. 9, Table 5) showed that:

- the bands disappeared for 463, 582, 620, 1098, 1165, 1400, 1712, 2680, 2729, 2854, 2925, 3008, 3469, 4258  $\text{cm}^{-1}$ ;
- new bands appeared for 532, 842, 946, 1061, 1148, 1344, 1359, 1967, 2239, 2695, 2882, 3481, 4005  $\text{cm}_1$ ;
- the intensity of the bands slightly decreased (up to 20%) for: 1234, 1649  $\text{cm}^{-1}$ ;

- the intensity of the bands significantly decreased for 723  $\text{cm}^{-1}$  (by 69,7%), 1413  $\text{cm}^{-1}$  (by 31,6%), 1737  $\text{cm}^{-1}$  (by 70,3%);
- the intensity of the bands slightly increased (up to 15%): 1467  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Significantly increased the intensity of the bands: 1114  $\text{cm}^{-1}$  (by 127,0%), 1280  $\text{cm}^{-1}$  (by 119,2%), 4330 (by 63,7%).

Table 3

## The analysis of the IR-spectra of the rapeseed oil.

Rape oil		Rape oil after testing on FBFM	
$\nu=\text{cm}^{-1}$	A	$\nu=\text{cm}^{-1}$	A
463	0,013	460	0,01249
582	0,021	-	-
620	0,024	616	0,033628
723	0,229	723	0,250832
1098	0,310	1098	0,337021
1120	0,336	1120	0,362917
1165	0,628	1165	0,572624
-	-	-	-
1241	0,355	1240	0,363135
1276	0,264	-	-
1378	0,243	1378	0,26157
1400	0,150	-	-
1419	0,217	1419	0,20849
1466	0,473	1466	0,461287
1654	0,049	1653	0,069177
1712	0,422	1712	0,421005
1746	1,228	1746	0,773188
2680	0,043	-	-
2729	0,039	-	-
2854	1,326	2854	0,777045
2925	2,028	2925	0,814581
3008	0,373	3008	0,401845
3469	0,033	3469	0,064725
4258	0,024	4260	0,029328
4335	0,026	4334	0,031117

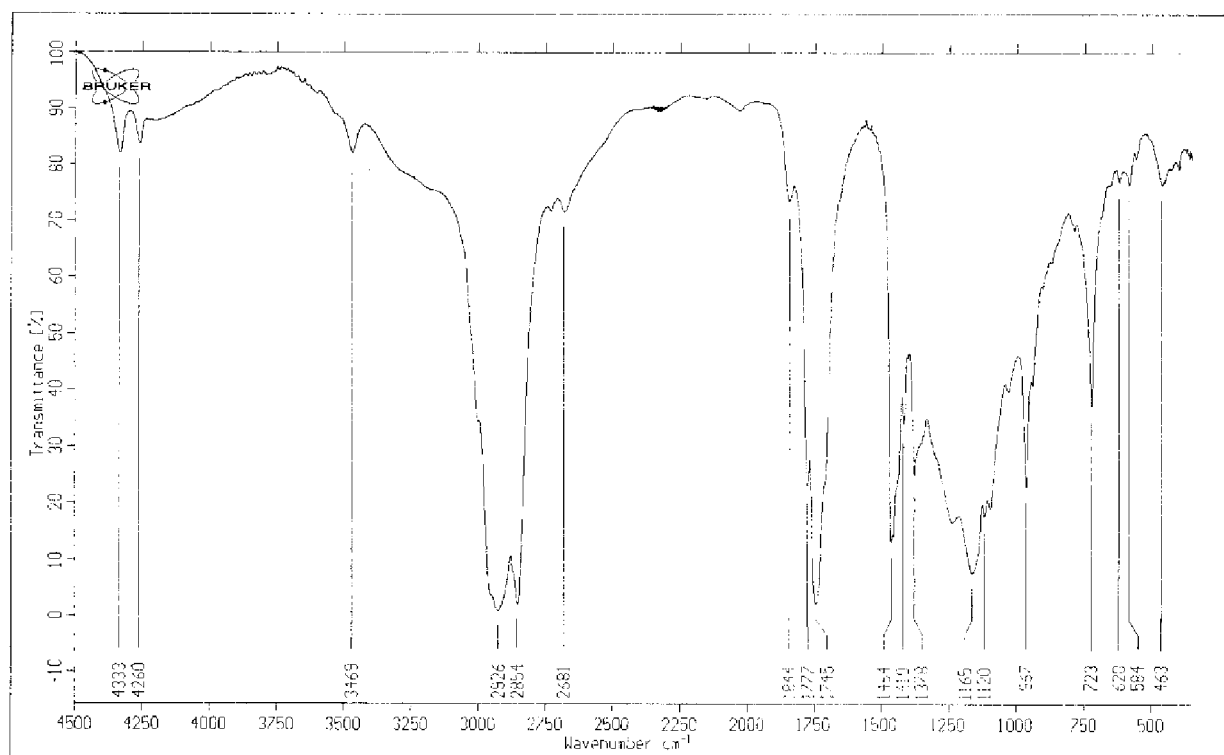


Fig. 4. IR-spectra of sulfur (3,5% S) the rapeseed oil (Kt-2)

