

УДК 621.891.22; 678.019: 665.3

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко,  
О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин

## **Зношування металічних та полімерних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено залежність діаметра плями зносу для пари криця-криця та інтенсивностей  
зношування для пар спиж- криця і ароматичний поліамід – криця від вмісту компонентів мастильної  
композиції на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи.

**Ключові слова:** зношування, діаметр плями зносу, інтенсивність зношування, криця,  
ароматичний поліамід, олива, концентрація, ріпакова олія, сірка.

H.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak, L.M. Kyrychenko, V.I. Kyrychenko,  
O.V. Shcriblyak, G.I. Grynshyn

## **Wear ability of metal and polymer surfaces in lubrication with polycomponent compositions based on chemical-modification rape-oil**

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The dependences of diameter of pattern of wear for pair steel – steel and intensities of wear for pairs:  
bronze – steel and aromatic polyamide – steel on concentration of components of oil composition based on  
chemical-modification rape-oil are investigated .

**Key words:** wear ability, diameter of pattern of wear, intensity of wear, steel, aromatic polyamide, oil,  
concentration, rape-oil, sulfur.

*Стаття поступила до редакції 29.08.2008; прийнята до друку 12.09.2008.*

### **Вступ**

Рослинні оливи перспективні як самостійні  
мастильні матеріали, так і як дисперсійні  
середовища для композиційних рідких і  
пластичних мастил для зменшення зношування  
металічних поверхонь [1-9]. Результати  
дослідження властивостей рослинних олій у  
важконавантажувальному металевому контакті  
показало, що ріпакова олія має найкращі

антифрикційні та протизносні властивості при  
мащенні сталі з 11 рослинних олій [3, 5]. Окрім  
того, базові мінеральні і синтетичні оливи (за  
виключенням полігліколей), більшість їх  
загущувачів і добавок спеціального призначення  
мають низьку швидкість біологічного розкладу,  
малий коефіцієнт хімічного і біологічного  
поглинання кисню та часто-густо токсичні [2, 10].  
Рослинні, в т.ч. і ріпакова, оливи значно  
перевищують мінеральні і синтетичні оливи за

екологічними властивостями [4, 11].

Але ріпакова олива, хоча і важлива з позиції техніко-економічної доцільності її промислового використання, має низку суттєвих недоліків з точки зору як самостійного мастильного матеріалу, так і дисперсійного середовища для пластичних мастил: а) досить високу хімічну активність, отже, термодинамічну нестабільність за рахунок, перш за все, великої кількості ненасичених зв'язків в структурі тригліцеридів кислот; б) високий вміст ерукової кислоти; в) недостатню для дисперсійного середовища в'язкість; г) відносно низькі протизадирні і протизношувальні властивості та захист металевих поверхонь від зварювання в контактних точках при терті та зношуванні [12].

Відомі методи покращення цих властивостей ріпакової оливи:

- створення технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколей та ріпакової оливи [13];
- трибоактивація хімічних процесів на металічному контакті в присутності ріпакової оливи [14], наприклад, введенням трибополімеризаційної добавки на основі циклічного іміну [15];
- регулювання полярності і функціональних властивостей ріпакової оливи і її модифікації при обробці електромагнітним полем [16];
- оксетилування ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [17-19];
- хімічні модифікації ріпакової оливи, а саме: зниження ненасиченості шляхом димеризації і полімеризації, які приводять до отримання двоосновних кислот [4]; реакція переетерифікації [20] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміна ацильних груп складного ефіру (ацидоліз); можливі обмінні реакції між гліцеридами [20]; підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олів можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та оксидацією її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [4]; окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка ріпакової оливи з утворенням складних ефірів, моно- та дикарбонових кислот тощо; ефективним способом модифікації гліцеридів ріпакової оливи є введення в їх структуру трибохемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизношувальних властивостей, покращують стійкість мастил до оксидації [2, 4];
- оптимізацією багатоконпонентних композицій на основі ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [21-23].

Технологія сульфидування ріпакової оливи розглянута в [12, 21, 24, 25], властивості отриманих продуктів – в [26-30], вплив

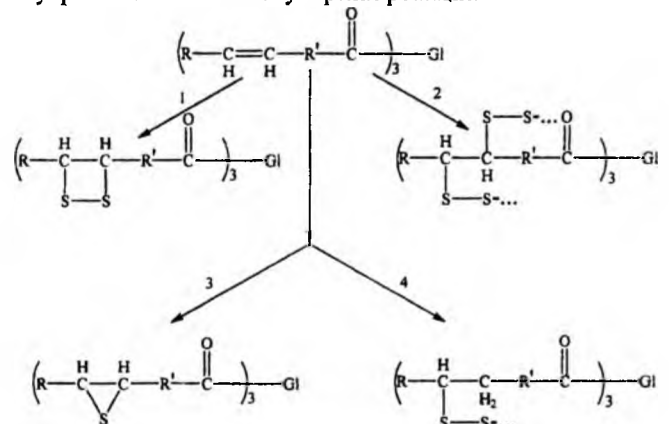
концентрації сірки на властивості продуктів – в [12, 21, 24, 25, 31, 32], а склад композицій – в [33-36].

Мета дослідження полягала в тому, щоби знайти залежність зношування поверхні сталі, а також інтенсивностей зношування поверхні оловофосфорного сплизу та ароматичного поліаміду фенілону С-2 під час тертя по сталі 45 від взаємного впливу компонентів хімічно-модифікованої ріпакової оливи.

