

Державне підприємство «Науково-дослідний інститут нафтопереробної та нафтохімічної промисловості «МАСМА»

На правах рукопису

Велігорська Юлія Володимирівна

УДК 665.765-404.9:621.892.8; 033; 033:532.74

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
ОЛЕОМАСТИЛ**

05.17.07 - Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник
Железний Леонід Віталійович,
кандидат хімічних наук

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

Матвєєва І.В.

КИЇВ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	11
1.1 Високотемпературні мастила: склад і властивості	11
1.2 Надлужні кальційові мастила: синтез і властивості	21
1.2.1. Синтез та будова високолужних додатків до мастильних матеріалів	21
1.2.2. Синтез надлужних сульфонатних і саліцилатних мастил	28
1.2.3 Властивості надлужних сульфонатних і саліцилатних мастил	38
1.3 Стан і перспективи виробництва екологічно безпечних мастил.....	44
1.3.1. Мастила на основі відновлювальної жирової сировини.....	44
1.3.2. Синтез надлужних карбоксилатних мастил	49
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ СИРОВИННІ КОМПОНЕНТИ ТА МЕТОДИ	
ОЦІНКИ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАСТИЛ.....	55
2.1 Характеристика основних компонентів.....	55
2.2 Методи оцінки властивостей мастил	59
2.2.1 Методи оцінки мастил	60
2.2.2 Визначення трибологічних властивостей	61
2.2.3 Визначення механічної стабільності мастил.....	62
2.2.4 Комплексний термічний аналіз.....	63
2.2.5 Спектральні дослідження	63
2.3 Лабораторна установка для приготування мастил	65
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ КОМПОЗИЦІЙНО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ	
НА ВЛАСТИВОСТІ МАСТИЛ.....	69
3.1 Розроблення композицій мастил	69
3.1.1 Концентрація карбонату кальцію та співвідношення між ним та жировою складовою загусника.....	71
3.1.2 Концентрація та співвідношення вуглеводневого розчинника і промотора.....	79

3.2	Визначення впливу основних технологічних чинників на процес синтезу мастил.....	81
3.2.1	Температура карбонатації	81
3.2.2	Завантаження базової нафтової оливи	82
3.2.3	Кінцева температура видалення розчинників	85
3.2.4	Умови охолодження мастила	86
3.2.5	Умови механічного оброблення (гомогенізування) мастила	87
РОЗДІЛ 4 РЕАКЦІЯ КАРБОНАТАЦІЇ ТА БУДОВА ЕЛЕМЕНТІВ СТРУКТУРНОГО КАРКАСУ МАСТИЛА.....		93
4.1	Дослідження механізму перебігу реакції карбонатації та розроблення моделі процесу синтезу тиксотропних пластичних систем.....	93
4.1.1	Сучасний погляд на перебіг процесу карбонатації в мікроемульсії.....	93
4.1.2	Рентгенофазовий аналіз неорганічного компонента дисперсної фази мастил.....	97
4.1.3	Дослідження методом ІЧ-спектроскопії.....	99
4.1.4	Розроблення моделі процесу синтезу тиксотропних пластичних систем	100
4.2	Формування елементів структурного каркасу синтезованого мастила.....	102
РОЗДІЛ 5 ОЦІНЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ МАСТИЛ		105
5.1	Термічні властивості мастил.....	105
5.2	Термогравіметричний аналіз мастил.....	108
5.3	Трибологічні характеристики мастил	110
5.4	Оже-спектральні дослідження	118
5.5	Експлуатаційні властивості мастил.....	122
5.6	Екологічні властивості мастил.....	128
5.7	Захисні властивості олеомастил	130
5.8	Порівняльні лабораторно-стендові випробування зразка дослідно-промислової партії мастила Oleogrease, вітчизняних та імпортованих аналогів...	134
ВИСНОВКИ.....		142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		144

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- ІЧ-Фур'є спектроскопія – інфрачервона Фур'є-спектроскопія;
- API – Американський Інститут Нафти;
- ПТФЕ-мастила – мастила на основі політетрафторетилену;
- 12-НоSt – 12-гідроксистеаринова кислота;
- Li-, Ca-, Al-мастила (мила) – прості літійові, кальційові, алюмінійові мастила (мила);
- κLi-, κCa-, κAl-мастила (мила) – комплексні літійові, кальційові, алюмінійові мастила (мила);
- EP-характеристики – Extreme Pressure характеристики;
- ПАР – поверхнево-активна речовина;
- ЗЛЧ – загальне лужне число;
- ГЛШ – гідрофільно-ліпофільний шар;
- ККСМ – комплексне сульфонатне кальційове мастило;
- КРС-спектроскопія – спектроскопія комбінаційного розсіяння світла;
- МРД – малокутова рентгенівська дифрактометрія;
- R_к – критичне навантаження, Н;
- R_з – навантаження зварювання, Н;
- D_з – діаметр сліду зношування, мм;
- ПАО – поліальфаолефіни;
- ЄЕЯММ – європейський Еко-ярлик для мастильних матеріалів;
- РФА – рентгенофазовий аналіз;
- ДТА – диференціально термічний аналіз;
- ТГА – термогравіметричний аналіз;
- T – температура, °C;
- ДТГ – диференційна термовагова крива;
- ТГ – термовагова крива;
- K_τ – індексу руйнування;
- τ – межа міцності на зсув мастил, Па;

ГКМ – гідратоване кальційове мастило;

ЧКМ – чотирикулькова машина тертя.

ВСТУП

Актуальність роботи. Одним із засобів забезпечення ефективної роботи вузлів тертя сучасної техніки в умовах одночасної дії високих швидкостей, температур і навантажень є використання спеціальних високотемпературних мастил, наприклад, комплексних сульфонатних. Необхідний рівень об'ємно-механічних властивостей цих мастил досягається введенням до складу загусника кислот-комплексоутворювачів, а високі трибологічні, антиокиснювальні та захисні характеристики – відповідних функціональних додатків. Чисельність компонентного складу та багатоетапна технологія виготовлення суттєво удорожчують комплексні сульфонатні мастила.

Іншим, не менш важливим недоліком сульфонатних мастил, є екологічна небезпека виробництва компонента загусника – нафтових сульфонатів, що зумовлена їхньою токсичністю та утворенням сульфонатних шламів, які не знаходять кваліфікованого використання.

Заміна в мастильних композиціях синтетичних продуктів нафтохімії з низькою біорозщеплюваністю продуктами з відновлювальної природної сировини є відповіддю на екологічні негаразди, нестабільність нафтового ринку та економічні проблеми. У зв'язку з цим, розроблення нового покоління вітчизняних високотемпературних мастил на базі продуктів олеохімії (олеомастил), які усувають залежність України від імпортованих нафтопродуктів та зменшують шкідливий вплив на довкілля, є важливим загальногосподарським завданням. А системні дослідження закономірностей формування структурного каркасу та впливу на властивості тиксотропних систем композиційно-технологічних чинників – актуальним науково-прикладним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у рамках планової тематики наукових робіт ДП „УкрНДІП „МАСМА”: „Дослідження процесів виготовлення високотемпературних олеомастил” (2011-2012, державний реєстраційний номер

0111U01272) та „Проведення порівняльних лабораторно-стендових випробувань дослідних зразків сульфонатних мастил виробництва ТОВ «Газпромнафта-ММ» і мастила Ceran HV фірми Total” (2011-2012, № 0112U006183).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – синтез багатофункціональних високотемпературних олеомастил. Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати такі завдання:

- розробити композиції простих надлужних мастил на загусниках, що включають продукти, одержані з доступної відтворюваної сировини природного походження;
- з'ясувати механізм утворення надлужного компонента мастил;
- ідентифікувати ультрадисперсні речовини, що утворилися в процесі карбонатації та запропонувати модель будови структурного каркасу мастил;
- дослідити об'ємно-механічні, фізико-хімічні, трибологічні та екологічні властивості олеомастил та співставити їх з товарними комплексними сульфонатними мастилами;
- розробити нормативно-технічну документацію, запропонувати схему виробництва багатофункціонального олеомастила, напрацювати його дослідну партію та провести експлуатаційні випробування.

Об'єкт дослідження – високотемпературні олеомастила.

Предмет дослідження – будова структурного каркасу, композиції і властивості олеомастил.

Методи дослідження. Структуру загусника олеомастил досліджували методами рентгенофазового аналізу, просвічувальної електронної мікроскопії та ІЧ-Фур'є спектроскопії. Груповий вуглеводневий склад дисперсійного середовища та жирнокислотний склад жирової сировини визначали за допомогою адсорбційної хроматографії. Структуру парафіно-нафтових і ароматичних вуглеводнів вивчали за допомогою мас-спектрометрії. Термічну стабільність мастил досліджували за допомогою комплексного термічного аналізу та методом Hot Plate. Мікроструктуру та хімічний склад поверхонь

тертя аналізували методом електронної мікросондової Оже-спектроскопії. Об'ємно-механічні, фізико-хімічні, трибологічні характеристики та екологічність олеомастил оцінювали стандартизованими методами.