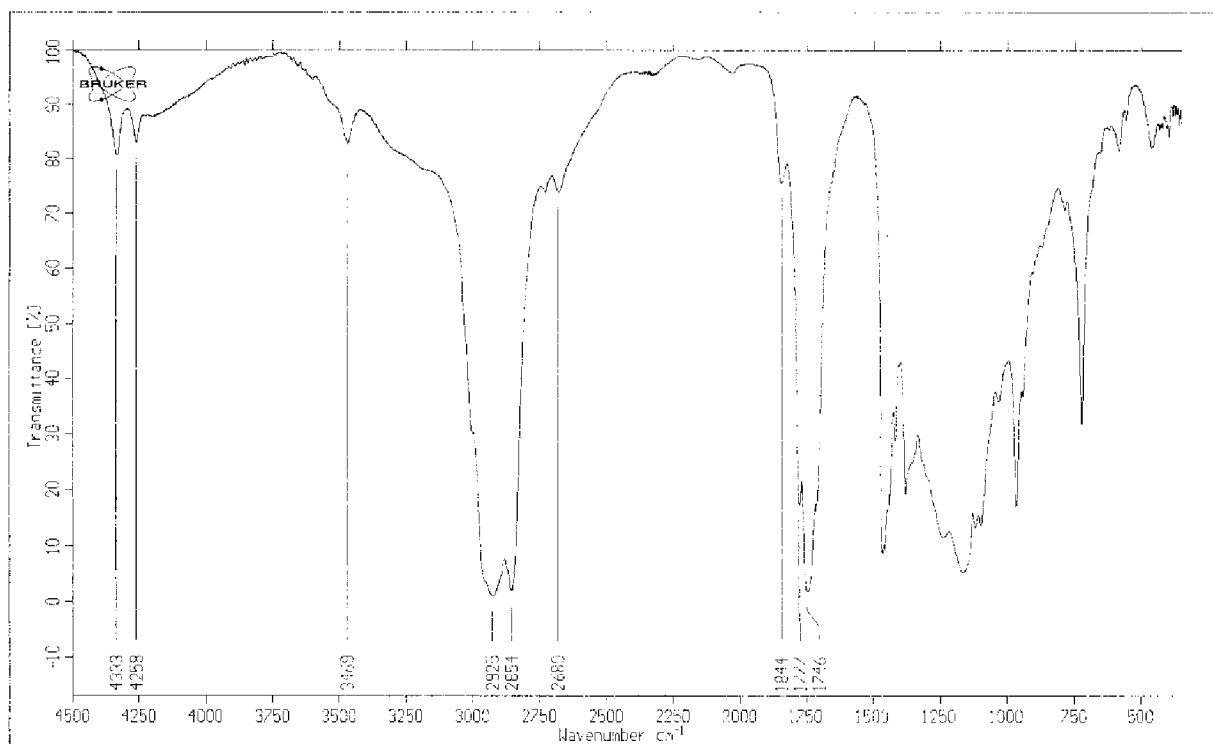


Fig. 5. IR-spectra of the sulfurized rapeseed oil (3,5% S) (Kt-2) after testing on FBFM under the critical conditions during a dynamic contact "steel ChKh-15 - ChKh-15 steel" at the high pressure during 1 hour

