

ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.891.22.

Н.В. Шмальцер, Г.О. Сіренко

Використання рослинних олив як мастильних матеріалів (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
бул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Розглянуто застосування рослинних олій (олив) у вузлах тертя металевих пар. Приведена аналіза властивостей рослинних олив антифрикційного призначення та шляхи їх хемічної модифікації.

Ключові слова: рослинні олії, мастильні оліви, тертя, зношування, властивості, хемічна модифікація.

Стаття поступила до редакції 14.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

1. У роботі [1] наведено окремі випадки застосування рослинних олив, а саме:

- пальмової оліви у складі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів - для обробки металів;
- ріпакової оліви і оліви з суріпиці у сульфідовому вигляді для антифрикційних присадок;
- бавовняної оліви у вихідному, гідрованому або сульфідовому стані - для багатофункціональних присадок;
- соєвої оліви - для протизносних і антифрикційних присадок.

2. Розглядаються [2] концептуальні підходи до вирішення проблеми переробки технічних олив (ТО) у проміжні і цільові біопродукти для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохемічні та інші аспекти проблеми. Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО, зокрема ріпакової олії в базові біоматеріали, які характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю технології тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій на основі ТО.

Розроблено механізм трибохемічної взаємодії нових біоолив із поверхнями металів

вузлів тертя, а також його впливу на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні властивості як олій, так і змащувальних олив. Практичне значення роботи [2] підтверджено результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічними дослідженнями нових матеріалів.

3. Досліджено [3] вплив ріпакової і соняшникової олій на індекс в'язкості олійнооливних композицій. Показано, що введення до складу базових нафтових олив згаданих олій покращує їх в'язкісно-температурні властивості і уможливлює отримання високоіндексних оливних композицій.

Підвищення індекса в'язкості нафтових олив можливе за рахунок введення до їх складу компонентів з високими в'язкісно-температурними властивостями. До таких компонентів віднесено соняшникову і ріпакову олії, які можна отримати з відновлювальних джерел сировини.

Основними перевагами згаданих олій є високий індекс в'язкості, кращі порівняно з нафтовими оливами, трибологічні характеристики, екологічна безпечність, а для ріпакової олії – її доступність. Очевидно, цим можна пояснити зацікавленість у використанні рослинних олій як змащувальних матеріалів і проведенні досліджень у цьому напрямку. Так, відомі роботи з дослідження можливості покращання термічної стабільності рослинних олій ; використання соняшникової олії для змащування двигунів . У

той самий час відсутні публікації з впливу рослинних олій на в'язкісно-температурні властивості оливно-олійних композицій.

4. Розглядаються [4] концептуальні підходи до розв'язання проблеми переробки технічних олій (ТО) в проміжні і цільові біосинтетичні продукти і матеріали із визначеними властивостями для різних галузей і, зокрема, для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохемічні та хеммотологічні аспекти проблеми.

Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО, зокрема ріпакової та соєвої олій, а також їх композицій з рициновою олією в базові біоматеріали, що характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій. Розроблений механізм трибохемічної взаємодії нових біоолів із поверхнями вузлів тертя та їх вплив на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні властивості олій і одержаних з них олив. Практичне значення роботи підтверджено результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічним дослідженням нових матеріалів.

5. Одним із альтернативних ресурсів [5] для виготовлення біодеградуючих змащувальних матеріалів можуть стати тваринні та рослинні жири після попередньої очистки – рафінації, які представляють собою суміш різних за складом ацилгліцеридів та інших речовин у відносно низькій концентрації. Триацилгліцериди структурно схожі до нафтових базових олив та являються ключовим компонентом при виготовленні біодеградуючих змащувальних матеріалів.

Використання мастил на основі тваринних жирів обмежується, через їх низьку в'язкість та здатність до окиснення в процесі експлуатації. В статті [5] описано процес окиснення тваринних та рослинних жирів, проведено порівняльну аналізу для визначення подальших перспектив використання їх в якості мастильних матеріалів.

6. У роботі [6] **оцінено** **трибологічні властивості** високоолеїнових рослинних олій в порівнянні з синтетичними моторними мастилами для двотактних двигунів. Розв'язано проблему оптимізації складу присадок в базових рослинних оліях, описано лабораторні випробування модельних трибосистем двотактного двигуна з визначенням швидкості зношування і сили тертя. Відзначено інтенсифікація прояву ефекту Ребіндра на металевих поверхнях тертя при використанні рослинних олій.

