

Винахід відносить до мастильних матеріалів, зокрема, до мастильних композицій на основі хімічно-модифікованих технічних рослинних оливо.

Відома мастильна композиція [2] на основі ріпакової оливи сульфидованої (РОС-п) із вмістом хімічно-зв'язаних сульфідних груп в межах $n=1-20\%$ мас. в суміші із мінеральними базовими оливами та з новими протизадирними присадками трифенілфосфітом (ТФФ) і бензотриазолом (БТА).

Відома мастильна композиція [3] на основі ріпакової оливи сульфидованої РОС-п із вмістом: сульфідних груп в межах $n=1-10\%$ мас, а також хімічно конденсованого з ацильними залишками триацилгліцеридів оливи малеїнового ангідрида; згаданою вже протизношувально-протизадирною присадкою композиція [4] на основі ТФФ - БТА.

Недоліками згаданих мастильних композицій є:

- недостатні антифрикційні властивості в парах тертя сталь-сталь;
- несприятливі в'язкісно-температурні характеристики, які виявляються в екстремальній різниці в'язкостей за температур ν_{40} і ν_{100} ($\nu_{40} \approx 230 \div 300$, $\nu_{100} \approx 30 \div 40 \text{ cSt}$); прямі лінії цих характеристик в логарифмічних координатах $\lg \nu = \lg T$ (метод Убелодде-Вальтера) [1] мають дуже низькі значення коефіцієнта m даної залежності, тоді як для якісних мінеральних оливо (індустріальних, нафтових) коефіцієнт $m=3,0-3,7$.

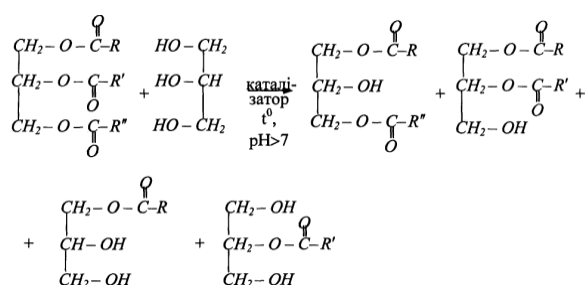
Причиною згаданих недоліків є недосконалість структури рослинних оливо, (якщо їх розглядати як базові оливи) і, зокрема, ріпакової. Така недосконалість криється в гліцериновій компоненті триацилгліцеридів оливи, а саме: 1) в надзвичайній "щільності" розміщення трьох високомолекулярних складно ефірних груп в гліцерині; 2) в наявності термодинамічно не стійкої групи похідної від вторинного гідроксила (ОН) гліцерина (яка "затиснута" між двома ефірними групами від первинних гідроксилів).

В основу винаходу поставлена задача дослідження методів хімічної модифікації ріпакової оливи з метою суттєвого покращення властивостей оливи як базової для мастильних композицій. Нами запропонований і розроблений метод гліцероліза рослинних (і, в першу чергу, ріпакової) оливо, який заключається у взаємодії триацилгліцеридно-ефірних груп із гліцерином за певних умов. При цьому має місце перерозподіл ефірних груп серед гідроксилів гліцерину:

- ефірні групи своєрідно "розріджуються", тобто триацил-ефіри перетворюються в ді-ацили та моно-ацили;

- певною мірою звільняються від ефірної структури вторинні (центральні) гідроксили гліцерина.

Тобто в перебігу гліцероліза має місце утворення суміші моно- і ді-ацильних ефірних груп (таку суміш ми назвали "глірапсол" від терміну "гліцеролізована ріпакова олива") за схемою:



Як видно, гліцероліз веде: до "розрідження" ефірних груп в гліцериновій компоненті, вони стають енергетично стабільнішими та до виникнення певної кількості вільних гідроксильних груп ОН', які підвищують полярність і поляризуємість змащувального середовища в парах тертя. Отже, глірапсол - нова базова олива, яка має переваги перед самою ріпаковою і сульфидованою ріпаковою оливами:

- вона має позитивні функціональні характеристики: $t_{\text{сн}}=357^\circ\text{C}$;
- $t_{\text{зам}}=-17,7^\circ\text{C}$, кислотне число - 4,61, в'язкість $\nu_{40}=38,3 \text{ cSt}$, $\nu_{100}=8,5 \text{ cSt}$;
- вона має добрі розчинні властивості і добре суміщується (змішується) зі всіма відомими мінеральними базовими оливами; зі всіма присадками, в т.ч. і запропонованою нами SPN-присадкою [4];
- вона показує задовільні триботехнічні характеристики, зокрема пляма зношування на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) $d_{\text{зп}}=0,67$, коефіцієнт тертя $f=0,043$ по ГОСТ 9490-75;
- вона добре сульфидується в межах робочого вмісту сульфідних груп $n=1,0 \div 10,0\%$ мас., хоча за високого вмісту S $n \approx 5 \div 10\%$ мас. сульфидована олива глірапсол (яку називаємо "глірапсол-пS") виявляє досить несприятливу в'язкісно-температурну залежність, таку як і сульфидована ріпакова олива РОС-6÷РОС-8, коефіцієнт m графічної залежності $\lg \nu = \lg T$ - в межах 1,8-2,8;
- олива глірапсол добре змішується із сульфидованими оливами: глірапсол-пS і РОС-п (частіше мова йде про РОС-6), що важливо з точки зору використання її в процесах компаундування - створення мастильних композицій.

Крім того виробництво і використання оливо глірапсол і глірапсол-пS сприяють вирішенню актуальної в Україні проблеми розширення сировинної бази паливно-мастильних матеріалів, зокрема, за рахунок такої поновлювальної сировини як ріпакова олива.

Стосовно вирішення проблеми підвищення змащувальних характеристик не тільки даної мастильної композиції, а і багатьох інших на основі хімічно-модифікованих технічних рослинних оливо (і в першу чергу, ріпакової), то нами встановлено, що цю проблему можна вирішувати з допомогою малеїнового ангідрида [3]. Використання саме малеїнового ангідрида оснований на його здатності вступати в реакції конденсації (типу реакцій Дільса-Альдера) із ненасиченими ацильними залишками молекул триацил-, ді- і моно-ацилів гліцеридів оливи. Крім того, малеїновий ангідрид конденсується з молекулами оливи ще і за рахунок сульфідних чи дисульфідних груп сульфидованих оливо: РОС-6 [2] та глірапсол-пS, покращуючи їх експлуатаційні характеристики.

Звертаємо увагу на важливу обставину: випробуваннями, проведеними нами, доказано ще раз (перший

Загальновідомо, що самі базові оливи, взагалі, і на основі рослинних олив, зокрема, виявляють помірну якість за триботехнічними показниками. Наприклад,

- глірансол-2S: $d_{3H}=0,62$; $f=0,068$.

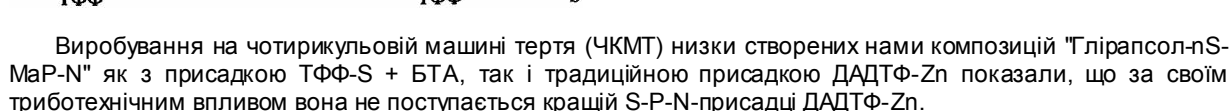
- глірапсол: $d_{3H}=0,36\text{мм}$; $f=0,043$;

- глірапсол-2S: $d_{3H}=0,40\text{мм}$; $f=0,046$.

Модифікація даної присадки (ТФФ-БТА-РОС-п) запропонована нами, базується на чітко вираженій

Метод одержання нової S-P-N-присадки є надзвичайно простим: в 100г глірапсолу (чи глірапсолу-ІS) розчиняють 1.3г ТФФ при перемішуванні і нагріванні до 110°C, потім при 135-140°C вносять 0.4г

$\text{Pr}(\text{occurrence of } \text{C} = \text{O} = \text{O} \mid \text{C} = \text{O} = \text{O} = \text{O}, \text{O} = \text{O} = \text{O} = \text{O})$



в якості базової оливи використовується гліцеролізована ріпакова олива "Глірапсол" чи інша гліцеролізована олива або (і) сульфидована до вмісту сірки в межах 0,2-2,5%мас. гліцеролізована ріпакова олива "Глірапсол-nS", а також хімічно з ними зв'язаний малеїновий ангідрид та нова присадка "трифеніл-фосфін-сульфід ТФФ-С і бензотриазол БТА"

Глірапсол або (і) Глірапсол-nS (n-

0.2÷2.5%) 25÷92.5%

0,2÷2,5 %)	23÷32,5 %
Малеїновий ангідрид	0,5÷5,5%

Присадка-SPN "ТФФ-S+BTA"	0.25÷2.5%
--------------------------	-----------

Мінеральна олива типу

індустріальних

(наприклад, І-20) або нафтових

(наприклад №5350) Решта

Приклади:

1) Композиція 1.