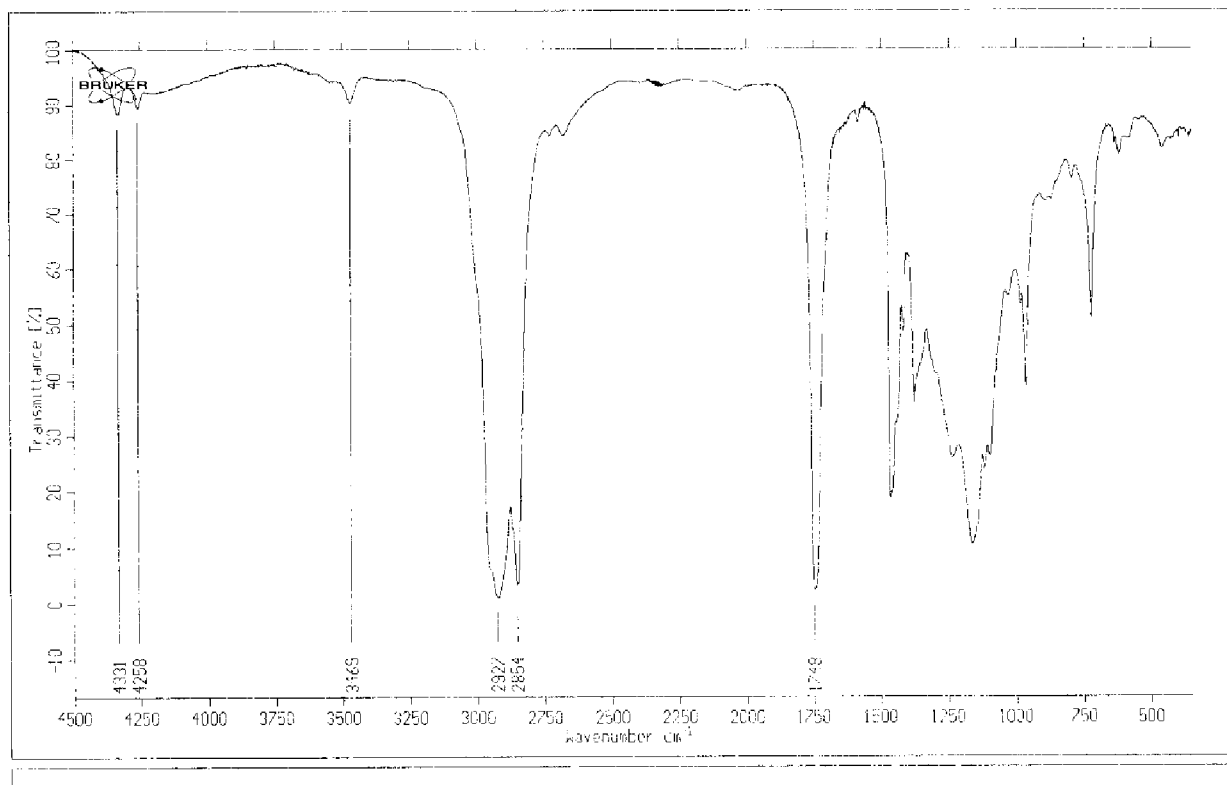


Fig. 6. IR-spectra of the rapeseed oil of sulfur (6% S) (Kt-2)