Наукова новизна отриманих результатів:

– на базі індивідуальних жирних кислот, олій і тваринних жирів вперше синтезовані прості надлужні високотемпературні мастила, що, навіть за відсутності у складі загусника кислот-комплексоутворювачів, характеризуються збалансованими об'ємно-механічними, трибологічними, антиокиснювальними і захисними властивостями. Доведено, що вони дешевші, більш екологічно безпечні і за деякими експлуатаційними характеристиками переважають комплексні сульфонатні мастила;

– рентгенофазовим аналізом доведено, що в олеомастилах неорганічна складова загусника є переважно композитом типу ядро-оболонка, причому оболонка представлена виключно кальцитною модифікацією карбонату кальцію;

– вперше розроблено модель процесу олеосинтезу тиксотропних пластичних систем, що включає утворення за реакцією карбонатації кальциту, формування за його участю міцел та надміцелярних утворень та їх взаємодію з волокнами кальційових миль різних типів жирних кислот;

– за допомогою Оже-спектроскопії встановлено та ідентифіковано вторинні структури, які утворюються на поверхнях тертя за участю компонентів загусника олеомастил та зменшують зношування і коефіцієнт тертя, усувають задир, захищають поверхню тертя від корозії;

– доведено, що на відміну від інших типів високотемпературних мастил для досягнення високого рівня експлуатаційних характеристик у складі олеомастил немає необхідності використовувати добавки. Усі властивості олеомастил забезпечуються системою загусника на основі агрегатних формувань карбонату кальцію та високорозвиненої структурної сітки, утвореної поверхнево-активними речовинами природного походження.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень стали науковим підґрунтям для створення вітчизняних багатоцільових конкурентноспроможних високотемпературних мастил для вузлів тертя, що експлуатуються за температур понад 150 °С та високих навантаженнях (≥ 3000 Н). Отримані мастила за збалансованістю експлуатаційних характеристик та екологічною безпекою не мають аналогів. Розроблено технічні умови ТУ У 19.2-00149943-568:2013 на мастило Oleogrease та технологічну карту на його виробництво. На потужностях ТОВ «Рімол» організовано дослідно-промислове виробництво мастила, а у вузлах тертя обладнання ПАТ «Мар'янівський склозавод» з позитивним результатом проведено експлуатаційні випробування, що зафіксовано відповідними актами. Корисність і новизна розробки підтверджені патентами UA № 102055 від 27.05.2013 та UA № 106326 від 11.08.2014.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, аналізуванні та обробленні отриманих результатів. Планування роботи, формулювання її основних теоретичних положень і висновків виконано спільно з науковим керівником. Спектрометричні дослідження проведено разом з к.т.н. Борисенко М.В.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації доповідалися на VI науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2012 р.), IV Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» (Крим, 2012 р.), Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка–2012» (м. Уфа, Росія, 2012 р.), Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы машиноведения: трибология-машиностроению» (м. Москва, Росія, 2012 р.), V Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» (Київ, 2014 р.).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 6-ти статтях у фахових вітчизняних і зарубіжних наукових журналах, 2 патентах України та в тезах 5-х доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних опублікованих джерел (195 найменувань) та 4 додатків. Загальний обсяг дисертації – 165 сторінок. Вона містить 28 таблиць і 26 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Високотемпературні мастила: склад та властивості

Одним з найбільш ефективних шляхів забезпечення надійності та довговічності рухомих з'єднань деталей машин і механізмів, а також мінімізації втрат енергії при їх експлуатації є використання в якості конструкційних елементів цих з'єднань мазеподібних мастильних матеріалів – мастил. Мастило є повноправним конструкційним елементом вузла тертя і суттєво визначає ресурс його працездатності.

ДСТУ 3437-96 “Нафтопродукти. Терміни та визначення” визначає мастило як пластичний матеріал, що являє собою структуровану загусником оливу, застосовувану для зменшення тертя, консервації виробів та герметизації ущільнень [1].

Ще одне термінологічне визначення мастил ґрунтується на їхній здатності проявляти властивості рідких і твердих речовин. За звичайних температур і малих навантажень мастила поведуться подібно до твердого тіла, тобто зберігають вихідну форму, а при деякому критичному навантаженні починають пластично деформуватися і текти подібно до рідини. Після зняття навантаження мастила відновлюють свою консистенцію [2].

За своєю консистенцією мастила займають проміжне місце між рідкими та твердими мастильними матеріалами. Від оливо мастила відрізняються наявністю додаткового компонента – загусника. Він формує структуру, яка надає мастилу пластичність, міцність, колоїдну стабільність та інші об'ємно-механічні властивості. Одночасно загусник забезпечує і необхідні експлуатаційні характеристики мастила. В останні десятиліття інтенсивно досліджувалася залежність властивостей мастил від їхнього складу та від технології виготовлення [3-7].

Основні переваги мастил над оливами, які обумовлюють їх ефективність при використанні, – це висока адгезійна та мастильна здатність, збереження працездатності у широкому інтервалі температур, швидкостей та навантажень при можливому контакті з водою та з іншими агресивними середовищами. Мастила експлуатуються набагато довше за оливи, а їхні витрати у десятки разів менші. Властивості мастил у меншій мірі залежать від температури. Вони не втрачають спроможності захищати металеву поверхню від сухого тертя навіть при потраплянні води [8].

У сучасній техніці використовують десятки марок мастил. Найбільш якісні з них розраховані на весь термін служби вузла тертя і закладаються при його збиранні. Такі мастила в подальшому не вимагають ані поповнення, ані будь-якого іншого втручання до заміни деталей, на які вони нанесені. Застосування високоякісних мастил економічно ефективно і скорочує витрати праці у сфері їх виробництва за рахунок загального скорочення обсягів виготовленої продукції. Через це, не дивлячись на стале зростання продукції машинобудування, світове виробництво мастил має тенденцію до зниження [9].

Станом на сьогодні спостерігається розширення сфери застосування мастил і одночасно підвищуються вимоги до їхньої якості через зростання температур і навантажень у вузлах тертя та пожорсткішання інших умов їх використання. За обсягом виробництва та споживання на ведучі ролі виходять високотемпературні мастила [10, 11].

Високотемпературне мастило – це мастильний матеріал з довготривалим терміном експлуатації за температур, вищих за 130 °С. Історично твердження щодо верхньої робочої температурної межі мастила базуються на температурі крапання мастила, температурі спалаху його дисперсійного середовища, типі загусника, фактичному досвіді натурних випробувань, результатах різних лабораторних стендових випробувань. Проте, коли верхні робочі температурні інтервали ґрунтуються на температурі крапання, завжди застосовують рекомендовану межу безпеки, що часто на 50 °С нижча температури крапання [12]. Тому такий важливий показник як температура крапання лише частково

характеризує високотемпературні властивості мастил. Продукт, в доповнення до високої температури крапання або відсутності такої, повинен мати також високу хімічну стабільність (стійкість до окиснення), термостабільність та термомеханічну стабільність, а також низьку випарність [11].

Показник термомеханічної стабільності визначає стійкість у часі структурного каркасу та тиксотропної відновлюваності мастила в умовах високої температури та механічної дії. Втрата термомеханічної стабільності призводить до розм'якшення мастила, відокремлення оливи, погіршення ущільнюючих властивостей та змашувальної здатності і підвищення температури через тертя.

Термостабільність та стійкість до окиснення є взаємопов'язаними показниками, які можна охарактеризувати як термоокиснювальну стабільність. Вона характеризує стійкість компонентів мастила і мастильної композиції в цілому до термічних руйнувань і деградації під дією кисня повітря. Іншими словами, це здатність мастила чинити супротив зміні свого вихідного хімічного складу. Втрата цієї здатності призводить до розкладання базової оливи, загусника, і додатків, підвищення втрат на випаровування, зростання в'язкості базової оливи, зменшення пластичності і посилення схильності мастила до тверднення.

Випарність дисперсійного середовища мастила визначається фракційним складом базової оливи і залежить від температури та герметичності вузла тертя. У результаті випаровуваності погіршуються в'язкісно-температурні властивості мастила. Воно густіє до утворення твердого шару на металі. При цьому погіршуються трибологічні характеристики мастила.

Оцінюючи мастила з позиції колоїдної хімії і процесів структуроутворення, їх розглядають як двокомпонентні системи, що складаються з дисперсійного середовища і дисперсної фази [8]. Хоча визнається, що решта компонентів також приймає участь у структуроутворенні і формуванні колоїдної системи [2,4,6,13,14].

Термоокиснювальна стабільність та випарність в основному залежить від дисперсійного середовища мастил. Нафтові оливи — найбільш поширена базова сировина, яка складає приблизно 95 % усіх вироблених мастил. Синтетичні естери, поліізобутени та поліальфаолефіни - на другому місті, а потім йдуть силікони, перфторополіетери, полігліколи, поліфенілполіетери тощо.

Американський Інститут Нафти (API) розподілив базові оливи на п'ять категорій, які є досить корисними на початку відбору базової оливи, тому що надають інформацію про температурні інтервали застосування [15].

До базових олив групи I належать нафтові оливи і нафтопродукти сольвентної очистки, які містять значну кількість реактивноздатних ненасичених молекул, схильних до окиснення. Крім того, оливи групи I містять ароматичні речовини, а також реактивні полярні гетероциклічні молекули азоту, сірки і кисню, котрі допомагають розчинити або диспергувати добавки та одержати якісний кінцевий продукт.

Базові оливи груп II та III є нафтопродуктами, які піддають інтенсивній технологічній обробці для видалення реактивних молекул і насичення воднем молекул з метою покращення їх стабільності. Ці базові оливи є більш близькими до синтетичних вуглеводнів групи IV ніж до базових олив групи I. Термоокиснювальні властивості цих базових нафтопродуктів дуже високі, що є наслідком видалення реактивних молекул, в тому числі і гетероциклічних.

До Групи IV належать поліальфаолефіни, що характеризуються низкою позитивних властивостей. Оливи групи II+ і групи IV є найбільш прийнятними для високотемпературного застосування. Їх високий індекс в'язкості сприяє підтриманню ефективної змащувальної плівки в зоні контакту. Оливи групи III також розглядають як прийнятні, але їх не можна застосовувати, тому що вони не продукуються у вигляді високов'язких нафтопродуктів, що конче необхідно для високотемпературних застосувань.

Дисперсна фаза в процесі одержання мастила утворює тримірний структурний каркас, що пронизує дисперсійне середовище у всьому його

об'ємі. Елементи структурного каркасу в двох або в трьох напрямках мають колоїдні розміри. В комірках тримірного структурного каркасу мастила 60-80% дисперсійного середовища утримується за рахунок адсорбційних зв'язків, а решта – механічно. Таким чином, мастила – це утворені загусниками у змащувальній оліві структуровані дисперсії. Властивості мастил, як твердих тіл, обумовлюються наявністю структурного каркасу та його природою [4].

Загусник визначає низку характеристик мастил, у тому числі термомеханічну стабільність. За природою, взаємодією з дисперсійним середовищем і механізмом загущення Д.Великовський поділив загусники на три основні групи [2]:

- поліморфні загусники, взаємодія яких з дисперсійним середовищем посилюється в залежності від їхнього переходу у високотемпературні мезоморфні фази, тобто загусники, які не взаємодіють з олівами у звичайних умовах і колоїдно диспергуються за підвищених температур; до таких загусників відносяться мила;

- загусники, що не характеризуються поліморфізмом, тобто не зазнають фазових перетворень з підвищенням температури, але топляться за відносно невисокої температури і утворюють гомогенні розчини в дисперсійному середовищі за температури, що перевищує температуру їхнього топлення; це тверді вуглеводні;

- термостійкі загусники неорганічного та органічного походження, які не розчиняються в дисперсійному середовищі і не зазнають з підвищенням температури фазових перетворень, що сприяють їхній взаємодії з дисперсійним середовищем; до них відносяться високодисперсні силікагелі, бентоніти, сажа, розширений графіт, вермикуліт, слюда, пігменти тощо.