7. Завод «АРІАН» провів дослідження [7] щодо застосування ріпакової олії у виробництві гідралічних, індустріальних і трансмісійних олив. В результаті проведеної наукової роботи завод не рекомендує у виробництві саме моторних олив використовувати ріпакову олію як компонент, тому, що при підвищених температурах воно зазнає небажане розкладання і деструкцію. При виробництві моторних олив вищих серій заводом використовуються суміші поліальфаолеїнових і нафтових компонентів.

8. Розроблена [8] "Концепція про доцільність організації виробництва в Україні паливно-мастильних матеріалів із рослинних олій", яка враховує прогностичні потреби у рослинних оліях певної якості, а також у біопаливах і мастильних матеріалах на їх основі, напрями їх застосування в різних галузях господарства з акцентами на доцільність і ефективність використання ріпакової олії. У лабораторних умовах розроблено екологічно прийнятні моторні, індустріальні, трансмісійні й гідралічні оліви, емульгатори-стабілізатори дисперсійних систем для нафтогазодобувної промисловості та інші поверхнево-активні речовини різного практичного призначення, які за якістю не поступаються і є конкурентоспроможними імпортним аналогам.

9. Розглянуто [9] переваги використання рослинних олій, зокрема, ріпакової, для заміни нафтопродуктів.

Виявлено, що найсуттєвішою вадою ріпакової олії (та й взагалі рослинних олій) у чистому вигляді, є недостатня термічна і термоокиснювальна стабільність. Проте відмінні в'язкісно-температурні характеристики в широкому діапазоні напруг зсуву, дають підстави для використання ріпакової олії для створення оліви для двотактних двигунів, де низька термічна і окиснювальна стійкість істотного значення не мають, оскільки у цих двигунах відсутній картер, а, отже, і нагрів палива й оліви при високих температурах, і в кожному робочому такті відбувається повне згорання оліви, яка подається разом з паливом.

Відзначено, що біооливи моторні характеризуються покращеними в'язкісно-температурними властивостями, температурою спалаху понад 200 °C, біорозкладуваністю за СЕС-L-33-T-82 понад 97% і за базовими показниками відповідають сучасним вимогам - забезпечують високу чистоту двигуна, високі пускові характеристики при холодному і гарячому старті, бездоганний стан поршневих кілець і захист їх від зношування та корозії, а також екологічністю.

Завдяки антикорозійним властивостям такі оліви можуть використовуватись також для внутрішньої консервації двотактних двигунів на період зберігання, транспортування і сезонного

виведення технічних засобів з експлуатації. Важливою є і та обставина, що використання власної відтворюваної рослинної сировини дозволяє в 2-4 рази зменшити вартість біооліви у порівнянні з аналогічними імпортними оливами, які закуповуються в Швеції чи Німеччині.

Оліва для гіdraulічних систем будівельної, дорожньої, піднімально-транспортної та іншої техніки, яка експлуатується на відкритому повітрі, а також у гіdraulічних системах металообробних верстатів, пресовому й іншому промисловому гіdraulічному обладнанні, відноситься до мастил змішаного типу і поєднує в собі біорозкладованість та покращені в'язкісно-температурні властивості рослинних олій з високою термоокисною стійкістю нафтових олив.

10. Розглянуто [10] деякі

особливості впливу олив рослинного походження на основні показники мастильних матеріалів під час механічної обробки. Показано основні технологічні та екологічні аспекти MOTC(мастильно-охолоджуючих технологічних засобів) рослинного походження.

Показано [10], що MOTC на рослинній основі, мають високі мастильні властивості, суттєво змінюють механізм контактних процесів, знижуючи роль адгезійних явищ, обумовлюючи у порівнянні з дією MOTC на основі мінеральних олив у 1,5-2,0-кратне зменшення геометричних параметрів загальмованих шарів і нарости, довжини контакту стружки з передньою поверхнею інструмента. У показниках, що відображають об'ємні процеси дії MOTC рослинної природи, підкоряючись загальним закономірностям впливу середовищ, фіксується, рівним таким MOTC на мінеральній основі, а саме рівнем їх швидкості і питомих контактних навантажень. Другим обмеженням є температура з верхнім рівнем 350-400 ° С, що визначає межу їх застосування низькорежимним операціями конкретизує завдання пошуку нових способів їх впровадження у виробництво.

11. У статті [11] порівнюються вихідні характеристики тваринних жирів та рослинних олій як основи для мастильних матеріалів. Порівнюють вміст жирних кислот, залежність в'язкості від температури, швидкості зсуву для рослинних олій та тваринних жирів, а також для гліцеридів синтезованих на їх основі.