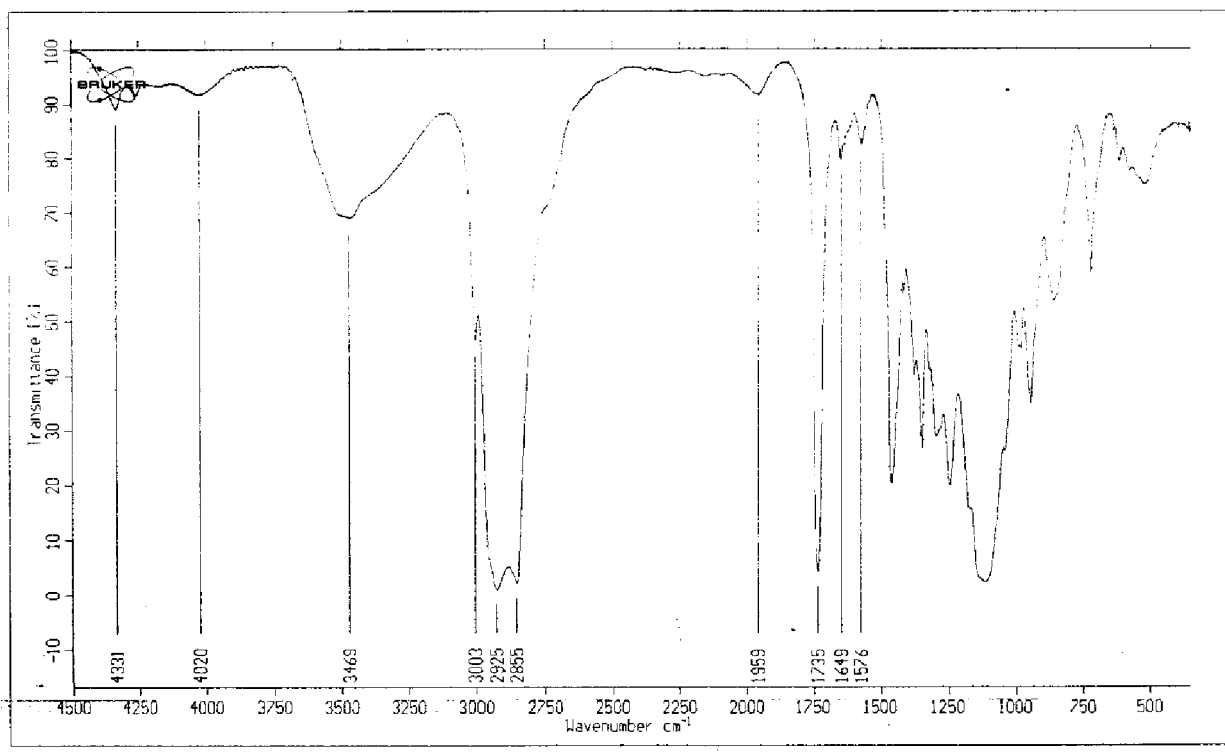


Fig. 7. IR-spectra of the rapeseed oil of the oxyethylene (6 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)

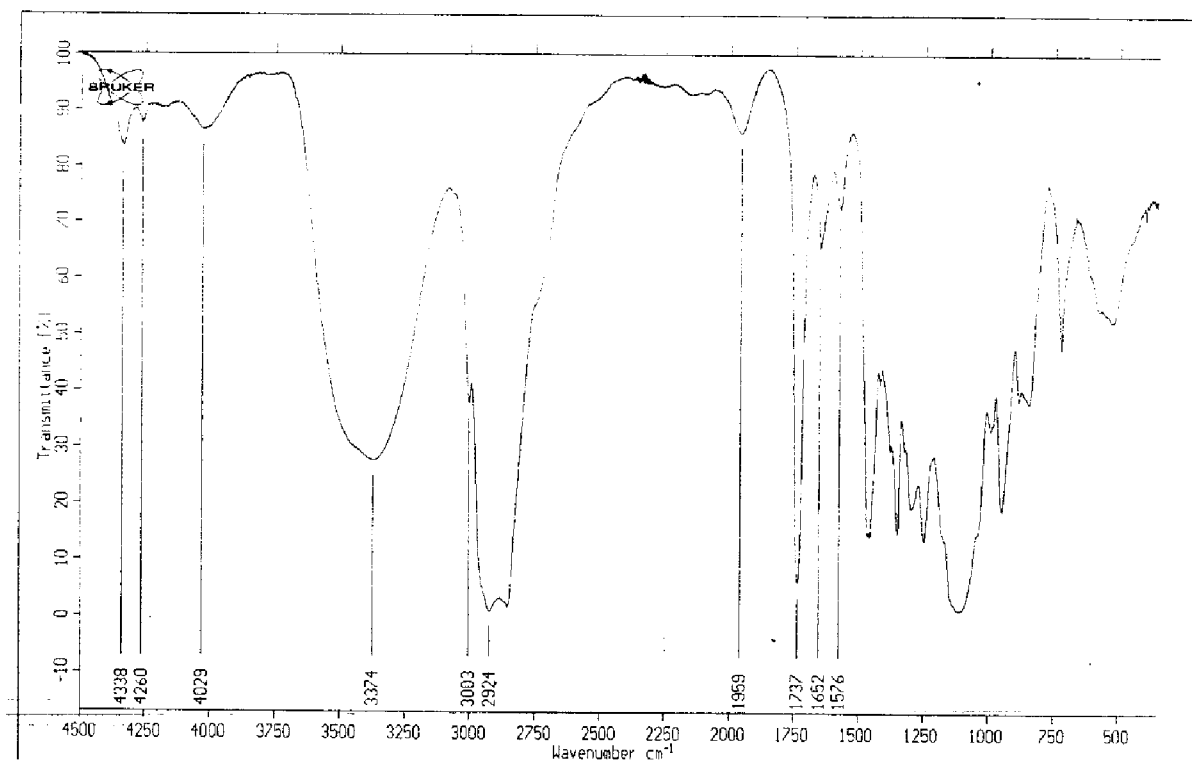


Fig. 8. IR spectra of the rapeseed oil of the oxyethylene (12 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)