Але тільки перші і треті можна віднести до високотемпературних мастил.

Треба відзначити, що зближення частинок термостійких високодисперсних як неорганічних, так і органічних загусників, в основному, сферичної форми, на відстань дії молекулярних сил сприяє їхньому агрегуванню у безформні ланцюжки і утворенню просторової структури

мастила. При цьому утворення структурованої дисперсії відбувається, в основному, за рахунок проникнення дисперсійного середовища в пористий простір розвиненої поверхні загусника і утримання його там капілярними силами. Менший вклад в утворення мастила вносять адсорбційні сили, які утримують дисперсійне середовище в комірках структурного каркасу [5].

Основні реологічні властивості мастил тісно пов'язані з особливостями структури і визначаються як дисперсністю та анізотрією частинок, що утворюють структурний каркас, так і величиною енергії зв'язку між структурними елементами каркасу та взаємодією дисперсної фази з дисперсійним середовищем. І хоча не всі сили, що діють в колоїдній системі, яка називається мастилом, на сьогодні вивчені, все ж можна дати визначення мастила з погляду колоїдної хімії. Остання розглядає мастило як високоструктуровану тиксотропну дисперсію, утворену тримірним структурним каркасом дисперсної фази, елементи якої в усіх трьох або ж у двох вимірах мають колоїдні розміри, а в третьому – макроскопічні, в комірках структурного каркасу капілярними, адсорбційними та іншими фізичними зв'язками утримується дисперсійне середовище – базова змащувальна олива [4].

Отже, високотемпературні мастила – це певні мастильні рідини, загущені різними загусниками. І хоча концентрація загусника в мастилах відносно невелика, саме загусник, в першу чергу, визначає їхні експлуатаційні характеристики [4,5,7,10,11,15].

Хоча характеристики мастил на основі одного загусника можуть коливатися в залежності від концентрації, природи дисперсійного середовища чи від присутності того чи іншого додатка, класифікація мастил за типом загусника важлива не лише для оцінки рівня якості мастил, призначення, маркетингових та інших техніко-економічних досліджень, вона має велике значення і для визначення технологічного режиму їхнього виготовлення [3,4].

Виходячи з природи загусника, високотемпературні мастила поділяють на такі основні групи [15].

1. На неорганічному загуснику. Глина і кремнезем - приклади загусників такого типу. Хоча у цих загусників відсутня температура крапання, а температура топлення, наприклад, кремнезему 1500 °С, але вона не репрезентує верхню температурну межу застосування цього мастила. На верхню температурну межу впливають декілька факторів, в тому числі температура спалаху та розкладання базової оливи.

Деякі мастила без температури крапання використовують як матриці для нанесення твердих мастильних матеріалів. За екстремально високих температур вона відгоряє і утворює залишок, що містить твердий змащувальний матеріал (візки печі) [16].

2. На органічному загуснику. Полісечовина - приклад загусника такого типу. Полісечовина має такий же діапазон температур, що і комплексні мильні загусники. Як наслідок їхньої молекулярної композиції, полісечовинні мастила не схильні до окиснення, у меншій мірі порівняно з більшістю мастил на мильних та комплексних мильних загусниках [17]. Більше того, полісечовина характеризується природніми протиокиснювальними властивостями, що робить її особливо прийнятною для високотемпературних застосувань. Проте, суттєвим недоліком полісечовинних мастил є те, що їх виробництво вимагає залучення токсичних матеріалів.

В якості загусників полісечовинних мастил використовують ди- і рідше тетрасечовину, які утворюються в процесі виготовлення мастила (метод *in situ*). Для цього у дисперсійному середовищі змішують розрахункові кількості амінів та ізоціанатів. Як загусник полісечовина має дві особливості. По-перше, на відміну від мильних загусників - це беззольний малополярний продукт. Через це полісечовинні мастила у порівнянні з мильними відрізняються підвищеною водостійкістю та антиокиснювальною стабільністю, здатністю працювати у контакті з водяною парою, розчинами кислот та лугів, іншими агресивними хімічними сполуками. По-друге, полісечовина характеризується високою термічною та механічною стабільністю, що за оптимального підбирання дисперсійних середовищ забезпечує створення мастил з підвищеною

працездатністю в екстремальних умовах: за високих температур, швидкостей, навантажень тощо. [26].

Використання полімерів як синтетичних органічних загусників відкрило новий етап у розробленні пластичних мастил. Політетрафторетилен (ПТФЕ) є одним з найстабільніших загусників, які використовуються при виробництві високотемпературних і довговічних мастил, так званих ПТФЕ-мастил (PTFE-grease). Ці мастила характеризуються високою механічною та хімічною стабільністю, що незалежно від використаного дисперсійного середовища забезпечує значне подовження терміну використання вузлів тертя. Іншою особливістю ПТФЕ-мастил є те, що вони практично не термозміцнюються, а мікронна плівка ПТФЕ, що утворюється на поверхні пар тертя, знижує коефіцієнт тертя та захищає металеву поверхню від корозії

Частка мастил на неорганічних та органічних загусниках становить приблизно 1% від загальної кількості мастил [9]. Однак, відсоток цих мастил має тенденцію до зростання, незважаючи на їхню високу вартість. Мастила на неорганічних та органічних загусниках характеризуються високими термостійкістю, гідрофобністю, антикорозійними властивостями та механічною стабільністю. Вони застосовуються там, де використання мастил на мильних та вуглеводневих загусниках обмежене. Найбільше практичне застосування з неорганічних загусників мають діоксид кремнію або силікагель [16, 18-20], бентоніти [21-23] та олеофільний та розширений графіти [24,25]. З органічних загусників найчастіше застосовують похідні сечовини [17,26-31], продукти модифікування сажі [32-33], полімери [34,35] тощо.

3. На мильному загуснику. Для наведеного вище діапазону температур можна застосовувати тільки комплексні мильні загусники. Наприклад, літійове комплексне мастило має верхню температурну межу, яка значно перевищує таку ж простого літійового мастила, тому що комплексний загусник пропонує вищі рубежі термодеградації. Такі загусники схильні прискорювати окиснення, тому що катіон мила має тенденцію виступати у ролі каталізатора окиснення мастила [17,36]. З цієї причини більш м'які гатунки мастила, які мають менший вміст

мила відзначаються кращою термоокиснювальною стабільністю. Мастила, загущені простим і комплексним мильними загусниками, мають межі термічного розкладання (деградації) у діапазоні від 120 до 220 °С. Проте, якщо мастило з температурою крапання > 220 °С не посилити присадками проти термічної і окиснювальної деградації, то при довгостроковій експлуатації користь від нього буде такою ж, як від мастила з більш низькою температурою крапання.

Комплексні мила металів отримують із декількох солей одного металу. Зазвичай, однією сіллю є мило (наприклад, стеарат, 12-NoSt), а іншою – сіль органічної кислоти меншої молекулярної маси (наприклад, ацетат, адипінат тощо) або неорганічної (наприклад, карбонат, борат тощо). Комплексні мильні мастила скорочено позначають kLi-, kCa-, kAl-мастила на відміну від простих Li-, Ca-, Al-мастил [4,7].

Кожній групі мильних мастил відповідає свій оптимальний інтервал концентрацій загусника, присутність модифікаторів структури, температура та інші технологічні режими виготовлення, що призводять до утворення стабільної структури мастил.

Мастила на kLi-милах відрізняються високою стабільністю властивостей у часі і придатні до змащування більшості вузлів тертя промислового обладнання та транспортних засобів – високошвидкісних та важконавантажених вальниць (підшипників) кочення, а також інших вузлів, які нагріваються до 120 – 160 °С [37-40]. Температура крапання kLi-мастил сягає 280 °С. Завдяки відносно низькому вмісту загусника (8 – 12 %) мастила зберігають працездатність до мінус 30 °С і нижче навіть за наявності в їхньому дисперсійному середовищі залишкових олив. Комплексні Li-мастила відносять до багатоцільових мастил. Вони водостійкі, характеризуються високою механічною стабільністю і не термозміцнюються при тривалому нагріванні. Практично всі kLi-мастила містять різноманітні додатки, наповнювачі та їх композиції. Комплексні Li-мастила довговічні, стабільні і станом на сьогодні

саме ними найчастіше заповнюють вузли тертя на весь період їхньої експлуатації [41-43].

Комплексні Са-мастила застосовуються до 150÷160 °С. Вони характеризуються високими трибологічними, захисними та антикорозійними властивостями і відносяться до багатоцільових мастил. Їх застосовують у різних галузях промисловості у важконавантажених вузлах тертя машин і механізмів: у металургії, у будівельній індустрії, скляній промисловості тощо. Однак, низька механічна стабільність та значне термозміцнення при зберіганні та взаємодії з вологою обмежують сферу їхнього застосування [44-46].

Мастила на кAl-милах є термо- та водостійкими. Температура їхнього застосування сягає до 160 °С і залежить від використаного при їхньому виготовленні відповідного дисперсійного середовища, а температура крапання у деяких з них перевищує 250 °С. Комплексні Al-мастила відносять до багатоцільових [47,48].

4. Мастила на комплексних надлужних кальційових загусниках відрізняються від інших мильних мастил [15]. На думку Є. Кобилянського [49], уже навіть прості надлужні мастила не можна віднести ні до неорганічних, ні до органічних мастил, ні, навіть, до мастил на змішаних загусниках. Останні є, як правило, простими синергічними сумішами неорганічних і органічних компонентів, які просто посилюють функціональні характеристики один одного. Щодо надлужних мастил, то в процесі їхнього виготовлення не просто утворюється змішаний загусник, компоненти якого в тій чи іншій мірі посилюють програмні характеристики один одного, а й формуються цілісні комплексні системи, які включають ефективні сульфонатні, алкілсаліцилатні чи фенолятні складові, що є їхньою органічною частиною [50-53].

