

ЛІТІЙОВІ МАСТИЛА НА МИЛАХ ГІДРОКСОКИСЛОТ ОЛІЙ

Олексій Папайкін, Олег Сафронов, Ірина Венгер

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України,
м. Київ, Харківське шосе, 50, papeikin@hotmail.com*

Мастила складаються з двох основних компонентів – базової оливи та загусника. Для поліпшення і надання нових експлуатаційних властивостей мастильних матеріалів (наприклад, антикорозійних, антиокислювальних, протизадирних) до складу вводяться різні присадки (додатки) та наповнювачі. Структура випуску в окремій країні чи регіоні мастил, класифікованій за типом загусника, характеризує рівень їх якості та визначає ступінь розвитку промисловості в цілому. Станом на сьогодні на світовому ринку мастильних матеріалів домінують мильні літійові прості та комплексні мастила (Li- та κLi-мастила). Li-мастила в основному загущені літійовим милом 12-гідроксистеаринової кислоти (12-ГОСК). У κLi-мастил загусником є адсорбційно-молекулярні комплекси літійових миль вищих жирних кислот (найчастіше, 12-ГОСК) і солей низькомолекулярних органічних та (чи) неорганічних кислот.

Прості Li-мастила характеризуються високою працездатністю в широкому інтервалі температур (від – 40 до + 120 °С), мають хорошу водостійкість, механічну та колоїдну стабільність, дозволяють замінити цілу низку мастил старого малоефективного асортименту. Їх застосування забезпечує значний економічний ефект, виключає імпорт багатьох видів мастил та обумовлює їх експорт. Комплексні Li-мастила працездатні у більш широкому інтервалі температур (від – 50 до + 160 ÷ 200 °С), навантажень і швидкостей та характеризуються покращеними антиокиснювальною стабільністю і змашувальною здатністю [1, 2].

Частка цього типу мильних мастил у загальному світовому обсязі виробництва сягає 74,4 % (в Японії – 59,5 % (у тому числі 3,1 % κLi-мастил), в Північній Америці – 68,0 % (42,7), в Європі – 69,5 % (16,5), в Китаї – 80,4 % (16,9), в Індії – 91 % (6,9)) [3]. При цьому в економічно розвинутих країнах світу значний відсоток мастил також становлять сучасні високотемпературні мастила на уреатному (в Японії – до 28 %), комплексному алюмінієвому та надлужному кальцієвому загусниках.

Згідно структурі виробництва мастил за типом загусника Україна до теперішнього часу відстає від розвинених країн світу [4]. Більше половини загального обсягу випуску становлять мастила на кальцієвих милах. Виробництво Li-мастил в останні десятиліття поступово зростає від 30 % у 2000 р. до приблизно 40 % у 2012 р. До цього часу залишається незначним виробництво комплексних літійових мастил – 1,3 % у 2004 р. і 2,2 % у 2012 р. від загального обсягу. Тенденція до збільшення випуску цих мастил дозволяє прогнозувати і подальше зростання їхнього виробництва.

Випуск Li-мастил прагнуть налагодити майже всі вітчизняні виробники мастильних матеріалів. Хімізм і технологія синтезу цих мастил досить прості, а їхні властивості в достатньому обсязі задовольняють потреби користувачів у змашуванні вузлів тертя, особливо тих, де можлива багаторазова заміна мастильного матеріалу. Одним з основних стримуючих факторів у зростанні обсягів виробництва Li-мастил є дефіцит і висока вартість 12-ГОСК, що ввозиться в країну з-за кордону.

Джерелом 12-ГОСК є рицинова олія, яка виробляється з насіння кліщовини. Кліщовина – важлива нехарчова олійна культура, що вирощується у комерційних цілях у

30 країнах. Історично склалося, що Бразилія, Китай та Індія є ключовими виробниками рицинової олії у світі. Індія виробляє її понад 750 000 т, що складає 60 % усього світового виробництва олії. Ця країна є також найбільшим експортером рицинової олії і продуктів її переробки, займаючи 70 % від світового товарообігу у цій галузі [5]. Водночас Україна є потужним виробником олійної сировини, експорт якої перевищує 2 млн. т/рік (понад 90 % від вирощеного і зібраного урожаю).

Виходячи з цих напрацювань, метою роботи є створення багатоцільового літійового мастила на основі доступної вітчизняної олійної сировини, яке поєднувало б високі антиокиснювальні та об'ємно-механічні властивості з покращеними захисними характеристиками, що дозволить застосовувати його як антифрикційне мастило в умовах підвищених навантажень і агресивних середовищ.