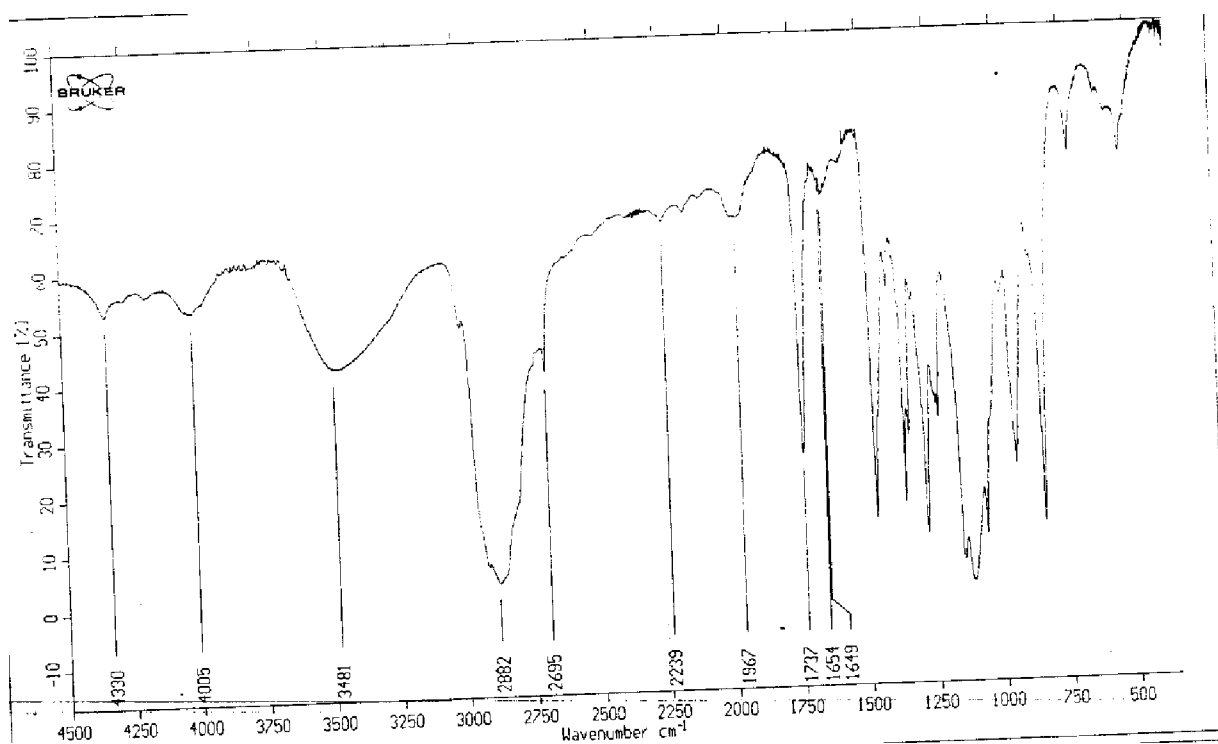


Fig. 9. Infrared spectra of the rapeseed oil of the oxyethylene (20 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)

Table 4

## Characteristic bands and intensity of IR-spectra of the rapeseed oil and its products of sulphurization

Rape rapeseed oil (100%)		Rape oil + 3,5% S		Rape oil + 6% S		Rape oil + 3,5% S after tests on FBFM	
$\nu'$ , $\text{cm}^{-1}$	A	$\nu'$ , $\text{cm}^{-1}$	A	$\nu'$ , $\text{cm}^{-1}$	A	$\nu'$ , $\text{cm}^{-1}$	A
1	2	3	4	5	6	7	8
463	0,013	463	0,049	462	0,024	464	0,046
–	–	–	–	–	–	557	0,033
582	0,021	584	0,050	582	0,018	585	0,056
620	0,024	620	0,046	620	0,036	–	–
723	0,229	723	0,353	723	0,236	723	0,466
–	–	786	0,092	797	0,059	784	0,118
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	967	0,564	967	0,352	966	0,724
–	–	–	–	986	0,216	–	–
–	–	1036	0,326	1032	0,208	1032	0,410
1098	0,310	1103	0,651	1099	0,529	1098	0,814
1120	0,336	1120	0,671	1120	0,564	1120	0,834
1165	0,628	1165	1,014	1164	0,920	1164	1,257
1241	0,355	1242	0,692	1239	0,531	1242	0,916
–	–	–	–	–	–	–	–
1378	0,243	1378	0,531	1377	0,397	1378	0,689
1400	0,150	–	–	–	–	–	–
1419	0,217	1419	0,391	1417	0,260	1417	0,505
1466	0,473	1464	0,795	1465	0,658	1464	0,997
–	–	–	–	1586	0,026	–	–
1654	0,049	–	–	–	–	–	–
1712	0,422	–	–	–	–	–	–
1746	1,228	1745	1,527	1748	1,600	1746	1,760
–	–	1777	0,575	–	–	1777	0,742
–	–	1844	0,087	–	–	1844	0,111
–	–	2028	0,009	–	–	2032	0,010
2680	0,043	2681	0,117	2680	0,048	2682	0,127
2729	0,039	2732	0,123	2732	0,052	2728	0,129
2854	1,326	2854	1,552	2854	1,392	2854	1,666
2925	2,028	2926	2,030	2927	2,028	2925	2,024
3008	0,373	–	–	–	–	–	–
3469	0,033	3469	0,067	3459	0,031	3469	0,079
4258	0,024	4260	0,072	4258	0,043	4258	0,079
4335	0,026	4333	0,080	4331	0,049	4333	0,091