Відомо [4-8], що ефективність мастила при довгостроковій роботі за високих температур залежить від усієї композиції, в тому числі і додатків, а не тільки системи загусника або базової оливи. Тому додатки, що застосовуються при виробництві високотемпературних мастил, повинні сприйматися як частини цілого, а не як дискретні часточки, що витримують обумовлені температурні

діапазони. Додатки повинні бути здатними синергетично працювати із загусником і базовою оливою, утворюючи збалансовану, стабільну суміш трьох окремих компонентів мастила. Крім того вони мають забезпечити весь спектр очікуваних властивостей, а саме: стабільність до окиснення, опір до корозії, EP-характеристики тощо.

Вибір кальційового надлужного комплексу, як загусника, усуває необхідність у додатках, які зазвичай потрібні для покращення композиції мастила та набуття цільових властивостей кінцевого продукту [51].

1.2. Надлужні кальційові мастила: синтез і властивості

1.2.1. Синтез та будова високолужних додатків до мастильних матеріалів

Основним сировинним компонентом при виготовленні сульфонатних, саліцилатних та фенолятних мастил є високолужні додатки (детергенти). Це важливий клас продуктів, котрі становлять собою колоїдні наночастинки карбонату кальцію (та гідроксиду кальцію) стабілізовані шаром поверхнево-активних речовин (ПАР) [56]. Ці нанодетергенти по суті складаються з неорганічного ядра (15-40 % мас), стабілізованого розчинними в оливі ПАР (20-45 % мас), і утворюють одне ціле з базовою оливою.

Автор [58] встановив, що оливорозчинні сульфонати утворюють у вуглеводневому середовищі міцели, внутрішня частина яких складається з полярних груп, а зовнішня – з орієнтованих від ядра вуглеводневих радикалів. Таке міцелоутворення у неводному середовищі є результатом дії сил притягання між полярними групами ПАР і взаємодії вуглеводневих радикалів з розчинником [59,60].

Інформація про розміри частинок дисперсної фази високолужних сульфонатів у згаданих роботах, починаючи з [61], в якій описано перше дослідження методом електронної мікроскопії частинок карбонату кальцію у

вуглеводневому середовищі, суперечлива – від 4-10 нм [62-66] до 15-200 нм [67-69].

Згідно з дослідженнями [62-74], високолужні сульфонати – це колоїдні дисперсії карбонату лужноземельного металу (кальцію, магнію чи барію), стабілізовані шаром аніонних ПАР:



де R – алкіл нормальної чи ізобудови що містить C₁₆-C₃₀ і більше атомів вуглецю, а M – Ca, Mg, Ba.

Автор [67] вважає, що міцели високолужного сульфонату складаються зі сферичних частинок, розміри яких дорівнюють приблизно 1-5 нм, а загальний розмір міцели становить, в основному, 40-100, максимум, 150 нм. Великі міцели утворюються внаслідок протікання вторинних процесів структуроутворення високолужних сульфонатів, у результаті яких відбувається часткова коагуляція первісних частинок з переважним утворенням стрічок та спіралей, а в окремих випадках і глобулярних структур.

До висновку про міцелярну будову високолужних сульфонатів автори [73,75,76] підійшли, використовуючи всі необхідні методи із арсеналу колоїдної хімії і вважають, що міцела високолужного сульфонату є колоїдною частинкою карбонату лужноземельного металу, переважно, кальцію, стабілізованою у вуглеводневому середовищі адсорбційно-сольватним шаром ПАР – нейтрального детергента. Така модель прийнята нині більшістю дослідників [77,78]. Вона підтверджена електронною мікроскопією [63] та малокутовим рентгенівським [75] і нейтронним [64,65,79] розсіянням.

Детергентні системи піддавали різним молекулярним моделюванням. Хейс та співробітники [80,81] встановили, об'єднавши вимірювання ленгмюровської западини та молекулярно-динамічне моделювання, що зі зміною хімічної природи ПАР спостерігаються частинки різної геометричної конфігурації. Виявлено, що стабілізовані частинки сульфонату і саліцилату мають приблизно сферичну форму. Проте, фенати і каліксарати продукують сплюснені у полюсів та продовгуваті частинки, відповідно. Додавання іншої

ПАР – стеарату кальцію дозволяє одержати частинки більш сферичної форми, розриваючи природну тенденцію ПАР до пакування.

Моделювання показало [56], що внутрішня структура та розташування іонів у ядрі є дуже чутливими до типу ПАР, і продукують специфічні форми ядра та внутрішні іонні структури. Кулонометричні сили між іонами забезпечують рушійний механізм для Ca^{2+} , CO_3^{2-} , та компонентів ПАР для впорядкування в обертову міцелярну структуру з карбонатом кальцію у ядрі і аніонами ПАР, що утворюють зовнішню стабілізуючу оболонку [82].

Автори [83] змоделивали сульфонатні стабілізовані нанодетергенти, припустивши, що структура буде сферичною. Вони також зазначили, що електростатичні ефекти з великим радіусом дії можуть спричиняти електростатичне притягання між вільними полярними молекулами кислоти диспергованими в усьому об'ємі неполярного розчинника і полярним міцелярним ядром. Це дає змогу припустити можливий механізм посилення (покращення) стабілізації в оливному середовищі.

Автори [76] дійшли висновку, що в ядрах високолужних сульфонатів переважає фатеритна поліморфна модифікація карбонату кальцію. Подібний висновок був пізніше зроблений і для алкілсаліцилатних додатків [84].

Фатеритна структура ядер високолужних детергентно-диспергуючих додатків підтверджена рентгенографічно [75]. Основну частину колоїдних частинок високолужних сульфонатних додатків у колоїдному розчині складають одиничні міцели, карбонатні ядра яких мають поліморфну модифікацію фатериту. Утворення агрегатів, які складаються з декількох міцел, незначне і відбувається, скоріше за все, у випадку погіршення термодинамічної якості дисперсійного середовища.

Авторами [67] однак зафіксована кальцитна структура карбонату кальцію, але відзначається, що знайдена вона у реакційному осаді, який випадає з високолужного сульфонату після карбонатації.

У [56] висвітлені деякі результати досліджень міцелярних ядер, які засвідчили, що ядро зазвичай має діаметр 1-10 нм і зустрічається у різних

формах: у великих об'ємах – як кальцит і арагоніт, а також у численних несподіваних формах, які, головним чином, продукують живі організми [85]. Кальцит має ромбоєдричну кристалічну структуру, тоді як арагоніт — орторомбічну. Автори [81] змоделювали наночастинки CaCO_3 , що вказують на аморфну мікроструктуру. Вони наводять на думку, що термодинамічний ефект від утворення локального кристалічного порядку у ядрах відсутній. Використовуючи рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, рентгенівську адсорбцію біля краю смуги поглинання, масс спектроскопію за часом польоту вторинного іону, автори [86] довели, що при утворенні наночастинки CaCO_3 , то стабілізуючі молекули ПАР фіксуються на поверхні, можливо за рахунок кулонівських сил, які походять з матеріалу неорганічного ядра.

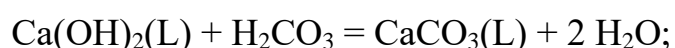
Припускають, що синтез товарних детергентів з утворенням колоїдно стабільних металічних карбонатів проходить через мікроемульсію [87]. Реакційна система складається з надлишку металічного гідроксиду, відповідної ПАР та суміші вуглеводневого і полярного розчинників. Полярними розчинниками є зазвичай метанол і вода. Вода, ПАР та метанол утворюють розбухлі оборотні міцели, які містять диспергований $\text{Ca}(\text{OH})_2$. ПАР утворюються в системі внаслідок реакції органічної кислоти з металічною основою. Дифузія газоподібного CO_2 , який барботує через систему, сприяє створенню CaCO_3 в оборотних міцелярних ядрах, котрі потім утворюють центри для ядер за умов перенасичення [87]. Міцелярні ядра зростають завдяки коалесценції. У науковій літературі можна зустріти припущення, що стабільні системи потребують наявності певної кількості залишкового гідроксиду кальцію, який гарантує те, що неорганічне ядро буде аморфним [87]. Якщо карбонізація підходить до завершення, ядра трансформуються у кристалічний кальцит, який агломерується з утворенням більших частинок, котрі випадають в осад впродовж реакції [88]. Потім продукти фільтрують за високої температури і тиску для усунення непрореагованого неорганічного матеріалу та агломератних частинок.

Система розчинників, яку застосовують упродовж приготування надлужних миючих додатків, відіграє дуже важливу роль. Навіть незначні зміни в композиції сумішей розчинників призводять до одержання зовсім різних кінцевих продуктів. Автори [88] дослідили впливи зміни рівня наявності розчинника упродовж приготування надлужного сульфонату кальцію. Встановлено, що: необхідна мінімальна кількість води, для одержання значущого показника загального лужного числа (ЗЛЧ) необхідна мінімальна кількість метанолу; проте, надлишок води негативно впливає на реологію та навіть може спровокувати утворення органогелю. Збільшення кількості толуолу чи ксилолу підвищує швидкість карбонізації, не зменшуючи кінцеве ЗЛЧ. Відомо, що метанол також діє як промоутер за температури 70 °С упродовж приготування наночастинок CaCO₃ [89].

Є. Кобилянським із співробітниками [49] синтезовано сульфонатні, саліцилатні і фенолятні дисперсії, які формують відповідні тримірні системи високолужних додатків або дисперсні фази надлужних мастил.

Високолужні добавки та надлужні мастила одержані в реакціях карбонатації, перебіг яких детермінується параметрами метанольно-водного балансу реакційної маси. З метою регулювання розмірів дисперсних частинок високолужних чи надлужних систем їх синтезують в обернених мікроемульсіях – системах, дисперсною фазою яких є краплі метанольно-водної суміші, розподілені в розчині сульфонату, алкілсаліцилату чи феноляту кальцію у неполярній оливо-толуольній суміші. Розміри крапель метанольно-водної суміші становлять приблизно 100 нм. Ці краплі розглядаються як нанореактори, в яких утворюється нова фаза – ультрадисперсний карбонат кальцію, розміри частинок якого обмежуються величиною реакторів [90].

Автори [91,92] стверджують, що у випадку профатеритної карбонатації в нанореакторах і поза їхніми межами протікають такі процеси:



II стадія – утворення фатеритного міцелярного ядра:

$\text{CaCO}_3(\text{S})$ -плівка + $\text{CaCO}_3(\text{L})$ -пересичений розчин = $\text{CaCO}_3(\text{S})$ -ядро.