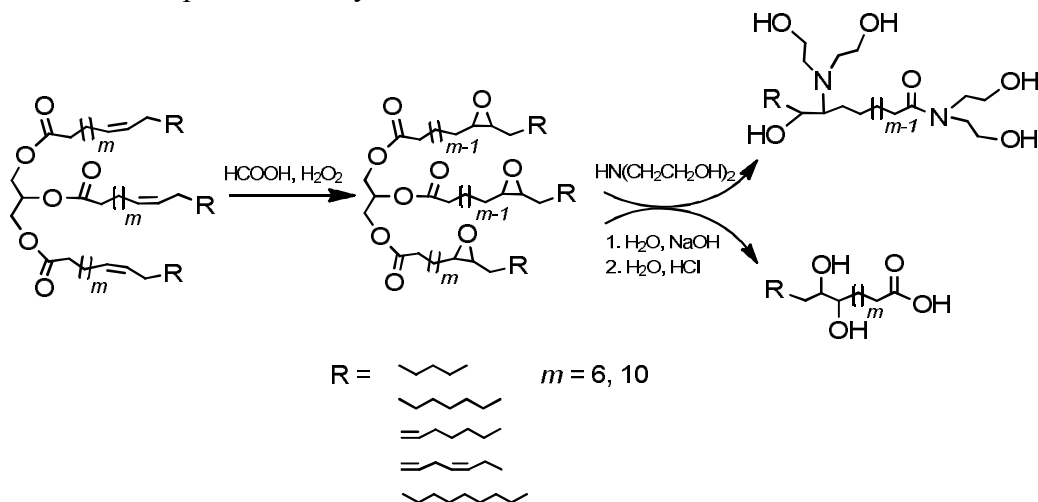
Поставлене завдання досягається створенням нового мастила, яке включає суміш нафтових олив, літійовий мильний загусник, яке відрізняється тим, що в якості загусника містить літійові мила гідрокси кислот олій і додатково – амідаміни жирних кислот олій.

Об'єктами досліджень було обрано олії, а саме тригліцериди вищих жирних кислот (олеїнової, лінолевої, ліноленової, ерукової, тощо) або їх суміші. Тригліцериди вищих жирних кислот складають основну частину усіх олій (ріпакової, соняшникової, кукурудзяної, соєвої, льняної тощо) і містяться в них у кількості 95-98 % мас. Використання олій в якості сировини одразу відкидає цілу низку проблем пов'язаних з впливом на навколишнє середовище через природне походження. Крім того, в наслідок біологічної відновлюваності, олії є невичерпним джерелом ресурсів для органічного синтезу на відміну від традиційних мінеральних ресурсів.

Гідрокси кислоти олій синтезували епоксидуванням тригліцеридів ненасичених жирних кислот, що входить до складу олій з наступним гідролізом за ацилгліцериним угрупованням та оксирановими кільцями.

Амідаміни жирних кислот олій синтезували в два етапи на першому проводили епоксидування подвійних зв'язків тригліцеридів вищих жирних кислот. На другому проводили амідування діетаноламіном підчас розкриття оксиранового циклу і трансамідування естерних груп тригліцеридів. Варто зазначити, що ведення аміної складової по обох реакційних центрах проводили в одну стадію. До цього реакції амінів з естерними та епоксидними групами розглядалися як два окремих процеси [6, 7].

Загальна схема реакцій наступна:



За фізичним станом гідрокси кислоти олій – це тверді, крихкі речовини світлого кольору з числом омилення не менше 172 мг КОН/г та температурою плавлення вище 70°C.

Амідаміни жирних кислот олій являють собою мастилоподібні речовини коричневого кольору з температурою текучості до 30 °С. Вони не розчинні у воді, але добре розчиняються у нафтових оливах, аліфатичних і ароматичних вуглеводнях та їх сумішах.

В якості дисперсійного середовища використана суміш нафтових олив з кінематичною в'язкістю за 50 °С в межах 30-80 сСт.

Зразки мастил виготовляли за загальноприйнятою технологією одержання мастил, що містять у своєму складі літійові мила жирних кислот, і включає такі стадії: - синтез літійових мил гідроксокислот олій у середовищі базової оливи; - зневоднення одержаної оливно-мильної суміші; - термомеханічну обробку суміші та її охолодження; - введення амінамиду жирних кислот олій; - гомогенізацію, деаерацію та фільтрацію мастила.

З використанням вищенаведених сировинних продуктів, за стандартною технологією виготовлені 3 зразки мастила, які містять 20, 17 і 14 % мас. літійових мил гідроксокислот олій та 7,5, 5,0 і 2,5 % мас. амідамінів жирних кислот олій відповідно.

Розроблені мастила досліджували загальноприйнятими стандартизованими методами випробування. Показники температура крапання та межа міцності за ГОСТ 6793 та ГОСТ 7143. Механічну стабільність оцінювали за зміною показника пенетрації після тривалого перемішування ($P_2 - P_1 = \Delta P$). Згідно з ГОСТ 5346 мастила руйнуються у стандартній мішалці від пенетрометра. P_1 визначають після 60, а P_2 - після 100 000 подвійних ходів. Зміна стану консистенції мастила в ході тривалого перемішування характеризує схильність або стійкість мастила до тиксотропного руйнування. Стабільність зразків мастил до окиснення оцінювали за зміною кислотного числа після термічної обробки (120 °С, 10 год), згідно з ГОСТ 5734, навантаження критичне (P_k) – на чотирикульковій машині тертя за ГОСТ 9490, корозійний вплив на мідну пластину за ГОСТ 9.080. Захисні властивості мастил оцінювали в динамічних умовах методом визначення швидкості корозії підшипників кочення за швидкості обертання підшипників 500 хв⁻¹ впродовж 3 год за зміною поляризаційного опору на стенді „Динакоротест” [8].