### Conclusions

**1. Minimal values of wear rate of tin plated phosphor bronze** are observed at minimal concentration of sulphur, triphenylphosphine and benzotriazole (0,1-0,2%) and high content of diphenyl sulphourea in the composition. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times, and increase of triphenylphosphine content at fixed sulphur concentration – 100 times, and narrowing of the respective area.

**2. At concentration of sulphur = 1 % and benzotriazole = 0,9 %** in the range of factor space, wear rate of the materials is  $(0,01 - 0,08) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  and depends on triphenylphosphine and diphenyl sulphourea, moreover the lines of even values of response function correspond to lubrication compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and low concentration of triphenylphosphine or vice versa. At concentration of diphenyl sulphourea = 1,3-2% wear rate does not depend on triphenylphosphine content.

**3. In diphenyl sulphourea low content** compositions the influence of benzotriazole content on wear rate of the materials was not found as well as there was not found the influence of triphenylphosphine content on wear rate of the

materials in high content benzotriazole lubrication compositions.

**4. The conducted IR-spectral analysis of the rapeseed oil** and the chemical modifications of the rapeseed oil.

Table 5

Characteristic bands and intensity of infrared spectra of the oxyethylene the rapeseed oil

Rape oil is the oxyethylated (6 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)		Rape oil is the oxyethylated (12 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)		Rape oil is the oxyethylated (20 mole oxyethylene per 1 mol of oil)	
$\nu=\text{cm}^{-1}$	A	$\nu=\text{cm}^{-1}$	A	$\nu=\text{cm}^{-1}$	A
520	0,053	526	0,120	532	0,082
616	0,038	-	-	-	-
723	0,143	723	0,156	723	0,069
-	-	847	0,233	842	0,580
863	0,174	-	-	-	-
948	0,308	949	0,425	946	0,442
984	0,234	994	0,283	-	-
-	-	-	-	1061	0,600
1120	0,743	1113	0,731	1114	0,763
-	-	-	-	1148	0,678
1248	0,463	1249	0,514	1234	0,335
1297	0,369	1298	0,443	1280	0,579
1349	0,389	1350	0,505	1344	0,356
1378	0,276	-	-	1359	0,489
1420	0,176	1419	0,243	1413	0,148
1457	0,462	1456	0,515	1467	0,522
1576	0,049	1576	0,083	-	-
1649	0,065	1652	0,124	1649	0,047
1735	0,732	1737	0,673	1737	0,364
1959	0,020	1959	0,044	1967	0,044
-	-	-	-	2239	0,031
-	-	-	-	2695	0,154
2855	0,773	-	-	2882	0,601
2925	0,806	2924	0,797	-	-
3003	0,250	3003	0,312	-	-
-	-	3374	0,400	-	-
3469	0,120	-	-	3481	0,120
4020	0,023	4029	0,042	4005	0,045
-	-	4260	0,039	-	-
4331	0,040	4338	0,057	4330	0,043

#### I. Використані власні літературні джерела інформації авторами поданої статті

1. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно модифікованої ріпакової оливи // Фізика і хімія твердого тіла, 2007. – Т. 8, №3. – С. 641-650.

2. О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.В. Кузишин, О.В. Шийчук, Г.О. Сіренко. Рослинні оливи як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової олії, олій горішків карпатського та сибірського кедру // Фізика і хімія твердого тіла, 2008. – Т. 9, №2. – С. 394-406.

3. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як. Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла, 2009. – Т. 10, №4. – С. 905-918.

4. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, О.В. Шийчук, В.І. Кириченко. Хімічна структура та антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій // Математичні методи в хімії і біології, 2013. – Т. 1, №1. – С. 33-51.