III стадія – утворення високолужної міцели: адсорбція на поверхні фатеритного карбонатного ядра іонів Ca^{2+} і одержання позитивно зарядженої карбонатної частинки, навколо якої в нанореакторі формується компенсуючий дифузійний гідроксильний шар; спричинене молекулярно-кінетичним рухом переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливоорозчинними сульфонатними, алкілсаліцилатними або фенолятними; кінцеве формування в неполярному дисперсійному середовищі подвійного електричного шару з поверхнево-активними протиіонами або ж формування навколо ядра олеофільної хемосорбційної оболонки.

IV стадія – утворення високолужної системи: формування навколо високолужної міцели об'ємної адсорбційно-сольватної оболонки; утворення оливоорозчинними сольватованими міцелами стійкого колоїдного розчину високолужного додатка.

В результаті наведених процесів утворюються переважно монодисперсні карбонатні міцелярні ядра, що мають поліморфну модифікацію фатериту. Ліофілізовані молекулами ПАР фатеритні міцелярні ядра в олеофазі формують об'ємні сольватні оболонки і утворюють колоїдний розчин високолужного додатка.

Для стабілізації наночастинок CaCO_3 залучають низку ПАР. Довжина їхнього ланцюжка знаходиться в межах між C_9 і C_{60} . Існують чотири головних класи детергентів, а саме: сульфонати, фенати, саліцилати і фосфонати [56]. Таблиця 1.1 підсумовує властивості різних ПАР, які звичайно залучають для стабілізації нанодетергентів CaCO_3 [56].

Найбільш поширеними детергентними додатками є сульфонати, далі - фенати, саліцилати та фосфати.

Таблиця 1.1

Порівняння властивостей детергентів на різних ПАР [56]

Властивість	Фенати	Сульфонати	Саліцилати	Фосфонати
ЗЛЧ, діапазон	0-300	0-500	0-300	0-80
Гідролітична стабільність	хороша	посередня	хороша	посередня
Окислювальна стабільність	дуже хороша	погана	дуже хороша	посередня
Термостабільність	відмінна	відмінна	відмінна	посередня
Миюча здатність	хороша	хороша	відмінна	хороша
Уповільнення процесів іржавіння	низька	хороша	низька	хороша
Протиокислювальна дія	дуже хороша	відсутня	дуже хороша	хороша

Екологічні проблеми, в першу чергу проблеми сірки у вихлопних газах і сірчано-фосфорне отруєння каталітичних конверторів автівок, гостро поставили питання розроблення і попиту на надлужні миючі добавки, що не містять сірки, такі як саліцилати.

Автори [93,94] вважають, що високолужні детергенти типу алкілсаліцилатів, як і сульфонати, є колоїдними дисперсіями карбонатів лужноземельних металів, стабілізовані аніонними ПАР. Їхня загальна формула високолужних алкілсаліцилатів має вигляд:



де: As – алкілсаліцилат, причому карбонат кальцію чи іншого лужноземельного металу утворює ядра міцел, а алкілсаліцилат – їхню зовнішню сферу.

Така структура підтверджена експериментально прямими структурними [94] і реологічними [95] методами.

Аналіз наявних у літературі даних про будову високолужних міцел засвідчує, що міцелярна будова і сульфонатів, і алкілсаліцилатів подібна. Ядра міцел формує карбонат кальцію, а їхні оболонки складаються з хемосорбованих

на поверхні CaCO_3 молекул ПАР. Основну масу колоїдних частинок високолуужних додатків у колоїдному розчині складають одиничні міцели. Утворення агрегатів, що складаються з декількох міцел, незначне і відбувається, в основному, внаслідок погіршення термодинамічної якості дисперсійного середовища.

1.2.2. Синтез надлуужних сульфонатних і саліцилатних мастил

Утворення високолуужних додатків або надлуужних пластичних матеріалів було логічним продовженням описаних у [67] та у низьці інших робіт змін, які відбуваються з продуктами карбонатації сульфонатів луужноземельних металів під впливом підвищення концентрації води в системі. Підвищення концентрації води у метанольно-водній суміші забезпечує конвертування ньютонівських оливорозчинних високолуужних сульфонатів та саліцилатів у неньютонівські тиксотропні композиції. Спочатку метод одержання таких тиксотропних композицій був двостадійний [96,97].

За даними автора [96], на першій стадії одержують розчин високолуужного сульфонату, як правило, у нафтовій оливі. До оливного розчину звичайного сульфонату кальцію додають суспензію вапна і витримують за $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 год. Охолоджують реакційну масу, додають метанол і пропускають протягом 20 годин діоксид вуглецю. Воду і метанол відганяють. Залишок розбавляють в реакторі низьков'язкою нафтовою оливою і фільтрують, одержуючи оливний розчин високолуужного сульфонату кальцію.

На другій стадії під дією модифікатора розчин конвертується в мастило. Такими модифікаторами, або їх ще називають конвертуючими агентами, можуть бути сполуки, що містять активний водень, наприклад, вода, аліфатичні, а також циклічні і ароматичні спирти, феноли, альдегіди, кетони, аміни, карбонові, борні і фосфорні кислоти та їхні суміші [97].

Для одержання пластичної тиксотропної системи до описаного вище оливного розчину високолуужного сульфонату кальцію додають воду і

витримують за температури, мінімум 40 °С, краще 50-100 °С до тих пір, поки не утвориться гель. Кількість води, необхідної для здійснення гелеутворення, коливається в межах від 5 до 20 % від кількості комплексу. Разом з водою для скорочення часу гелеутворення додають спирт, найчастіше, метанол.

Час гелеутворення коливається в широких межах в залежності від природи сульфонатного комплексу, кількості води і спирту та температури, і становить від 5-10 хв. до 5 год. і більше. Пізніше воду і спирт відганяють.

Хоча загальна формула карбонатованих мастильних сульфонатів не відрізняється від загальної формули високолуужних сульфонатних додатків,



пластичні сульфонати в літературі прийнято називати не високолуужними, як додатки, а надлуужними сульфонатами [51].

Термін “надлуужний” вживається для пластичних сульфонатних гелів, як термін “високолуужний” – для оливорозчинних сульфонатних золів. Обидва терміни вживаються для дисперсій зі співвідношенням металу, більшим від одиниці.

Щоб зрозуміти, чому низьков’язкий розчин високолуужного сульфонатного додатка при конвертації стає високов’язким і пластичним, слід розглянути структуру $CaCO_3$ у кожній системі.

Карбонат кальцію може існувати у вигляді аморфної і кристалічної поліморфних модифікацій. Автори [98], відзначають нестабільність аморфного карбонату кальцію. Кристалічний $CaCO_3$ має три поліморфні форми: фатерит, кальцит і арагоніт. Кальцит (продукт з розчинністю $\log K_{sp} = -8,48$ за температури 25 °С) є термодинамічно найбільш стабільною формою [99]. Найчастіше в природі карбонат кальцію існує у формі кальциту. Менш стабільну форму, арагоніт ($\log K_{sp} = -8,34$), головним чином знаходять у біосинтетичному $CaCO_3$ такому як раковини та корали. Найбільш нестабільний поліморф, фатерит ($\log K_{sp} = -7,91$) дуже рідко зустрічається у природному стані, проте він відіграє важливу роль в утворенні карбонату кальцію з розчину.

Встановлено [99], що кальцит є доміантною поліморфою за низької температури. З підвищенням температури, поширеність кальциту зменшується. Домінуюча поліморфа змінюється з кальциту на фатерит, а утворення арагоніту спостерігають за температури близько 40 °С. Арагоніт є домінуючою структурою за високих температур. Усі кристали зрештою трансформуються у кальцит за будь-яких температур і механізм трансформації, по суті, однаковий за будь-якої температури.

Автор [100] вивчав специфічну адсорбцію сульфонату C_{14} на фатеритній та кальцитній модифікаціях $CaCO_3$. Утворення ромбічної кальцитної модифікації відбувалося за повільної кристалізації, а одержання чистого гексагонального фатериту протікає досить швидко. За повільного росту кристалів кальциту в його структурі домінують ділянки з низькою поверхневою енергією, тому енергія зв'язків адсорбованих молекул сульфонату кальцію буде мінімальна. Фатерит формується із значно вищою швидкістю зародження ядер, тому в його структурі значно більше ділянок з високою поверхневою енергією. Крім того, фатерит характеризується більш частими дефектами кристалічної решітки, що сприяє підвищенню адсорбційної здатності. В результаті, на поверхні фатериту одна молекула сульфонату кальцію адсорбується на площі $0,5 \text{ nm}^2$, а на поверхні кальциту – на площі $6,6 \text{ nm}^2$. Тобто адсорбційна здатність кальциту в 13 разів гірша від адсорбційної здатності фатериту.

Не кожний розчин високолужного сульфонату кальцію можна конвертувати у мастило. Для одержання мастил використовуються сульфонати, вуглеводнева частина яких має масу 300-1000. Це можуть бути нафтові сульфоокислоти, одержані сульфурванням нафтової фракції сульфуючим агентом, найкраще розчином SO_3 в рідкому SO_2 , а також синтетичні сульфоокислоти [101,102].

Важливим показником, що впливає на експлуатаційні характеристики мастила, є ступінь карбонатації [103], збільшенням підвищується загущуючий ефект надлужних сульфонатів.

У [50] зазначається, що у тиксотропних надлужних сульфонатах поряд з кальцитною модифікацією CaCO_3 присутня невелика кількість фатеритної модифікації.

Як доводять автори [104], рН середовища при карбонатації є найбільш важливим фактором, що стосується поліморфізму карбонату кальцію. Фатерит є головним продуктом в діапазоні рН між 8,5 та 10,0. Кальцит є домінантним продуктом за величини рН вище за 12.

При виготовленні комплексних сульфонатних мастил процес синтезу карбонату кальцію відбувається при надлишковій кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що необхідна для подальшої нейтралізації кислот-комплексоутворювачів. Такий перенасичений лужний розчин, мабуть, сприяє швидкому утворенню саме кальцитної форми CaCO_3 .

На протилежність авторам [50,105], які стверджують, що швидкість карбонатації зростає за підвищення тиску CO_2 , у [106] зазначається, що тривалість карбонатації зменшується за умови невеликого пониження тиску в процесі карбонатації.