## I. Експериментальна частина

1. Технологія сульфидування ріпакової оливи. Запропонований простий і економічно доцільний метод хімічної модифікації ріпакової оливи [12], в основі якого лежить процес сульфидування її при нагріванні до 205-220°C протягом 1,5-3 год. Такий метод дозволяє вирішити низку технологічних завдань: по-перше, усунути деякі суттєві недоліки ріпакової оливи (досить високу хімічну активність та недостатню в'язкість); по-друге, ввести в структуру оливи активні в зоні тертя сульфідні –S–, дисульфідні –S–S– і полісульфідні групи і отже надати оливі властивості сульфатної присадки. Кінетика та тривалість даного процесу залежить від вмісту сірки, яка вводиться в ріпакову оливу. Сульфидування структури ріпакової оливи дозволяє використовувати модифіковану оливу і як дисперсну фазу нових мастил, і як присадку до базових мастил (нафтових та синтетичних).

В процесі сульфидування має місце модифікація вуглецевокислотних залишків гліцеридів ріпакової оливи, яка досягається різними шляхами: а) перетворенням ненасичених залишків в насичені реакціями приєднання; б) зшиванням певної частки кислотних залишків як внутрішньо- так і міжмолекулярно, підвищуючи молекулярну масу тригліцеридів ріпакової оливи, а, отже, і її в'язкість; в) введенням до структури кислотних залишків атомів сірки. Отже, суть хімічної модифікації тригліцеридів оливи можна наближено представити такими схемами внутрішньо- і міжмолекулярних реакцій:



де Gl – гліцеринові залишки тригліцеридів оливи.

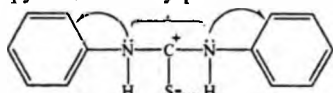
Залежно від масової частки сірки, що

вводиться під час сульфидування оливи, можна передбачити утворення продуктів, які відрізняються в'язкістю. Так, введення більше 12% сірки приводить до утворення дуже в'язких, а потім і квазітвердих продуктів (до 25%) за рахунок зшивання кислотних залишків, як поліциклічними так і просторувими сульфідними чи полісульфідними групами.

Проте, як виявилось [12] сульфидована олива теж має певні недоліки, такі, як недостатні протизношувальні і протизварювальні властивості при використанні у важконавантажених парах сталь-сталь, сталь-спиж. З метою підвищення антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі сульфидованої ріпакової оливи або її сумішей з мінеральними мастилами запропоноване [33] введення до їх складу ряду присадок універсальної дії, вміст яких (%) можна змінювати залежно від призначення композиції: сірка 1-25%, дифенілтіосечовина (ДФТМ) 0,1-3,2%, трифенілфосфіну (ТФФ) 0,1-1,7%, бензотриазолу (БТА) 0,1-1,7%.

Розглянемо аргументацію щодо призначення реагентів:

1. ДФТМ (0,1-3,2%) виконує поліфункціональну роль:

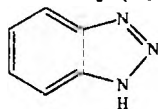


а) каталізатор сульфидування ріпакової оливи (без такого каталізатора процес проходить при 210-220°C із значною оксидативною деструкцією); з додаванням ДФТМ підвищується селективність реакції і знижується температура до 185-190°C (процес величезний при 195-200°C), а отже зменшується термооксидативна деструкція гліцеридів оливи;

б) за рахунок високої поляризації молекули, ДФТМ є антиоксидантом як у перебігу реакції сульфидування, так і в перебігу реакції експлуатації мастил, а також за рахунок відщеплення фенольних радикалів ( $C_6H_5^*$ ) при нагріванні, які обривають розвиток оксидних ланцюгів;

в) ДФТМ – інгібітор корозії за рахунок впливу позитивного центру молекули на зростання величини потенціалу мікроанодних ділянок шляхом адсорбції молекул ДФТМ на поверхні металу чи сплаву в зоні тертя з таким мастилом.

2. ТФФ [ $P(C_6H_5)_3$ ] і БТА



є універсальними протизношувальними та протизадірними присадками, які за рахунок високої поляризації їх молекул ефективно адсорбуються поверхнями тертя (хемосорбція, сили ван-дер-Ваальса) з утворенням приповерхневої хемосорбційної плівки з орієнтованою структурою, де специфічні хімічні

сполуки утворюються і розкладаються (фосфіди, сульфідні, нітриди металів, комплексні сполуки металів тощо), покращуючи триботехнічні характеристики: тертя, зношування, індекс задиру, критичне навантаження, зварювання. Отже, поєднання трьох досить активних елементів в структурі присадок (фосфору, азоту, сірки) при їх оптимальному співвідношенні в складі мастильної композиції буде створювати максимально можливий протизадірний, протизношувальний, протизварювальний ефекти при терті і зношуванні.

**Технологія приготування композицій:**

при низькій концентрації сірки (1-8%): до ріпакової оливи при 60-70°C додають дифенілтіосечовину як каталітичну добавку, потім до суміші вносять мілкодисперсну сірку і нагрівають при перемішуванні (30-35 об./хв. мішалки) до 195-200°C. Поява піни при 165-170°C свідчить про початок інтенсивного сульфидування, після чого нагрівання ведуть повільніше з приростом температури на 10-15°C за 20 хв.; через 0,5 год. повільного охолодження повторюють цикл нагрівання до 195-200°C і витримки при цій температурі 200±5°C на протязі 10 хв. Масу охолоджують до 100°C і продувають через неї азот на протязі 10 хв., потім розчиняють при 100°C почергово при перемішуванні трифенілфосфіну (ТФФ) і бензотриазолу (БТА); суміш нагрівають при 100°C ще 10-15 хв.

при високій концентрації сірки (8-25%): сульфидування ведуть практично за приведеною методикою, але в три етапи нагрівання до 195-200°C, причому на першому етапі розчиняють ДФТМ, потім 1/3 сірки в ріпаковій оливі, а решту сірки (2/3) вносять ще в два етапи порівну.