5. Сіренко Г.О. Властивості мастильних наноплівків під час надвисоких тисків: Монографія / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин – За редакцією Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: ПП Петраш К. Т., 2015. – 336 с. ISBN 978-966-97500-7-5.
6. Сіренко Г.О. Фізичні методи дослідження речовин: Атлас ІЧ та ЯМР-спектрів. ІЧ – спектри: навчально-мет. посіб. [2-ге видання, стереотипне] / Сіренко Г.О., Стефанюк Г.Я., Фундюр Д.А., Мартинюк М.І., Шмальцер Н.В. - Івано-Франківськ: Супрун В.П., 2017. – 108с. – Форм.3. – Рис.48. – Табл.15. – Літ57. ISBN 978-617-7468-07-2.
7. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко В.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч. II Мастильні матеріали: монографія. – Івано-Франківськ: вид. Супрун В.П., 2017. – 288 с. – Літ.141. – Форм.81. – Рис.83. – Табл.80. ISBN 978-966-8969-86-7.
8. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Івано-Франківськ: вид. Супрун В.П., 2017. – 508 с. – Літ. - 366. – Форм.167. – Рис.119. – Табл.132. ISBN 978-617-7468-15-7.
9. Сіренко Г.О., Протизносні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари бронза-сталь / Г.О.Сіренко, Л.Я.Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С.172-177.
10. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я. – 2008. – Випуск VI. – С.46-55.
11. H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil // Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Series Chemistry, 2013. – Number XVII. – P.130-136.

## II. Літературні джерела інформації, які опубліковані авторами поданої статті

12. Кириченко В.І. Мастильно-охолоджувальні засоби із технічних олій: функціональні властивості та їх вплив на ефективність обробки металів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – №4. – С. 17-25.
13. Кириченко В.В. Особливості системного підходу до комплексної переробки соєвої олії на біосинтетичні мастильні матеріали із визначеними властивостями / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 5. – С. 14-22.
14. Кириченко В.В. Переестерифікація технічних олій олігомерними гліколями 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.
15. Кириченко В.В. Технологічні основи переробки технічних олій намастильно-охолоджувальні засоби для обробки металів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – К., 2008. – № 5. – С. 35-43.
16. 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.
17. Кириченко В.В. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій на 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.
18. Кириченко В.В. Якісні біоматеріали з технічних олій: Стан і перспективи переробки / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 3. – С. 9-18.
19. Кириченко Л.М. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олій / Л.М. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2003. – № 6. – С. 163-169.
20. Кириченко Л.М. Раціональний метод оптимізації нових мастильних композицій / [Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський] Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів «Раціональний експеримент у матеріалознавстві». – 2000. С. 54-55.
21. Кириченко Л.М. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем / [Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В.І. Ковтун] // Зб. «Вимірювальна та обчислювальна

техніка в технологічних процесах». – Хмельницький: Технол.ун-т Поділля, 2002. Вип. 9. – Т. 1. – С. 100-103.

22. Кириченко Л.М. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олив /Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун // Проблеми трибології. – Хмельницький: ТУП, 2002. – № 1. – С. 34-39.

23. Кириченко Л.М. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії в базові матеріали для паливно-мастильної галузі / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 2. – С. 171-178.

24. Кириченко В.І. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контексті екобезпечних технологій одержання і використання / К.В. Бондаренко, С.В. Бойченко, В.І. Кириченко // Зб. наукових праць Вінницького національного аграрного ун-ту. Серія: Технічні науки, -2011. - Вип. 7– С. 44-50.

25. Кириченко В.І. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій / [В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський] // Тези допов. Міжнар. наук.-техн. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин». – Хмельницький. – 17-19. 10. 2001. – Хмельницький, 2001. – С. 49-51.

26. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Ч.11.Технологический процесс производства и эффективность использования продукции / В.И. Кириченко, В.В. Кириченко // Масложировой комплекс.–Днепропетровск: Эксперт-Агро, 2010. – № 2 (29). – С. 43-49.

27. Кириченко В.І. Композиційні мастильні біоматеріали із технічних олій: трибохімічні аспекти їх ефективного використання / В.І. Кириченко // Вісник Хмельницького національного ун-ту. – Хмельницький: ХНУ, 2012. – №3. – С.71-78.

28. Кириченко В.І. Композиційні мастильні матеріали із технічних олій: нанотехнології одержання і використання /В.І. Кириченко // Проблеми трибології. Міжн. наук-техн. журнал. – Хмельницький :ХНУ, 2012, № 2. – С. 67-73.

29. Кириченко В.І. Мастильні матеріали із технічних олій: Технологічні та трибологічні аспекти / В.І. Кириченко, С.В. Бойченко, Л.М. Кириченко // Науково-техн. журнал НАУ Наукоємні технології. – Київ: НАУ. – 2012. – №3.– С. 45-51.

30. Кириченко Л.М. Нові мастильно-охолоджувальні засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський // Вісник Технологічного ун-ту Поділля. –Хмельницький: ТУП, 2001. – № 3, ч. I. – С. 95-99.