Всі описані в огляді пластичні надлужні сульфонати мають бажані і небажані властивості. Вони характеризуються високими протизношувальними і протизадирними властивостями, хорошою стійкістю проти корозії, високою температурою крапання і термічною стабільністю. Однак, ці мастила дуже липкі, частково, внаслідок великої кількості сульфонатів, необхідних для їхнього загущення, що робить їх також вельми дорогими. В'язкість простих надлужних сульфонатних мастил суттєво збільшується за низьких температур, і вони не проганяються помпою. В основному, прості надлужні сульфонатні мастила можуть застосовуватися або як антикорозійні покриття для днищ легкових автомобілів, або для введення в інші мастила у вигляді окремих компонентів.

Недоліків простих надлужних сульфонатних мастил позбавлене комплексне мастило [107]. Після конверсії ньютонівського високолужного сульфонату кальцію в неньютонівську композицію і одержання простого

надлужного сульфонатного мастила до нього додавали кальційові солі низькомолекулярної і переважно 12-гідроксистеаринової кислот. В результаті одержали мастило, назване авторами комплексним сульфонатним мастилом.

Згідно з [107] кінцеве комплексне сульфонатне мастило, може бути визначене як продукт, утворений взаємодією трьох компонентів:

- надлужний сульфонат кальцію, одержаний з високомолекулярних сульфонових кислот, які розчинені в оліві і містять мілкодисперсний карбонат кальцію у формі кальциту;
- продукт, одержаний реакцією борної кислоти з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – борат кальцію;
- продукт, одержаний з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чи CaCO_3 у формі кальциту і милоутворюючої аліфатичної монокарбонової, зокрема, гідроксилвмісної кислоти, наприклад, 12-гідроксистеаринової.

Вся згадана композиція продуктів на думку авторів [106], знаходиться у формі комплексної системи, в якій надлужний сульфонат відповідає за високотемпературні характеристики мастила, кальційове мило забезпечує загущуючі властивості. Мило, особливо, коли воно утворюється *in situ*, крім усього іншого, служить для одержання мастила із значно нижчою липкістю, меншою penetрацією і покращеною низькотемпературною текучістю, а також для підвищення виходу мастила.

Окремі публікації про сульфонатні мастила присвячені зміні рецептурно-технологічних параметрів одержання. Згідно з [108] збільшення вмісту милоутворюючої жирної кислоти до 20 % на стадії конвертації зменшує стартовий вміст простого надлужного сульфонату кальцію із зазначених у [107] 40-45 % до 32 %. Таке зменшення вмісту найдорожчого компонента мастила суттєво знижує ціну мастила.

Дослідження комплексного надлужного сульфонатного мастила у вузлах тертя [109] засвідчило, що воно характеризується більш активною участю надлужного загусника у процесах тертя. Зокрема, цьому сприяє присутність в системі пелюсток кальциту (рис. 1.1.).

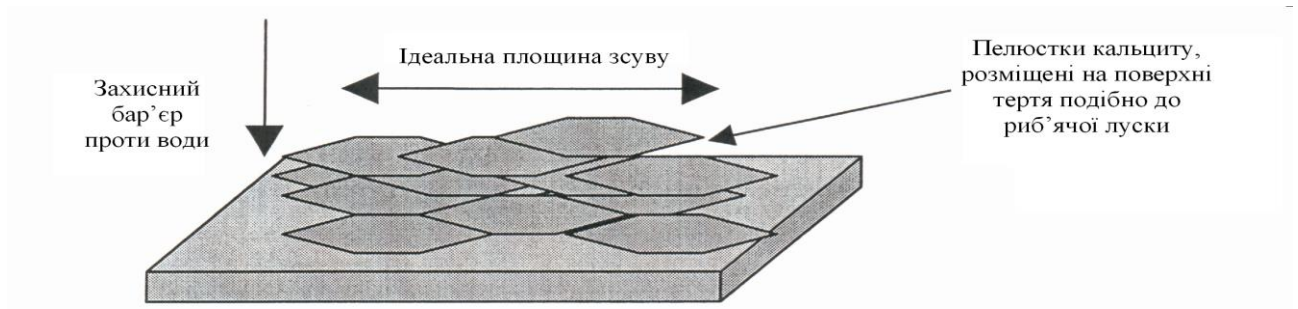


Рис. 1.1. Схема покриття поверхні металу комплексним надлужним сульфонатом кальцію [109].

Автор [110] запропонував механізм прокальцитної карбонатація з кінцевим утворенням мастила.

Перші дві стадії процесу прокальцитної карбонатації такі ж, як і в процесі профатеритної карбонатації, тобто, відбувається утворення фатеритного протоядра. На подальших стадіях протікають реакції, властиві саме для прокальцитної карбонатація [111-114]:

III стадія – утворення за пониженої концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і підвищеної концентрації H_2O кальцитних пелюсток, в т.ч. на поверхні фатеритних протоядер: $\text{CaCO}_3(\text{L})$ -пересичений розчин \rightarrow кальцитні пелюстки;

IV стадія – формування ектокальцитного міцелярного ядра: адгезійне нарощування пакетів кальцитних пелюсток на пелюстках, утворених на поверхні фатеритного протоядра;

V стадія – утворення надлужної міцели: адсорбція на поверхні ектокальцитного карбонатного ядра іонів Ca^{2+} і одержання позитивно зарядженої карбонатної частинки, навколо якої у нанореакторі формується компенсуючий дифузійний гідроксильний шар; спричинене молекулярно-кінетичним рухом переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, що супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливорозчинними сульфонатним, алкілсаліцилатним або фенолятним аніонами; кінцеве формування в неполярному дисперсійному середовищі подвійного

електричного шару з поверхнево-активними протиіонами або ж формування навколо ектокальцитного ядра хемосорбційної оболонки;

VI стадія – утворення тиксотропної колоїдної системи: об'єднання надлужних міцел у надміцелярні утворення; формування надміцелярними утвореннями ультрадисперсної тиксотропної системи.

В результаті цих процесів утворюються переважно монодисперсні міцели, в яких ектокальцитні міцелярні ядра покриті оболонками з сульфонату або алкілсаліцилату чи феноляту кальцію. Через на порядок нижчу адсорбційною здатністю кальцитну в порівнянні з фатеритом і високу дефектність поверхонь ектокальцитних ядер їхня ліофілізація невисока, тому після переміщення в олеофазу вони об'єднуються в ланцюжки – елементи структурного каркасу – дисперсної фази тиксотропної колоїдної системи – мастила.

Однак, на думку автора [115], оскільки мікроемульсійний реактор є системою високодинамічною, переміщення гідрофільної міцели (правильніше сказати ультрадисперсних частинок твердої фази з мікроемульсії) в олеофазу маловірогідне. Стверджується, що після досягнення певного розміру, проходить миттєва перебудова адсорбційно-сольватного шару мікроемульсії з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізаційним шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому сприяє підвищена сорбційна активність CaCO_3 і, безумовно, здатність досліджуваних ПАР хімічно зв'язуватись з його поверхнею.

Автор [115] вважає хибними уявлення щодо дифузії CH_3OH в оливну фазу, сольобілізації ПАР молекулами CH_3OH , дифузійного перенесення сольобілізованої ПАР у водно-метанольну фазу чи дифузії міцел надлужного сульфонату кальцію в оливну фазу. Вони, на його думку, не відображають суті перебігу процесів і не пояснюють механізму утворення колоїдних дисперсій в реальних умовах з високою концентрацією CaCO_3 різних поліморфних модифікацій та їх вплив на фізико-хімічні властивості, як і не дають відповіді на високі тривалі експлуатаційні властивості синтезованих надлужних

тиксотропних систем.

Пропонується [115] інший механізм перебігу процесу карбонатації з використанням доведеної методами малокутового рентгенівського і нейтронного розсіювання двошарової міцели: “гідрофільне ядро – внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар – зовнішній гідрофобний шар” [116-118].

У малоконцентрованих розчинах групи SO_3^{2-} , COO^- , OH , зв’язані з водою, метанолом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водневими зв’язками, утворюють об’ємне гідрофільне ядро, а довгі вуглеводневі ланцюги формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка екранує полярну частину і забезпечує спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ароматичного кільця через схильність його, завдяки π -зв’язкам, до вказаних гідрофільних складових системи, утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ), об’єм і роль якого посилюються від сульфонату до саліцилату (OH -група) і феноляту (групи NH , OH та чисельні CH_3 в ізобутильних ланцюгах).

В описаній міцелі спочатку утворюється фатерит. Після досягнення певної величини, яка визначається природою ПАР, концентрацією води і метанолу як співПАР, за підвищеної концентрації води починається утворення кальцитних пелюсток. Водночас ГЛШ збагачується водним розчином гідроксиду кальцію і метанолом, функція якого не зводиться до ролі проміжного стабілізатора чи речовини, що підвищує розчинність ПАР у гідрофільній фазі [119], а полягає в додатковому ущільненню адсорбційно-сольватного шару при забезпеченні його пластичності й провідності для CO_2 . Завдяки цьому саме у ГЛШ формується пакет кальцитних пелюсток.

Поза межами мікрореактора [90,120] нанодисперсний CaCO_3 утворюватися не може. За умов високої концентрації ПАР в об’ємі вуглеводневого розчину утворюється суцільна двовимірно гексагональна смектична чи пластинчата нематична фаза, паралельні шари якої згортаються в так звані сигароподібні радіально замкнуті кохлеати [121].

Кохлеатна міцелярна модель ультрадисперсних надлужних систем, на думку автора [115], пояснює не лише їхні високі трибологічні властивості, а й

дає відповідь на тривалість роботи мастил при збереженні покращених антиокислювальних і захисних характеристик. Кохлеати в зоні тертя, орієнтуючись гідрофільною поверхнею до поверхні металу чи інших гідрофільних поверхонь тертя, заповнюють на них найменші нерівності нанодисперсним карбонатом кальцію з формуванням найміцніших серед відомих граничних плівок. Таким чином, за низьких навантажень стійкість граничного шару забезпечує не гідроксид кальцію за твердженням [49], а нанодисперсні кальцитні пелюстки. За високих – кохлеат розгортається в міру збільшення навантажень. При цьому міцелярні агрегати ектокальцитної будови не руйнуються [49], а вивільняються за необхідністю з кальцитних пелюсток з утворенням ефективних захисних плівок типу “риб’ячої луски” [109]. За зменшення навантажень чи припинення роботи вузла тертя основна маса мастила згортається в кохлеат і в такий спосіб захищає його від окиснення в період простою чи зберігання.