2. Триботехнічні випробування. Дослідження антифрикційних властивостей оливи при машинні пари тертя криця-криця проведені на чотирикульовій машині тертя: кульки зі криці ШХ-15 (HRC 60-65) діаметром 12,7 мм [37, 38]. Показник властивостей – середній діаметр плями зносу за час  $\tau=4$  год. при нормальному навантаженні на 3 кульки  $N=300$  Н (на одну кульку  $N_1=123$  Н), число обертів верхньої кульки 1440 за хвилину (частота обертання  $f=24$  с<sup>-1</sup>), число повторних дослідів 3.

Дослідження функціональних властивостей оливи для пар тертя спиж ОФ 6,5–0,15 – криця 45 та фенілон С-2 – криця 45 проведені на трипальчиковому трибометрі ХТІ-72 за схемою контакту «сфера-площина». Трипальчикова машина тертя [38] мала три циліндричних пальця діаметром 10±0,1 мм і висотою 15±0,05 мм зі сферичною кінцівкою радіусом  $r_c=6,35$  мм, що отримана фасонним різачком на токарному верстаті, які ковзали торцями по поверхні сталі 45 (НВ 4,45 ГПа;  $Ra_0=0,3\pm0,05$  мкм) при швидкості  $v=0,5$  м/с на ділянці шляху тертя 0...10 км – перший етап та 10...25 км – другий етап.

Припрацювання здійснювали без мастила до одержання плями зносу зразків діаметром  $(2 \pm 0,1)$  мм за умови: нормальне навантаження на один зразок 50 Н. Після припрацювання поверхня металу знову очищувалася до  $Ra_0 = 0,2 \pm 0,02$  мкм. На поверхню металу наносилися плівки мастила висотою до 1 мм. Умови під час проведення дослідів: перший етап – нормальне навантаження на одну кульку складало 200 Н; другий етап – нормальне навантаження на одну кульку 350 Н, температура, виміряна на відстані 1 мм від поверхні контртіла, складала  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ . За схемою навантаження сфера-площина криці питомі навантаження змінювалися від начального тиску  $p_0 = 64$  МПа << НВ (для спижу ОФ 6,5-0,15 НВ 863 МПа) до тиску  $p_k$ .

**3. Планування експерименту.** Використовували центральний композиційний рототабельний план другого порядку для чотирьох факторів [39-41]: масового вмісту сірки (S) ( $X_1$ ), вмісту дифенілтіосечовини (ДФТМ) ( $X_2$ ), вмісту трифенілфосфіну (ТФФ) ( $X_3$ ), вмісту бензотриазолу (БТА) ( $X_4$ ). Фактори і рівні варіювання приведені в таблиці.

Таблиця  
Фактори і рівні варіювання

Кількісні фактори	Вміст компонентів, мас. %			
	S ( $X_1$ )	ДФТМ ( $X_2$ )	ТФФ ( $X_3$ )	БТА ( $X_4$ )
Основний рівень (0)	6	1,7	0,9	0,9
Інтервал варіювання	2,5	0,75	0,4	0,4
Верхній рівень (+1)	8,5	2,45	1,3	1,3
Нижній рівень (-1)	3,5	0,95	0,5	0,5
Горішня «зіркова точка» (+2)	11	3,2	1,7	1,7
Долішня «зіркова точка» (-2)	1	0,2	0,1	0,1

В якості функцій відгуку вибрані діаметр плями зносу ( $Y_1$ ) (мм) (для пари криця ШХ-15-криця ШХ-15) та питома інтенсивність зношування ( $Y_2$  і  $Y_3$ ) ( $\text{мм}^3/\text{Нм}$ ) (для пар спиж Бр. ОФ 6,5-0,15 – криця 45 і фенілон С-2– криця 45 відповідно). Модель експерименту – поліном 2-го порядку. Гіпотезу про значущість коефіцієнтів моделі перевіряли за допомогою критерію Стьюдента [42], (незначущі коефіцієнти порівняно з помилкою експерименту відкидали з рівнем значущості  $\alpha=0,05$ ), адекватність моделі на рівні дисперсії відновлення з рівнем значущості  $\alpha=0,05$  перевіряли за допомогою критерія Фішера [40, 42].

## II. Результати та обговорення

Після реалізації плану експерименту та статистичного аналізу отримано адекватне рівняння в кодових величинах факторів у вигляді:

$$Y_1 = 0,674 - 0,026X_1 - 0,026X_2 + 0,053X_4 + 0,06X_1X_2 - 0,04X_1X_4 + 0,0798X_3X_4 - 0,038X_2X_4 - 0,049X_1^2 + 0,02X_2^2 \quad (1)$$

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

$$Y_3 \cdot 10^6 = 0,159 - 0,0325X_1 + 0,0229X_2 + 0,0235X_4 + 0,0324X_1X_4 - 0,026X_2^2 - 0,0379X_3^2 + 0,01635X_4^2 \quad (3)$$

Аналіз одержаних рівнянь за допомогою інваріантів означення центру фігури та виду поверхні [40] показав, що для діаметру плями зносу та питомої інтенсивності зношування пари спиж Бр. ОФ 6,5-0,15 – криця 45 залежності функції відгуку від трьох факторів при фіксованому значенні четвертого фактора мають вигляд двопорожнинних гіперболоїдів, а для питомої інтенсивності зношування пари фенілон С-2– сталь 45 – однопорожнинних гіперболоїдів.