Глірапсол	100г.
-----------	-------

Малеїновий ангідрид	2,0г.
---------------------	-------

Присадка ТФФ-S+ВТА	2,2г.
--------------------	-------

Розчиняють при перемішуванні в 100г гліцерола 1,3г ТТФ при 100-110°C, потім при 135-140°C вносять

0,4г розмолотого сульфура (S_x^0) і нагрівають до повного розчинення, а потім ще 0,5 год при 150°C; далі при 110°C вносять 0,5г БТА і нагрівають ще 0,5 год. Потім при 110°C вносять 2,0г малеїнового ангідриду і нагрівають ще 50-60 хв.

2) Композиція 2.

Глірапсол	25г.
-----------	------

Глірапсол-2S	25г.
--------------	------

Малеїновий ангідрид	2,0г.
---------------------	-------

Присадка ТФФ-S+ВТА	2,2г.
--------------------	-------

Мінеральна олива І-20А	50г.
------------------------	------

3) Композиція 3.

Глірапсол	25г.
-----------	------

Глірапсол-2S	25г.
--------------	------

Малеїновий ангідрид	2,0г.
---------------------	-------

Присадка ДАДФ-Zn "Акорокс" 2,2г.

Мінеральна олива І-20А 50г.
4) Композиція 4.
Глірапсол 25г.
Глірапсол-2S 25г.
Малеїновий ангідрид 2,0г.
Присадка ТФФ-S+ВТА 2,2г.
Нафтенова олива №5350 50г.
5) Композиція 5.
Глірапсол 50г.
Малеїновий ангідрид 0,51г.
Присадка ТФФ-S+ВТА 2,6г.
Мінеральна олива І-20А 50г.
6) Композиція 6.
Глірапсол 50г.
Малеїновий ангідрид 5,9г.
Присадка ТФФ-S+ВТА 1,8г.
Мінеральна олива І-20А 50г.
7) Композиція 7.
Глірапсол 50г.
Малеїновий ангідрид 2,0г.
Присадка ТФФ-S+ВТА 0,25г.
Мінеральна олива І-20А 50г.
8) Композиція 8 - патент №18077А, (Україна).
Ріпакова олива 89,9г.
Сірка 6г.
Дифенілтіомочевина 1,5г.
Трифенілфосфін 1,3г.
Бензотриазол 1,3г.
9) Композиція 9 (заявка на патент №2000052732 від 15.05.2000р.)
Ріпакова олива 20,5г.
Сірка 6г.
Малеїновий ангідрид 2,5г.
Трифенілфосфін 0,5г.
Бензотриазол 0,5г.
Фізико-механічні характеристики мастильних композицій приведені в таблиці.

Таблиця

Фізико-механічні характеристики мастильних композицій

Номер композиції	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Найменування показника									
Діаметр плями зносу, $d_{\text{зн}}$, мм	0,37	0,4	0,50	0,4	0,36	0,38	0,42	0,59	0,5
Коефіцієнт тертя, f	0,045	0,044	0,046	0,047	0,06	0,04	0,043	0,09	0,04
Критичне навантаження, $P_{\text{кр}}$, Н	800	820	790	830	625	810	805	530	490
Кінематична в'язкість, ν , сСт при									
40°C	38,6	82	81	80	34,9	35,2	34,85	299,2	290
100°C	8,6	12,17	12,0	13,73	6,92	7,1	7,0	34,6	33,0

Як видно з таблиці заявлена мастильна композиція за антифрикційним ефектом і технічними характеристиками перевищує сульфидовану ріпакову оливу з присадками трифенілфосфіном і бензотриазолом.

Джерела інформації

1. Кламанин Д. Смазки и родственные продукты. - М. - Химия, 1998, - 488с.
2. Патент №18077А (Україна), МК І С10М1/28, С10М1/18. Мастильна композиція. - Опубл. 17.06.1997. - Оф. Бюл. "Промислова власність" - №5 - 1997.
3. Заявка на патент №2000052732 від 15.05.2000р. МК І С10М1/28; МК І С10М1/18. Мастильна композиція.
4. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. Изд-во МГУ, 1971, с.350.