Завдяки присутнім у міцелах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 – депо лужного запасу, основи не лише зв’язують продукти окиснення, а й попереджають їх зародження [115]. Визначальна роль в забезпеченні антиокислювальних і захисних властивостей належить будові й колоїдній структурі самих ПАР. Саме через послаблення кислотних властивостей просте надлужне саліцилатне мастило за стійкістю до окиснення переважає сульфонатне в три рази, а завдяки фрагменту просторово-екранованого фенолу, аміно- і додаткової ОН-групи, які суттєво впливають на формування двошарових міцел і утворення хелатних комплексів з іонами перехідних металів, фенолятне мастило у два рази стійкіше до окиснення і в чотири рази краще за захисними характеристиками за алкілсаліцилатне [49].

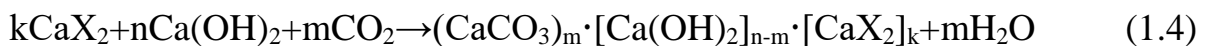
Комплексне сульфонатне кальційове мастило (КСКМ) характеризується низкою позитивних експлуатаційних властивостей, а саме: високу температуру крапання, високу механічну стабільність, хороші трибологічні властивості, здатність гальмувати іржавіння та високу водостійкість [15,51,109,122,123]. Незважаючи на це, вихідний процес сульфування нафтових сульфонатів,

розглядають як корозійний та небезпечний для довкілля, і тому безперспективний [124]. Прийнятні синтетичні варіанти алкілбензолсульфонату дорогі. Через це зростання виробництва кальційового сульфонатного комплексного мастила просувається повільно. Так, з часу винаходу у 1985 році і після майже 30 річного відтинку часу, загальна частка загусника цього типу на світовому ринку мастил складає менш ніж 1,8 % у 2013 році (у Північній Америці – 5,8 %, у Європі – 1,3 %, в Індії – 1,2 %, у Китаї – біля 1 %) [9].

Потреба у створенні мастил з універсальними поліфункціональними характеристиками, стимулювало розроблення мастила з використанням у ролі поверхнево-активного модифікатора саліцилату кальцію, який у стехіометрично нейтральному стані має антиокиснювальні властивості. Одержане алкілсаліцилатне мастило за основними реологічними і трибологічними характеристиками знаходяться на одному рівні із сульфонатним, однак, за низкою інших експлуатаційних показників значно його переважає [52,125-127].

Комплексні саліцилатні мастила містять просту надлужну систему і комплексотвірні компоненти – метаборат кальцію [МБК] і $\text{Ca}(\text{oSt})_2$. Ці мастила одержують у 2 стадії [49].

I. Карбонатація



де X – хемосорбат $\text{RC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COO}^-$ – алкілсаліцилат (А), R = C₁₆-C₁₈

II. Формування власне комплексного мастила.

1. Одержання метаборату кальцію:



2. Одержання 12-гідроксистеарату кальцію:



3. Взаємодія простого надлужного саліцилату кальцію з МБК та $\text{Ca}(\text{oSt})_2$ і формування відповідних комплексних надлужних систем.

У [128-130] наведено результати дослідження зовнішньої форми і просторової структури надміцелярних утворень, сформованих міцелами комплексних надлужного алкілсаліцилату кальцію методами, одержаними електронною мікроскопією, спектроскопією комбінаційного розсіювання світла (КРС), рентгенівським структурним аналізом, в т.ч. малокутовою рентгенівською дифрактометриєю (МРД). Встановлено, що діаметри сферичних міцел у комплексних саліцилатних системах дорівнюють ~ 16 нм. Методами спектроскопії КРС і МРД досліджено збірну ектокальцитну структуру міцелярних ядер з кальцитним зовнішнім шаром і велику полідисперсність надміцелярних утворень.

1.2.3. Властивості надлужних сульфонатних і саліцилатних мастил

У [109,131] автори оцінюють експлуатаційні характеристики одержаних мастил і констатують, що надлужні сульфонатні мастила практично повністю відповідають вимогам до сучасних багатоцільових мастил. Вони відрізняються широким температурним діапазоном застосування, хорошою механічною стабільністю, вологонепроникністю, захистом металевої поверхні від корозії і ржавіння, хорошими трибологічними характеристиками, антиокиснювальними властивостями, здатність до використання в системах централізованого змащування.

Хороші високотемпературні характеристики надлужних сульфонатних мастил сприяють їхньому застосовуванню у вузлах тертя з екстремально високими температурами експлуатації: у процесах виробництва сталі, в енергетиці, в автомобільному, морському та річковому транспорті [15,132].

Дослідження впливу дисперсійного середовища на властивості комплексних надлужних сульфонатних мастил здійснили автори [133], які використовували як дисперсійне середовище нафтові, синтетичні та змішані оливи. Хороші низькотемпературні властивості проявляють комплексні надлужні сульфонатні мастила, одержані на базі сумішей окремих нафтових

олив та ПАО. Прекрасну термічну стабільність мають сульфонатні мастила, одержані на базі суміші нафтової оливи і АДФ (алкілдіфенілового етеру).

В той же час автори [109] відзначають, що на базі синтетичних олив комплексні надлужні сульфонатні мастила різко погіршують свої властивості, тому синтез таких мастил вимагає ретельного дослідження фізико-хімічних, реологічних та інших експлуатаційних характеристик.

У [134] представлені результати дослідження зразків комплексного надлужного алкілсаліцилатного мастила, виготовленого з використанням таких базових олив, як олива вазелінова (99,7% парафіно-нафтоених вуглеводнів), олива МС-20 (72,0% парафіно-нафтоених 26,3% ароматичних вуглеводнів), пластифікатор нафтовий ПН-101/1 (14,0% парафіно-нафтоених і 86,0% ароматичних вуглеводнів), поліетилсилоксанова олива 132-24, М-9С (поліальфаолефіни), ДОС (діоктилсебацінат). Виявлено, що кращі загущуючі властивості надлужний алкілсаліцилат кальцію проявляє в нафтовій оливі з високим вмістом ароматики та в парафіно-нафтоєній оливі. Естер ДОС частково взаємодіє із загусником або з розчинниками, які використовуються під час виготовлення надлужного алкілсаліцилатного мастила. Тому виготовити надлужне мастило на цій оливі не вдалося. Використання синтетичних олив значно покращує низькотемпературні властивості мастила. Найкращі змащувальні властивості у мастил виготовлених на поліальфаолефіноєій оливі М-9С, найгірші – поліетилсилоксановієї рідині 132-24.

Результати тестування [15] свідчать про те, що кальційове сульфонатне комплексне високотемпературне мастило відповідає термічній і окислювальній стабільності кращих високотемпературних полісечовинних мастил, які зараз пропонуються на ринку мастильних матеріалів (табл. 1.2).

Широкий діапазон властивостей полісечовинних мастил, котрі роблять їх особливо прийнятними для довгострокового змащення, відтворені у кальційовому сульфонатному комплексі. Більше того, кальційове сульфонатне комплексне мастило має значно кращу механічну стабільність, вищу температуру крапління, кращі EP- і протизношувальні властивості та найкращі

низькотемпературні характеристики. Розроблене мастило безперечно підпадає під категорію “Супер багатоцільове мастило” [54].

Таблиця 1.2

Порівняння характеристик високотемпературних мастил [15]

Метод	Характеристика	ВТ КСК мастило	ПС мастило 1	ПС мастило 2	ПС мастило 3
D 217	Пенетрація, мм/10 25 °С, неперемішване	273	251	273	275
	Пенетрація, перемішване 60-подв. ходів	284	272	293	289
	Перехід з 60- на 10.000-подв. ходів	+6	+84	+45	+21
D 0942	Хімічна стабільність, Падіння після 100 г, ф/д ²	2,2	3,0	2,0	2,0
D 1831	Мехстабільність, відсоткова зміна пенетрації	1,7	27,3	12,2	6,7
D 2265	Температура крапання, °С	314	275	>304	266
D 1743	Корозія підшипників, 48 г, 52 °С	витримує	витримує	витримує	витримує
D 1264	Вимивання водою, 79 °С, % ваг.	1,50	1,50	1,25	1,50
D 2596	Наван. зварювання, 4-куль. маш. тертя, кг	500	126	315	126
D 2266	Діаметр плями зношування, мм, 4-куль. м.тертя	0,45	0,57	0,57	0,41
D 1478	Опір крученню за низької температури				
	@ (-20 °С), мНм(г.см), пусковий опір	74 (737)	236(2360)	295(2950)	241(2419)
	@ (-20 °С), мНм(г.см), усталений опір	47(472)	50(502)	62(620)	44(442)
D 3527	Термін служби мастила у підшип. колеса, годин	300	300	140	300
D 4048	Корозія на мідь , 100 °С, 24 години	1b	1a	2c	1b
ВТ КСК мастило — високотемпературне кальційове сульфатне комплексне мастило * Товарні конкуруючі продукти (ПС мастило — полісечовинне мастило)					

В [55] оцінювали протизношувальні і антизадирні властивості високотемпературних мастил за результатами випробувань на чотирикульковій машині тертя за ГОСТ 9490 та ASTM D 2266. Дані свідчать про суттєві відмінності мастильної здатності досліджених мастил та неоднозначність їхньої поведінки при зміні температурних чи силових навантажень. При відносно

невисоких навантаженнях для кLi- та полісечовинних мастид характерний мінімальний для досліджених систем Dз. Мастила ж на неорганічних загусниках характеризуються низькими протизношувальними властивостями. Критична температура руйнування мастильної плівки у більшості мастил перевищує 150°С.

Слід зазначити, що за антизадирними характеристиками серед досліджених продуктів немає рівних комплексним надлужним кальційовим мастилам, особливо на саліцилатах і фенолятах, Pз котрих навіть без відповідних додатків перевищує 3000 Н. Крім того, вони характеризуються і високими протизношувальними властивостями при підвищених навантаженнях [135].

У [136] наведені результати порівняльних досліджень кLi-мастила і комплексного кальційового сульфонатного мастил (ККСМ). Головна перевага сульфонатного мастила полягає в тому, що там, де для досягнення певних експлуатаційних характеристик у ККСМ достатньо системи загусника, в кLi-мастилі необхідно застосовувати цілий пакет додатків. У ККСМ вища температура крапання і термін експлуатації за високих температур. Ці мастила сумісні з багатьма високотемпературними мастилами, у тому числі і з комплексними літійовими. Недоліками ККСМ є недостатня прокачуваність у централізованих системах змащування і висока вартість.