При виборі оптимальних параметрів побудовано двовимірні перерізи функції відгуку (1) при фіксованому значенні двох факторів, що дає змогу одержати уявлення про закономірності зміни критерію оптимізації при варіюванні факторів. Для цього, зафіксувавши кожен з факторів на певному рівні (-2; 0; +2), визначено координати нового центру S, кут повороту нових осей координат  $\alpha$  і перетворено одержане рівняння регресії (1) в канонічні у вигляді:

$$U - U_s = B_{ij}X_i^2 + B_{ii}X_i^2 \quad (4)$$

Одержали наступні результати:

для діаметра плями зносу пари криця ШХ-15-криця ШХ-15:

$$\text{при } X_1 = -2; i X_3 = 0: S(3,5; -0,2); \alpha = -31,1^\circ; U - 0,264 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (5)$$

$$\text{при } X_1 = 0; i X_3 = 0: S(1,4; 0,8); \alpha = -31,1^\circ; U - 0,6766 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (6)$$

$$\text{при } X_1 = +2; i X_3 = 0: S(-0,7; 1,7); \alpha = -31,1^\circ; U - 0,3693 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (7)$$

$$\text{при } X_1 = 0; i X_3 = -2: S(-2,8; -3,6); \alpha = -31,1^\circ; U - 0,9043 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (8)$$

$$\text{при } X_1 = 0; i X_3 = +2: S(5,6; 5,2); \alpha = -31,1^\circ; U - 1,1546 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (9)$$

для питомої інтенсивності зношування пари спиж Бр. ОФ 6,5-0,15 – криця 45:

$$\text{при } X_1 = -2; i X_3 = 0: S(-0,8; -0,1); \alpha = 42,8^\circ; U - 0,0277 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2 \quad (10)$$

$$\text{при } X_1 = 0; i X_3 = 0: S(-0,8; -0,1); \alpha = 42,8^\circ; U - 0,1173 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2 \quad (11)$$

$$\text{при } X_1 = +2; i X_3 = 0: S(-0,8; -0,1); \alpha = 42,8^\circ; U - 0,2069 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2 \quad (12)$$

$$\text{при } X_1 = 0; i X_3 = -2: S(-3,0; 3,3); \alpha = 42,8^\circ; U - 0,1801 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2 \quad (13)$$

$$\text{при } X_1 = 0; i X_3 = +2: S(1,4; -3,6); \alpha = 42,8^\circ; U - 0,1743 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2 \quad (14)$$

для питомої інтенсивності зношування пари фенілон С-2– криця 45:

$$\text{при } X_1=-2; i X_3=0: S(0,4; 1,3); \alpha=0^0; \\ Y-0,2030 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (15)$$

$$\text{при } X_1=0; i X_3=0: S(0,4; -0,7); \alpha=0^0; \\ Y-0,1556 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (16)$$

$$\text{при } X_1=+2; i X_3=0: S(0,4; -2,7); \alpha=0^0; \\ Y+0,0202 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (17)$$

$$\text{при } X_1=0; i X_3=-2; X_3=+2: S(0,4; -0,7); \alpha=0^0; \\ Y-0,0040 = -0,026X_2^2 + 0,0164X_4^2 \quad (18)$$

На рис.1 зображено двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари криця ШХ-15 – криця ШХ-15 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) і бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки С(S): 1% ( $X_1=-2$ ); 6% ( $X_1=0$ ); 11% ( $X_1=+2$ ) та трифенілфосфіну С(ТФФ): 0,1% ( $X_3=-2$ ); 0,9% ( $X_3=0$ ); 1,7% ( $X_3=+2$ ).

При мінімальному вмісті сірки (рис.1а) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з високим вмістом ДФТМ і низьким вмістом БТА. При одночасному збільшенні  $X_4$  і зменшенні  $X_2$  значення діаметру плями зносу збільшуються, тобто визначний вплив на функцію цілі має взаємодія даних факторів. Координати нового центра знаходяться за межами факторного простору. При збільшенні вмісту сірки (рис.1б) характер залежності змінюється, мінімальні значення діаметру плями зносу збільшуються в 2 рази, а максимальні зменшуються. Мінімальні значення функції відгуку спостерігаються при С(БТА)=0,1-0,15% і С(ДФТМ)=0,2-1,2%. Одночасне збільшення  $X_2$  і  $X_4$  приводить до збільшення значень функції відгуку (до С(БТА)=0,9%). При збільшенні С(БТА)>0,9% діаметр плями зносу зростає при одночасному зменшенні С(ДФТМ).

При максимальному вмісті сірки новий центр зміщується в сторону менших значень  $X_2$  і більших значень  $X_4$  (рис.1в), мінімальні та максимальні значення діаметру плями зносу зменшуються. Ділянка мінімальних значень функції відгуку спостерігаються при низьких значеннях  $X_2$  і для широкої ділянки факторного простору  $X_4$ . При збільшенні  $X_2$  значення функції відгуку збільшується і майже не залежить від  $X_4$ . При максимальному вмісті  $X_2$  зменшення  $X_4$  приводить до збільшення функції цілі.

При мінімальному вмісті ТФФ (рис.1г) мінімум діаметру плями зносу спостерігається при високому вмісті ДФТМ і БТА.

Одночасне зменшення цих факторів приводить до збільшення функції відгуку. При низьких значеннях  $X_4$  діаметр плями зносу не залежить від вмісту ДФТМ. При збільшенні вмісту ТФФ (рис.1б) ділянка мінімальних значень зміщується в сторону низького вмісту ДФТМ і БТА. Максимуми функції цілі збільшуються в 1,3 рази.

При максимальних значеннях  $X_3$  (рис.1д) мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при низьких значеннях  $X_4$  (<0,3%) для всієї ділянки факторного простору  $X_2$ . Збільшення  $X_4$  приводить до збільшення функції цілі, при С(БТА)<1,3% від  $X_2$  вона не залежить. Максимальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при максимальному вмісті БТА і низькому вмісті ДФТМ. Координати нового центру знаходяться за межами факторного простору.

На рис.2 зображено двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування для пари спиж Бр. ОФ 4-0,25 – криця 45 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки С(S): 1% ( $X_1=-2$ ); 6% ( $X_1=0$ ); 11% ( $X_1=+2$ ) і фіксованому вмісті трифенілфосфіну С(ТФФ): 0,1% ( $X_3=-2$ ); 0,9% ( $X_3=0$ ); 1,7% ( $X_3=+2$ ).