31. Кириченко В.І. Технології перероблення технічних олій на біосинтетичні матеріали та раціонального їх використання / В.І. Кириченко, С.В. Бойченко // Зб. праць наук. - практ. конф. Казантип – Еко-2011: Екологія, енерго- і ресурсосбереження, охорона окружающей среды. – Харків, Укр. ДНТЦ “Енергосталь”, 2011. – С. 118-125.

32. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Ч. 1. Научно-технические основы производства / В.И. Кириченко, В.В. Кириченко// Масложировой комплекс. – Днепропетровск : Эксперт-Агро, 2010. – № 1 (28). – С. 39-44.

33. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство СОС для обработки металлов: Сообщение 2. /В.И. Кириченко, В.П. Нездоровин, Г.С. Поп // Вісник ХНУ. – Технічні науки – Хмельницький: № 5, 2013. – С. 93-100.

34. Кириченко В.И. Комплексная переработка технических растительных масел: Концепция, методы и технологии / В.И. Кириченко, С.В. Бойченко, Л.М. Кириченко, В.П. Нездоровин // Энерготехнологии и ресурсосбережение.– научно-техн. журнал НАН Украины, – К.: 2013.- №4 – С. 31-40.

35. Сіренко Г.А. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла / Г.А. Сіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 6. – С. 659-664.

36. Сіренко Г.О. Властивості мастильних наноплівків під час надвисоких тисків: Монографія / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин – За редакцією Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: ПП Петраш К. Т., 2015. – 336 с.

37. Сіренко Г.О. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, №1. –С. 69-78.

38. Сіренко Г., Сав'як О. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. “Хімія”, Вип. III, С.117-141 (2002).

39. Сіренко Г.О. Зношування металічних поверхонь при машенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / [Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко] //Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8. – № 3. – С. 641-650.



40. Сіренко Г.О. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксигетильованої ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як //Тези допов. десятої української конференції з високомолекулярних сполук. – К.: Ін-т високомол. сполук НАНУ, 2004. – С. 162.
41. Сіренко Г.О. Хімічна структура та антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій / [Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, О.В. Шийчук, В.І. Кириченко] // Математичні методи в хімії і біології. – Івано-Франківськ: 2013. – Т. 1, № 1. – С. 33-51.
42. Пат. 65014 Україна, С 10 М 115/00, С 10 М 101/04, С 10129/08, С 10 М 137/00. Мастильна композиція / В. І. Кириченко, Л. М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявл. 24.04.2003.; опубл. 15.09.2006., Бюл. № 9.
43. Пат. 65753 Україна, С 10 М 177/00, 111 /06, С 07 С 67/00, 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.
44. Пат. 71073 Україна, С 10 М 129/56, С 10 М 133/08, 135/00. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявл. 16.07.2003.; опубл. 15.11.2004 ., Бюл. № 11.
45. Пат. 84484 Україна, С 10 М 177/00, 105/00; С 07 С 67/00, С 11 С 3/00. Спосіб одержання базових для галузі мастильних матеріалів біосинтетичних олів / В.В. Кириченко, В.І. Кириченко. – Заявл. 15.02.2007.; опубл. 27.10.2008., Бюл. № 20.
46. Пат. 91623 Україна, С 10 М 177/00, 111/00, 141/00; С 07 С 67/00, 319/00. Спосіб одержання базових для галузі мастильних матеріалі біосинтетичних олів-присадок поліфункціональної дії / В.В. Кириченко, В.І. Кириченко, О.М. Полумбрик. – Заявл. 24.12.2008.; опубл. 25.06.2010., Бюл. № 12.
47. Пат. 18077А Україна, МКІ С10М1/28; С10М1/18. – Мастильна композиція / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, №95031240. – Заявл. 20.03.95. - Опубл. 17.06.97. - Бюл. «Промислова власність». - № 5. – 1997.
48. Sirenko H.O. Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors / H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, N.V. Shmaltser, M.I. Kretoy, A.M. Zavoyko, O.V. Kusyshyn // Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. – Series Chemistry. – Number XXI. – 2017. – P.4 – 43.
49. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. – Дис. доктора технічних наук за спец. 05.16.06. – Київ: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 290с.

**Sirenko H.O.** – Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Chemistry;

**Martynyuk M.I.** – Ph.D. student of Department of Chemistry;

**Kyrychenko V.I.** – Professor, Doctor of Pedagogical Sciences, Professor of Department of Chemistry;

**Shmaltser N.V.** – Ph.D. student of Department of Chemistry;

**Kuzyshyn O.V.** – Ph.D (Phys.-Math.Sci), Associate Professor of Department of Chemistry of the Environment and Chemical Educat

**Midak L.Ya.** – Ph.D (Phys.-Math.Sci), Associate Professor of Department of Chemistry of the Environment and Chemical Educa