12. У роботі [12] запропоновано енергетичний параметр - питома робота зношування тестового матеріалу у випробуваної мастильному середовищі, який пов'язаний з роботою тертя на видалення обсягу матеріалу з поверхні тертя. Зазначений параметр оцінює діапазон роботи протизносних присадок у змащувальному матеріалі і дозволяє диференціювати ефективність протизносних присадок. На підставі проведених експериментальних досліджень з оцінки трибологічних властивостей мастильних

матеріалів і робочих рідин різного призначення зроблено висновок, що в математичних моделях за розрахунком швидкості зношування і коефіцієнта тертя необхідно використовувати інтегральний показник, який є більш чутливою характеристикою в порівнянні з іншими параметрами і базується на енергетичних теоріях тертя та зношування.

13. У статтях [13,14] розглянуто перспективи використання рослинних олій як базової сировини для виготовлення мастильних матеріалів. Визначено основні фізико-математичні та трибологічні характеристики мастильних матеріалів на основі рослинних олій в порівнянні з синтетичними та нафтовими оливами. Визначена швидкість зношування модельних трибосистем при використанні мастил на основі рослинних олій.

Виділено значний недолік мастильних матеріалів на основі рослинних олій такий, як їх здатність до піноутворення, що може викликати труднощі в експлуатації агрегатів з циркуляційною системою змащування. Також вони схильні до окиснення під час зберігання та в процесі експлуатації. Проте, такі недоліки можна усунути шляхом підбору присадок.

14. Досліджено [15] реакцію взаємодії сульфуру з метиловими етерами ненасичених жирних кислот рослинних олій та вплив технологічних параметрів на властивості сульфуровмісних сполук. Вивчено активуючу дію різних добавок на хід реакції і вихід продукту, а також їх вплив на антикорозійний захист. Встановлено, що під час сульфорування перегнаних метилових етерів активатори одноразово виконують функції інгібітора корозії, тоді як у випадку неочищених вихідних продуктів для забезпечення необхідних антикорозійних властивостей слід додатково вводити пасиватори. Показано, що синтезовані продукти з підвищеним вмістом сульфуру забезпечують низький коефіцієнт тертя, що дає підстави рекомендувати їх до застосування в якості протизносових присадок до мастильних матеріалів, які працюють у режимі тертя та зношування в агресивних середовищах.

15. У статті [16] розглянуто перспективи використання рослинних олій як базової сировини для виготовлення мастильних матеріалів. Виконано обґрунтування експлуатаційних вимог до рідких олив та робочих рідин на базі рослинних олій.

До позитивних якостей рослинних олій віднесено те, що вони мають високий індекс в'язкості (І В), який становить 162-163, тоді як у нафтових олив величина індексу в'язкості складає 80 – 100. Високий індекс в'язкості забезпечує зниження механічних втрат на тертя при низьких температурах та дає можливість легкого запуску двигуна в зимовий період експлуатації.

Суттєвою перевагою рослинних олій є змащувальні властивості, які визначалась відповідно до ГОСТ 9490-75. Змащувальна властивість рослинних олій значно перевищує нафтovий показник зносу (D_i), який характеризує протизносні властивості мастильного матеріалу і складає для соняшникової олії $D_i=0,31\text{мм}$, а ріпакової олії $D_i=0,30\text{мм}$, тоді як для нафтovих олив цей показник складає: для моторної оліви М10Г2к – $D_i=0,40\text{мм}$., для трансмісійної оліви ТАД-17И– $D_i=0,40\text{мм}$, для гідралічної оліви МГЕ-46В – $D_i=0,40\text{мм}$. Такі показники були отримані завдяки жирнокислотному складу рослинних олій, які містять олеїнову та інші жирні кислоти, що є досить потужними поверхнево-активними речовинами. Також значення показника зносу було порівняно з моторною олівою для двотактових двигунів ТАКТ-2Т ($D_i=0,63\text{мм}$), та високоочищеної нафтovої авіаційної оліви МС-20 (без присадок) ($D_i=0,90\text{мм}$). Що стосується критичного навантаження (P_k) та навантаження зварювання (P_z), рослинні олії поступаються тільки оливам М10Г2к та ТАД-17И. Це пояснюється тим, що дослідні зразки рослинних олій, на відміну від нафтovих олив, не містять ніяких протизадирних присадок. Для досліджуваних зразків рослинних олій показник критичного навантаження (P_k)

склав 617Н, а показник навантаження зварювання (P_z) – 1568Н. Відповідно для нафтovих олив: МГЕ-46В, $P_k=490\text{Н}$, $P_z=1568\text{Н}$; ТАКТ-2Т: $P_k=617\text{Н}$, $P_z=1568\text{Н}$; МС-20 $P_k=617\text{Н}$, $P_z=1568\text{Н}$.

Також до переваг рослинних олій слід віднести швидке та повне біологічне розщеплення при потраплянні в ґрунт або воду, а також те, що вони мають відновлювальну природу походження. Що стосується інших експлуатаційних показників, то вони приблизно однакові з нафтovими оливами.