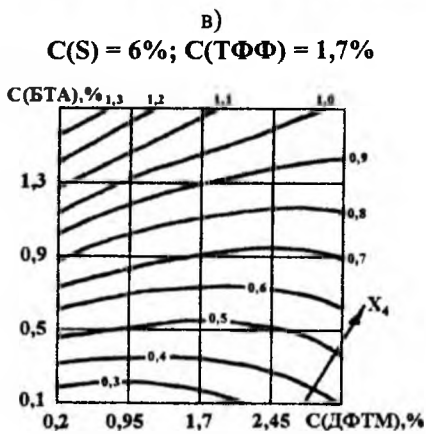
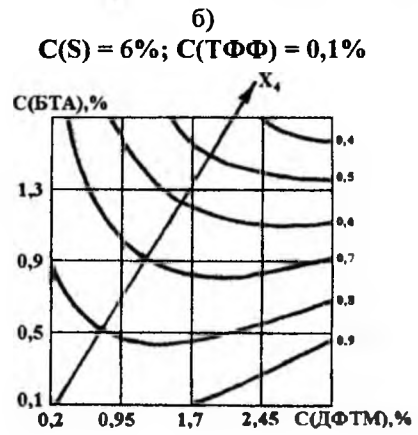
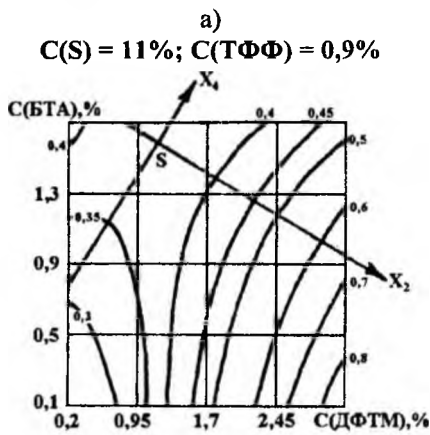
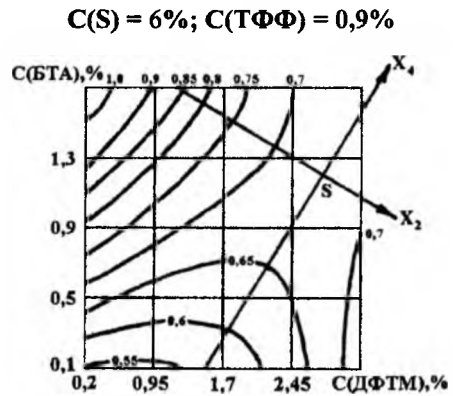
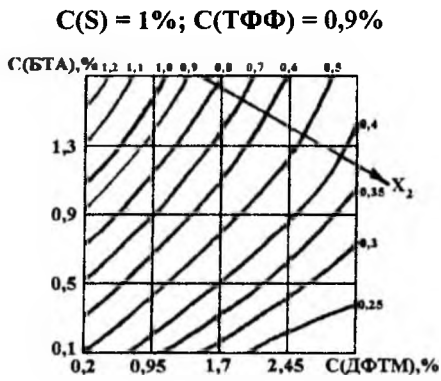
Аналіз цих перерізів при мінімальному значенні вмісту сірки (С(S)=1%) показує, мінімальні значення інтенсивності зношування спостерігаються при мінімальному вмісті БТА (0,1-0,2%) і високому вмісті ДФТМ у композиції, проте ділянка низьких значень функції відгуку  $Y=0,05\pm 0,1$  є дуже широкою і залежить від взаємодії двох факторів: С(ДФТМ) і С(БТА), при чому лінії рівних значень мінімальних значень функції відгуку відповідають композиціям з високим вмістом ДФТМ і низьким – БТА або навпаки. Одночасне збільшення  $X_2$  і  $X_4$  приводить до збільшення функції відгуку. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до збільшення мінімальних значень питомої інтенсивності зношування в 10-20 разів (рис. 2б-в), координати нового центру при цьому не змінюються. Характер залежності також не змінюється, але ділянка мінімальних значень звужується і відповідає композиціям з високим вмістом ДФТМ і мінімальним вмістом БТА.

При мінімальному значенні вмісту ТФФ (рис.2г) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з високим вмістом ДФТМ і вмістом БТА 0,1-0,5%. Зменшення вмісту ДФТМ і збільшення вмісту БТА приводить до збільшення функції цілі. При низькому вмісті ДФТМ у композиції (0,5-1,3%) інтенсивність зношування не залежить від вмісту БТА, а при високому вмісті БТА у композиції (1,0-1,5%) – не залежить від вмісту ДФТМ.

Збільшення вмісту ТФФ при фіксованому вмісті сірки приводить до зміни координат нового центру та збільшення інтенсивності зношування. При С(ТФФ)=1,7% (рис.2д) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з мінімальним вмістом ДФТМ і високим вмістом БТА. При С(ДФТМ)=1-2% і С(ТФФ)=1,7% інтенсивність зношування майже не залежить від вмісту БТА. Максимальні значення функції

відгуку спостерігаються для композицій з максимальним вмістом ДФТМ і БТА (в межах факторного простору).

Для низьконаповнених дифенілтіосечовиною і бензотриазолом композицій функція цілі майже не залежить від вмісту трифенілфосфіну.



д)

На рис.3 зображено двовимірні перерізи функцій відгуку питомої інтенсивності зношування для пари фенілон С-2 – криця 45 від вмісту дифенілтіосечовини  $C(ДФТМ)$  (%) та бензотриазолу  $C(БТА)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки  $C(S)$ : 1% ( $X_1=-2$ ); 6% ( $X_1=0$ ); 11% ( $X_1=+2$ ) і фіксованому вмісту трифенілфосфіну  $C(TФФ)$ : 0,1% ( $X_3=-2$ ); 0,9% ( $X_3=0$ ); 1,7% ( $X_3=+2$ ).