В табл. 1 приведено результати порівняльних досліджень властивостей цих мастил та товарного Літол-24 (ГОСТ 21150), яке призначене для застосування у вузлах тертя транспортних засобів та промислового обладнання в діапазоні температур від -40 до +120 °С. До складу мастила Літол-24 входить нафтова базова олива, 12-гідроксистеарат літію та антиокиснювальна присадка дифеніламін.

Як свідчать дані табл. 1, застосування у якості загусника мастил літійових мил гідроксокислот олій, одержаних з олійної сировини вітчизняного виробництва, та введення до складу мастил амідамінів жирних кислот олій, дозволяє одержати новий продукт, який характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стабільністю до окиснення та механічної дії.

Завдяки застосуванню амідамінів жирних кислот олій запропоновані мастила є термостабільними і стійкими до дії корозійно-активних чинників. Крім того, як видно з табл. 1, воно суттєво знижує швидкість корозії сталевих поверхонь та на 1-2 ступені покращує навантаження критичне (P_k) (визначене на чотирикульковій машині тертя), нижче якого відбувається просте зношування поверхонь тертя, а вище – виникають задири.

Як показують результати досліджень механічної стабільності запропонованого мастила за зміною показника пенетрації після тривалого механічного руйнування (таблиця), застосування у складі загусника літійових мил гідроксокислот олій призводить до покращення механічної стабільності мастил – різниця (ΔP) між показником вихідної пенетрації (60 подвійних тактів у мішалці для перемішування мастил) і пенетрації після

тривалого руйнування (1000 подвійних тактів) нового мастила у порівнянні з відомим значно зменшилася. Це дозволяє прогнозувати тривалу стабільність нового мастила у вузлах тертя без розм'якшення та витікання.

Характеристика властивостей зразків мастил

Найменування показника, одиниця виміру	Метод випробування	Значення показників для мастил:			
		Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Літол-24
Пенетрація за 25 °С, мм·10 ⁻¹ , з перемішуванням - 60 подвійних тактів - 1000 подвійних тактів - ΔР	ГОСТ 5346 метод В				
		225	242	245	245
		232	254	268	270
		7	12	18	25
Температура крапання, °С	ГОСТ 6793	208	205	200	198
Межа міцності за: - 20 °С, Па - 80 °С, Па	ГОСТ 7143 метод Б	980	700	580	580
		420	300	200	200
Навантаження критичне (Рк), Н	ГОСТ 9490	735	696	696	657
Приріст кислотного числа (120 °С, 10 год), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,18	0,20	0,22	0,24
Корозійна дія на мідь	ГОСТ 9.080	Витримує	Витримує	Витримує	Витримує
Захисні властивості в динамічних умовах: швидкість корозії, мм/рік	Динакоротест	1,5·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴

Узагальнюючи отримані результати, можна констатувати, що введення до складу мастил вищезазначених компонентів у комплексі, а також спеціально підібраний їхній кількісний склад дозволяють одержати оптимальний технічний результат, а саме, розширити жирнокислотну сировинну базу для виготовлення високоякісних багатоцільових літійових мастил та поліпшити їхні захисні і антиокиснювальні характеристики.

- [1] Ищук Ю.Л.: Состав, структура и свойства пластичных смазок. Науковадумка, Киев, 1996.
- [2] Polishuk A.T.: A Brief History of Lubricating Greases. Lima, Pennsylvania, 1998.
- [3] Coe Ch.: Grease Production Survey Report. For the calendar year 2015, 2014, 2013 and 2012. NLGI Grease Technology Solutions, LLC, Lee's Summit, Missouri, 2016.
- [4] Любінін Й., Железний Л.: Сучасний стан та перспективи розробки, виробництва та застосування високотемпературних мастил. Збірник тез доп. IV наук.-техн. конф. "Поступ в нафтопереробн. і нафтохім. промисловості". Видавн. Львівської політехніки, Львів, 2012, 8.
- [5] Patel V.R., Dumancas G.G., Viswanath L.K., Maples R., Subong B.J.: Lipid Insights, 2016, 9, 1-12.
- [6] Patil T. A.: International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 2016, 6(1), 504-512.
- [7] Ruchi Chawla, Atul K. Singha, Lal Dhar S. Yadav.: RSC Advances, 2013, (29), 11311-11904.
- [8] Ischuk Yu.L., Kravchenko A.R.: NLGI Spokesman, 1992, 56 (9), 12-358 – 16-362.