16. Значну частину промислових продуктів нафтохемії, зокрема оліви та пластичні мастила, виробляють з використанням нанотехнологій, що описано в статті [17]. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дають змогу краще досліджувати процеси, що відбуваються під час отримання та експлуатації олив і мастил. Тиксотропний надлужний сульфонат кальцію одержують у трифазних зворотних емульсіях, краплі водно-метанольної фази, яких можна вважати мікронанореакторами. Високі експлуатаційні характеристики високолужних додатків і надлужних мастил можна пояснити, розглядаючи міці цих систем як нанореактори.

Використані літературні джерела інформації

1. Федорів А.С., Литвин Б.Л. Використання продуктів хемічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтovої сировини (огляд)// Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія.. – 2009. – № 7. - С. 24–28.
2. Кириченко В.В., Полумбрік О.М., Кириченко В.І. Якісні мастильні біоматеріали з технічних. Стан і перспективи переробки// Хімічна промисловість України.-2008.-№3(86).- С.9-18.
3. Паславський Я. В. Дослідження рослинних олій як перспективних компонентів високоіндексних оливних композицій / Я. В. Паславський, Н. М. Бакланова, М. Я. Удич // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2006. – № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 321–324.
4. Бондаренко К. В. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контексті і екобезпечческих технологій одержання і використання / К. В. Бондаренко, С. В. Бойченко, В. В. Кириченко // Зб. наук. праць. / Вінниц. Нац. аграр. ун-т. Сер.: Техн. науки. – 2011. – № 7. – С. 44-50.
5. Присяжна К.О. Гребенець Ю.М., Макар Р.В. Альтернативна сировина виготовлення біодеградуючих мастильних матеріалів // Наукова Україна. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015 р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015.- 361-364 с.
6. Войтов В. А. Трибологические свойства моторных масел для двухтактных двигателей внутреннего сгорания на растительной основе / В. А. Войтов, И. И. Сысенко, А. Г. Кравцов // Технический сервис агропромислового, лісового та транспортного комплексів. - 2014. - № 1. - С. 15-30.
7. Раповые «биомасла» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=311. – Название с экрана.
8. Поп Г. С. Стан, перспективи виробництва та застосування палив і мастильних матеріалів із рослинних олій / Г. С. Поп // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 12. – С. 21 – 26.
9. Г. С. Поп, д. х. н.; Л. Ю. Бодачівська. Екологічносприятливі джерела енергії, мастильні матеріали і поверхнево-активні речовини на базі рослинних олій.// Збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції “Перший Всеукраїнський з’їзд екологів”.- Вінниця, 4-7 жовтня 2006 р.-С. 149-153.
10. Кудашев С.М., Биковський С.В. Використання МОТС рослиної природи в технології машинобудування// Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві-Херсон.-2015.-Вип. №3(8)-171-175 с.

11. Мандзюк І. Тваринні жири, як альтернативна сировина для розробки складів змащувальних матеріалів / І. Мандзюк, К. Присяжна // Science and Education in Australia,America and Eurasia: Fundamental and Applied Science : The 1st International Academic Conference (Australia, Melbourne, 25 June 2014) : Papers and commentaries. – Melbourne : “Melbourne IADCES Press”, 2014. – Vol. I. – P. 75-78.
12. Войтов В.А., Левченко А.В. Интегральный критерий оценки трибологических свойств смазочных материалов на четырехшариковой машине. // Трение и износ. 2001,- Т. 22, №4, С. 441-447.
13. Войтов В.А., Левченко А.В. Лабораторный метод оценки смазывающих свойств моторных масел на четырехшариковой машине трения. Весник ХДАДТУ, 2002.- Вип.17, С. 42-48
14. Войтов В.А., Кравцов А.Г., Сисенко И.И. Перспективы использования растительных масел для изготовления смазочных материалов и рабочих жидкостей. Motrol. Lublin, 2013.- Vol. 15, №7, С. 56-62.
15. Кравчук Г.Г. Синтез сіркоорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості / Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главаті // Катализ и нефтехимия. — 2001. — № 9-10. — С. 67-72.
16. Войтов В.А., Кравцов А.Г Перспектива використання біоолів у вузлах тертя сільськогосподарської техніки із забезпеченням надійності та екологічності експлуатації // Вісник ЦНЗ АПВ Харківської області.- 2009 р.- Вип. 6.-С.229-234
17. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів / Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтшuler // Катализ и нефтехимия. — 2005. — № 13. — С. 1-8.

Автори:

Шмальцер Наталя Володимирівна – аспірант кафедри хімії

Сіренко Геннадій Олександрович – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хімії.