Аналіз цих перерізів при мінімальному вмісті сірки у композиції показує (рис.3а), що мінімальні

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари криця ШХ-15 – криця ШХ-15 від вмісту дифенілтіосечовини  $C(ДФТМ)$  (%) та бензотриазолу  $C(БТА)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини діаметру плями зносу, мм.

значення інтенсивності зношування спостерігаються для низьконаповнених ДФТМ композицій з вмістом бензотриазолу більше 0,8%. Для низьконаповнених БТА композицій значення функції відгуку є максимальними на широкій ділянці факторного простору за вмістом ДФТМ. Лінії рівних значень функції цілі спостерігаються для композицій з вмістом ДФТМ 0,2-1,7% та 2,2-3,2% на широкій ділянці факторного простору вмісту БТА. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до зменшення мінімальних значень

функції відгуку, а її максимальні значення при цьому майже не змінюються (рис.3б-в). Для низьконаповнених ДФТМ композицій інтенсивність зношування не залежить від вмісту БТА. Для композицій з  $C(S)=11\%$  (рис.3в) характер залежності змінюється: лінії рівних значень функції відгуку спостерігаються для всієї ділянки факторного простору вмісту ДФТМ. Мінімальні значення функції цілі зменшуються, порівняно з низьконаповненими сіркою композиціями, в 1000 разів і спостерігаються для композицій з вмістом БТА 0,2-1%.

Для високонаповнених БТА композицій інтенсивність зношування не залежить від вмісту дифенілтіосечовини.

При мінімальному та максимальному вмісті трифенілфосфіну у композиції (в межах факторного простору):  $C(S)=6\%$ ,  $C(ТФФ)=0,1\%$  і  $C(ТФФ)=1,7\%$  (рис. 3г) залежність функції відгуку від  $X_2$  і  $X_4$  однакова (рис. 3г). Мінімальні значення інтенсивності зношування зменшуються, порівняно з композиціями, наповненими 0,9% ТФФ (рис. 3б), в 100 разів, а максимальні – в 2,5 рази.

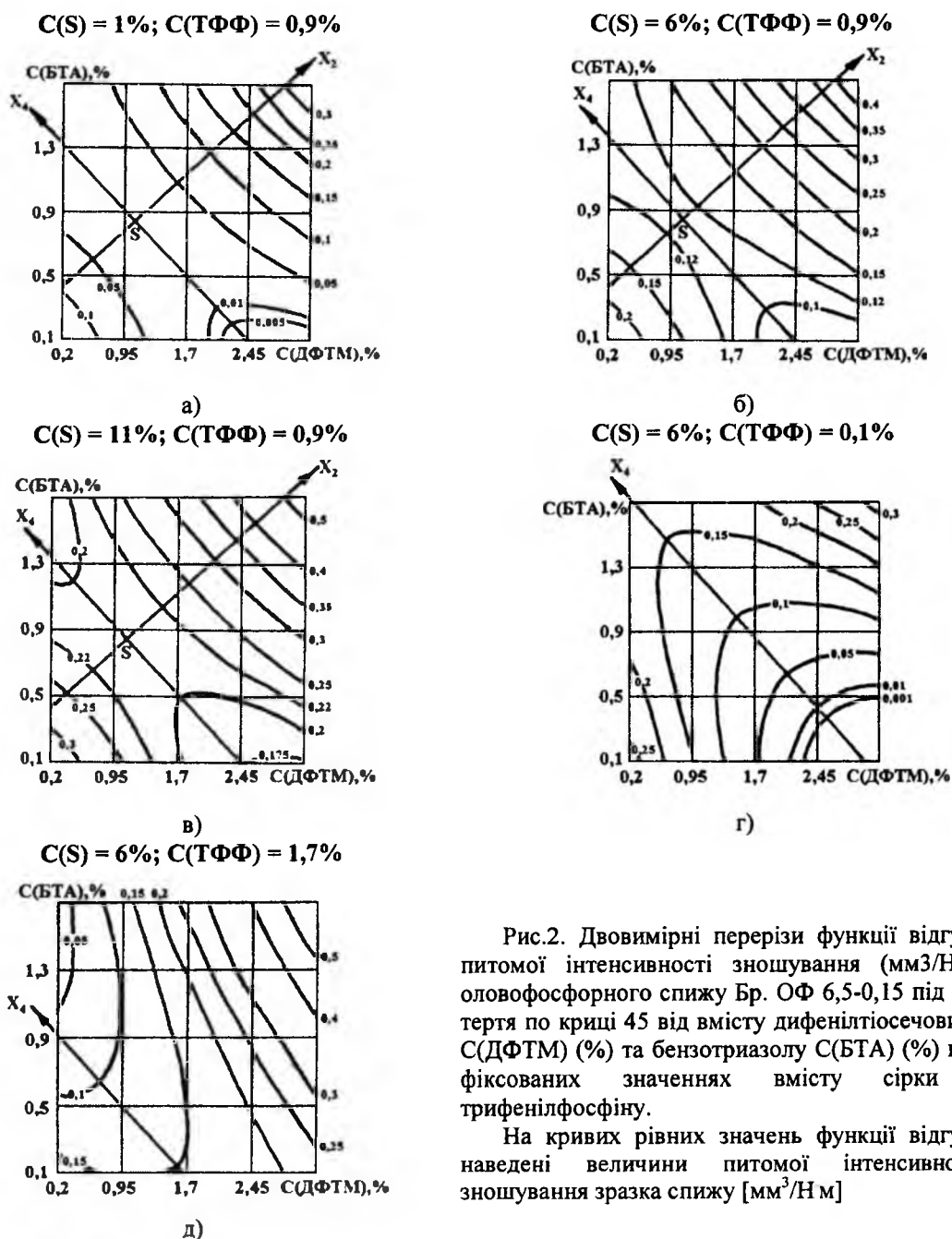


Рис.2. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування (мм<sup>3</sup>/Н.м) оловофосфорного спижу Бр. ОФ 6,5-0,15 під час тертя по криці 45 від вмісту дифенілтіосечовини  $C(ДФТМ)$  (%) та бензотриазолу  $C(БТА)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини питомої інтенсивності зношування зразка спижу [мм<sup>3</sup>/Н.м]

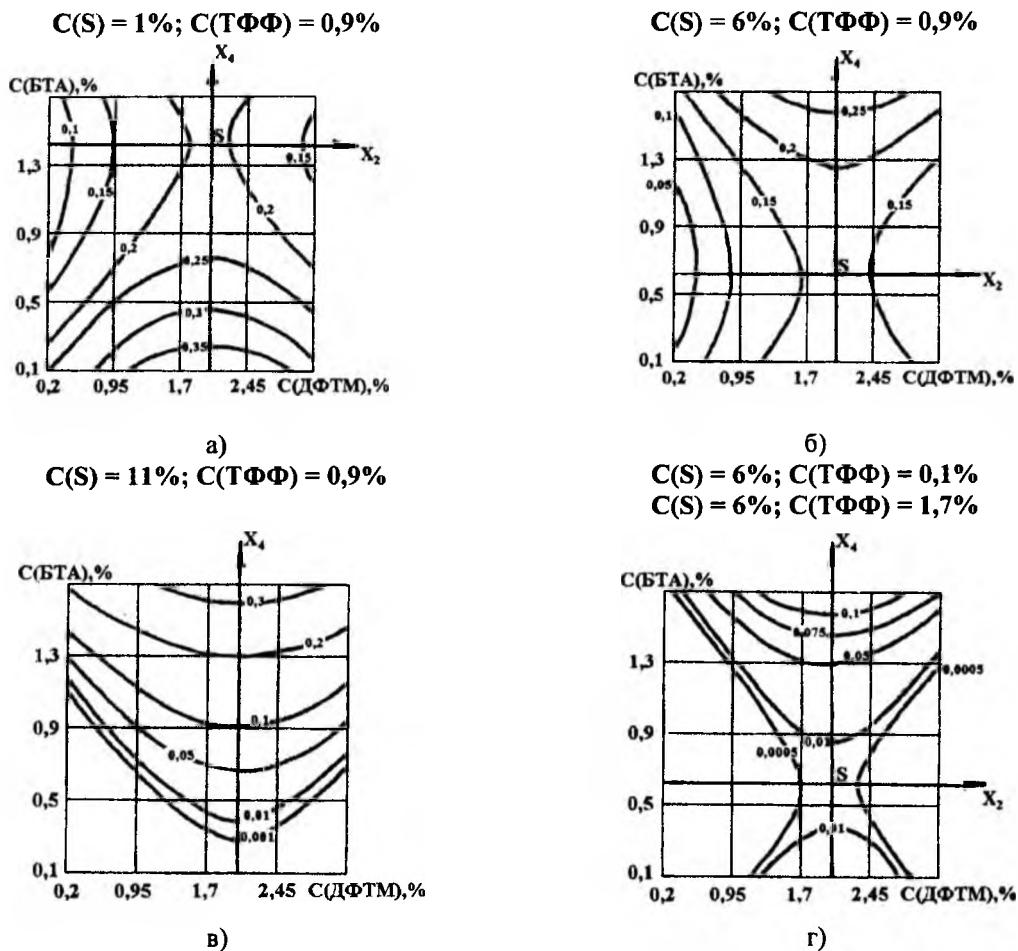


Рис.3. Двовимірні перерізи функції відгуку питомої інтенсивності зношування ( $\text{мм}^3/\text{Нм}$ ) зразка фенілону С-2 під час тертя по криці 45 від вмісту дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) та бензотриазолу С(БТА) (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини питомої інтенсивності зношування зразка фенілону С-2 [ $\text{мм}^3/\text{Нм}$ ]

## Висновки

1. Встановлено, що мінімальні значення діаметру плями зносу криці ШХ-15 спостерігаються при низькому вмісті сірки (1-2%), а також при її високому вмісті та низькому вмісті ДФТМ. Функція відгуку не залежить від фактора  $X_2$  при  $C(ДФТМ) > 1\%$  і низькому вмісті сірки та при  $C(ДФТМ) < 1\%$  і високому вмісті сірки. При високих значеннях вмісту ДФТМ ( $> 2\%$ ) та сірки ( $> 6\%$ ) діаметр плями зносу від фактора  $X_1$  не залежить. Встановлено, що мінімальні значення функції відгуку характерні для композицій з низьким вмістом БТА і високим вмістом ТФФ або, навпаки, з низьким вмістом ТФФ і високим вмістом БТА. Максимальні значення діаметру плями зносу характерні при низькому вмісті БТА і ТФФ.

2. Мінімальні значення інтенсивності зношування оловофосфорного сплаву під час тертя по криці 45 спостерігаються при мініальному вмісті сірки, трифенілфосфіну та бензотриазолу

(0,1-0,2%) і високому вмісті ДФТМ у композиції. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до збільшення мінімальних значень питомої інтенсивності зношування в 10-20 разів, а збільшення вмісту ТФФ при фіксованому вмісті сірки – у 100 разів та до звуження їх ділянки. При  $C(ДФТМ) = 1,3-2\%$  інтенсивність зношування не залежить від вмісту ТФФ.

3. Збільшення вмісту сірки у композиції приводить до зменшення мінімальних значень інтенсивності зношування зразків з ароматичного поліаміду фенілону С-2 під час тертя по криці 45. Мінімальні значення інтенсивності зношування спостерігаються для низьконаповнених ДФТМ композицій з вмістом бензотриазолу більше 0,8%. При мініальному вмісті ДФТМ у композиції максимальні значення інтенсивності зношування зразків з фенілону С-2 спостерігаються для низько- або високонаповнених сіркою та бензотриазолом композицій.



## Література

1. Виноградова И.Е. Противозносные присадки к маслам. - М.: Химия, 1972. - 272с.
2. Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам. - М.: Химия, 1982. - 248с.
3. Крачун А.Т., Морарь В.Е., Крачун С.В. Исследование смазочных свойств некоторых растительных и животных жиров// Трение и износ. – 1990. – Т.11, №(5). - С. 929-932.
4. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. - М.: ЦНИИТЭИМС, 1992. - 47с.
5. Сіренко Г., Сав'як О. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки// Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія". – 2002. – Вип. III. - С.117-141.
6. Сав'як О.Л. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали// Тези допов. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 2003. - С. 106.
7. Сав'як О.Л. Дослідження антифрикційних властивостей рослинних олив// Тези допов. V регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – 2003. - С. 41.
8. Сав'як О. Мастильні матеріали на основі ріпакової оливи// Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». – 2004. – Вип. IV. - С. 63-66.
9. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів// Полімерний журнал. – 2006. – Т.28, №(1). - С.69-78.
10. Синицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. - М.: Химия, 1969. - 376с.
11. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения// Химия и технология топлив и масел. – 1992. - № 6. - С. 36-38.
12. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи// Наук. зб.:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – 1998. - № 8. - С. 25-39.
13. Дмитрієва Т.В., Сироватка Л.О., Бортницький В.І. Властивості технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів і ріпакового масла// Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т.25, №1. - С. 66-71.
14. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М. Трибоактивація хімічних процесів у нових вискоэффективних композиціях// Тези допов. наук.-практ. конф. "Наукомісткі технології подвійного призначення". – 1994. - С. 76.
15. Т.В. Дмитриева, Л.А. Сыроватка, Р.Л. Гайдук. Физико-химические свойства бинарных систем на основе полимеризующейся присадки и рапсового масла// Полімерний журнал. 26(2), сс. 139-143 (2004).
16. 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. Ковтун// Зб. "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах". – 2002. – Т.1. №9. - С. 100-103.
17. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Вплив ступеня оксигетилювання на антифрикційні властивості ріпакової оливи// Тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)». – 2003. - С. 64-65.
18. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксигетилюваної ріпакової оливи// Тези допов. Десятої української конференції з високомолекулярних сполук. – 2004. – С. 162.
19. Сав'як О.Л. Залежність антифрикційних властивостей ріпакової оливи від ступеня оксигетилювання// Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – 2003. – С. 39-40.
20. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. - М.: Пищепром, 1974. - 448с.
21. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи// Наук. зб.:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – 1998. - № 8. - С. 40-47.
22. Рациональный метод оптимизации новых мастильных композиций/ Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський// Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів "Рациональный эксперимент у матеріалознавстві". – 2000. - С. 54-55.
23. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій/ В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський// Тези допов. Міжнарод. наук.-техн. конференц. "Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин". – 2001. - С. 49-51.
24. Дослідження трибомеханічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально-протизадирних її властивостей/ Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун// Праці Міжнародного симпозиуму "Трибофатика". – 2002. - № 2. - С. 733-738.

25. Сіренко Г.О., Кириченко Л.М. Хімічна модифікація ріпакової оливи// Тези доповід. Укр. конф. "Актуальні питання органічної та елементорганічної хімії та аспекти викладання органічної хімії у вищій школі". – 2002. - С. 15.
26. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи/ Л.М Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський// Темат. зб. наук. праць техн.ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування». – 1996. - С. 143-145.
27. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування// Вісник ТУП. – 2001. – Т.3, №1. - С. 95.
28. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій/ Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун// Проблеми трибології. – 2002. - № 1. - С. 34-38.
29. Сав'як О.Л. Дослідження інгібіторного ефекту модифікованої ріпакової оливи// Тези допов. Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 2005. – С. 198.
30. Інгібіторний ефект модифікованої ріпакової оливи та фенольних і хіноїдних похідних бензотриазолу/ Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневський// Вопросы химии и химической технологи. – 2005. - № 4. - С. 144-147.
31. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л., Шийчук О.В. Вплив концентрації сірки на властивості ріпакової оливи// Проблеми трибології. – 2005. - № 2. - С. 139-146.
32. Сиренко Г.А., Савьяк О.Л., Шийчук А.В. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла// Трение и износ. – 2006. – Т.27, №6. - С. 659-664.
33. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Кириченко Л.М., Свідерський В.П. Мастильна композиція: Пат. 18077А (Україна), МКІ С10М1/28; С10М1/18. - №95031240. – Заявл. 20.03.95. – Опубл. 17.06.97. – Бюл. "Промислова власність". - №5. – 1997.
34. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №71073 (Україна), МКІ С10М 129/56, С 10М133/08, С10М 135/00. - №2003076712.- Опубл. 15.11.2004.- Бюл.№11.
35. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій: Пат. №65753 (Україна), МКІ С10М 177/00, С 10М111/06, С07С67/00, С07С319/24. - №2003043787.- Опубл. 15.08.2005.- Бюл.№8.
36. Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №37362А.- П.р. від 5.03.1999р.
37. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения// Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки». – 1969. - №215. - С. 38-42.
38. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения// Применение полимерных материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. - С. 33-36.
39. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. - М.: Наука, 1965. - 340с.
40. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. - М.: Легкая индустрия, 1974. - 262с.
41. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. - М.:Мир, 1973. - 412с.
42. Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. - 232с.

**Кузишин О.В.** – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Мідак Л.Я.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Кириченко Л.М.** – старший науковий співробітник Хмельницького національного університету.

**Кириченко В.І.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Хмельницького національного університету.

**Шкрібляк О.В.** – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Гринишин Г.І.** – студент V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Рецензент**

**Шийчук О.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.