У [137-143] викладено результати досліджень експлуатаційних характеристик комплексних сульфонатних і саліцилатних мастил. Зроблено висновок, що вони особливо виділяються високими трибологічними, антиокислювальними та захисними характеристиками.

Вивчення трибологічних характеристик дало змогу оцінити роль і значення для змащувальних властивостей надлужних мастил міцелярних ядер ектокальцитної будови та комплексотвірних компонентів цих систем. Під впливом комплексних кальційових загусників на поверхні металу формуються найміцніші з відомих граничних плівок. Дослідження за різними методиками (ГОСТ 9490, ASTM D 2596, ASTM D 2509, ASTM D 3704, DIN 51 834,

методики УкрНДІНП “МАСМА”) засвідчили, що за низьких навантажень основну роль в утворенні стійкого граничного шару відіграє гідроксид кальцію, присутній у вільному стані в міцелярних ядрах надлужних сульфонатних, алкілсаліцилатних і фенолятних мастил. За високих навантажень основну роль відіграє присутність у надлужних мастилах міцелярних ядер ектокальцитної будови, які руйнуються під дією високих навантажень у зонах контакту, утворюють з вивільнених кальцитних пелюсток ефективні захисні плівки [137,140-143].

Для дослідження стабільності надлужних мастил до окиснення автори [138,139] використали методику [144]. Як окисник використовували технічний кисень. Зразки окиснювали при 135 °С, режим ланцюгової реакції регулювали ініціатором – дикумилпероксидом. Стійкість до окиснення мастил порівнювали за кінетичними параметрами, фізична сутність яких визначається природою констант швидкостей окиснювальних перетворень.

Дослідженням антиокиснювальних властивостей сульфонатного мастила Суллена, саліцилатного Алксана і фенолятного Борелла, серійних сульфонатних мастил LGHB 2 (фірма SKF, Швеція) і CERAN HV (фірма Total, Франція), комплексного літійового мастила ЛКС-Металургійне (ВАТ “АЗМОЛ”, Україна) встановлено, що за антиокиснювальними характеристиками мастило Алксана (без додатків) переважає мастило Суллена майже в 2,5 рази, промислові сульфонатні мастила (містять антиоксиданти) – більше, ніж у 2 рази, а комплексне літійове мастило ЛКС-Металургійне – більше, ніж у 8 разів. Фенолятне мастило Борелла переважає за стабільністю до окиснення саліцилатне мастило Алксана у 3,5 рази.

Комплексні надлужні мастила характеризуються високими захисними властивостями, причому це відноситься і до сульфонатного, хоча стехіометрично нейтральний сульфонат кальцію, будучи сірчистою сполукою, схильний ініціювати корозію. Оскільки стехіометрично нейтральні саліцилат і фенолят мають антикорозійні властивості, вони впливають на захисні характеристики сформованих ними мастил. Тому комплексні саліцилатне і

фенолятне мастило характеризується значно кращими захисними властивостями, ніж сульфонатне [140].

Захисні властивості комплексних надлужних мастил автори [140,145] оцінювали в динамічних умовах, на приладі “Динакоротест” [146]. Оцінюючи швидкість корозії підшипників кочення, змащених сульфонатним, алкілсаліцилатним або фенолятним мастилами встановлено, що саліцилат і фенолят, будучи інгібіторами корозії, утворюють на поверхні металу хемосорбатні плівки, які затримують міграцію іонів металу в об’єм мастила і спричиняють анодну поляризацію, що ефективно сповільнює утворення іонів.

Таким чином, за захисними характеристиками мастило Алксана переважає Суллену майже на порядок, комплексне літійове мастило ЛКС-Металургійне – у 3 десятки разів, а мастило Борелла, в свою чергу, переважає Алксану більше, ніж у 4 рази, що пояснюється особливостями будови базових для Боріну і мастила Борелла молекул основи Манніха [49].

У [134] наводяться результати порівняльних випробувань саліцилатного мастила з комплексними надлужними сульфонатними мастилами іноземного виробника. Встановлено, що саліцилатне мастило переважає зарубіжні аналоги за механічною стабільністю та стійкістю до окиснення, навіть без використання антиокиснювальних додатків, а за змащувальними властивостями знаходиться на їхньому рівні.

Таким чином, низка позитивних властивостей комплексних надлужних мастил дозволяє авторам [134] зробити висновок про доцільність їхнього використання у вузлах тертя, що функціонують в агресивних середовищах, за високих навантажень, швидкостей і в широкому інтервалі температур, зокрема, в металургійній, гірничодобувній, целюлозно-паперовій, керамічній і хімічній промисловостях. Вони рекомендуються також для використання в авіації, в морській і палубній техніці та, оскільки густина комплексних надлужних мастил вища від густини води ($\rho = 1,04-1,07 \text{ г/см}^3$), для змащування механізмів, що експлуатуються у воді.

1.3. Стан і перспективи виробництва екологічно безпечних мастил

1.3.1. Мастила на основі відновлювальної жирової сировини

До екологічних властивостей мастильних матеріалів відносять токсичність, канцерогенність (біологічна активність, що викликає ракові захворювання), а також біоаккумуляцію (можливість накопичення компонентів техногенного матеріалу в живих організмах) – властивості, пов'язані з небезпекою для живих організмів. Крім того, важливе значення має здатність мастильного матеріалу розщеплюватися під дією певного типу бактерій.

Вплив мастильних матеріалів на біосферу та людину різноплановий, визначається багатьма факторами і виявляється на всіх етапах – від виробництва до утилізації вторинної сировини. На кожному з етапів ступінь впливу визначається трьома основними факторами: хімічним складом, температурним діапазоном застосування та культурою експлуатації. І хоча частка мастил у загальному обсязі виробництва мастильних матеріалів дуже незначна, не викликає сумнівів їх негативну екологічну дію при відсутності належно налагодженого збирання відпрацьованих продуктів та некваліфікованої утилізації [147].

Для визначення ступеня біорозщеплюваності мастильних матеріалів, у тому числі мастил, використовують різноманітні дослідницькі та стандартизовані методики. Найбільшого розповсюдження набув метод CES L-33-A-93 [148]. Ємності з еталонними олівами (білим нафтовим та діізотридециладипінатом з біорозщеплюваністю відповідно 20-30 та біля 100 %) та олівами з бактеріальним середовищем (міськими стоками) витримують 21 добу при певній температурі. Потім вміст ємностей оброблюють ультразвуком, підкисляють та екстрагують чотири хлористим вуглецем. Екстракти аналізують за допомогою ІЧ-спектроскопії (2930 см^{-1} групи CH_3CH_2). Біорозщеплюваність виражають у відсотках як різницю в залишковому вмісті оливи в середовищі, що містить чисту воду і міські стоки.

Наразі біо-мастильні матеріали все ще сприймають як такі, що належать до певної ніші. Головною причиною цього є висока ціна біо-мастильних матеріалів порівняно з традиційними мастильними матеріалами, що обумовлено високою ціною на сировинні матеріали. Більше того, перша генерація біо-мастильних матеріалів мала недостатньо високі експлуатаційні характеристики і відносно низьку репутацію серед кінцевих споживачів. Типовим представником таких продуктів є гідратовані кальційові мастила (солідоли) [4]. Вони характеризуються високим рівнем екологічності та відрізняються простотою технології з відносно невисокою температурою виготовлення. Але недостатні високотемпературні властивості звужують сферу їхнього застосування.

Основною експлуатаційною перевагою еко-безпечних продуктів є високі змашувальні характеристики, що проявляється у зниженні тертя та зношування. Однак не всі олії сумісні з нафтовими чи синтетичними оливами, а продукти, що їх містять, потребують застосування високотемпературних антиокислювальних додатків для подовження терміну експлуатації [149].

На сьогодні за доступністю, вартістю та фізико-хімічними характеристиками для помірного кліматичного поясу, до якого належить і Україна, найбільш перспективна у якості сировини для мастильних матеріалів є ріпакова олія. Вона характеризується добрими в'язкістними та низькотемпературними характеристиками, сумісна з матеріалами ущільнень, не поступається нафтовим оливам за деемульгуючою та деаераційною здатністю, а за схильністю до піноутворення, антикорозійними та протизношувальними властивостями переважають їх [150].

У США та низці країн Азії більш прийнятною є соєва олія. Наразі в цих країнах інвестуються кошти на розвиток виробництва нових продуктів на її основі, а також стимулюється прогрес в технологіях – як виробництво мастильних матеріалів, так і в галузі генної інженерії, що дозволив знизити вартість кінцевої продукції і зробив її більш конкурентоздатною [151].

У деяких країнах Африки, а також у Індонезії та Малайзії у великих кількостях виробляється пальмова та кокосова олія. У [152] показана можливість виробництва на їхній базі сучасних мастил з покращеними протизношувальними властивостями.

Деякі олії у порівнянні з вищевказаними продуктами характеризуються низкою переваг, але значно дорожчі, наприклад, рицинова олія. Незважаючи на це, на сьогодні ця олія використовується і як мастильний матеріал, і як сировина для одержання пластифікаторів, загусників мастил, синтетичних продуктів [147]. Естери себацінової кислоти здатні замінити нафтові оливи у виробництві еко-безпечних продуктів з покращеними низькотемпературними і протизношувальними характеристиками [153].

Упродовж останніх років удосконаленню біо-мастильних матеріалів приділяли багато зусиль, і їхні експлуатаційні характеристики значно покращили. Сьогодні вони відповідають або навіть перевершують такі ж товарні мастильні матеріали на базі нафтових олив [154,155].

В рамках глобального ринку мастильних матеріалів, сегмент екологічно безпечних продуктів є одним з швидко зростаючих із щорічним приростом більш ніж 6 % за рік [153]. Таке зростання зумовлене різними ринковими чинниками, а саме: законодавчими вимогами, державними субсидіями, програмами з постачання “зелених” продуктів та виконанням національних та міжнародних еко-схем.

Сучасна практика обмежує визначення екологічної класифікації наявністю та дією індивідуальних речовин. Ще у 1999 видано Європейську Директиву (1999/45/ЕС), яка розширила цю практику та зобов'язала враховувати дію хімічних речовин на довкілля [156]. Згідно з директивою, визначення приналежності продукту до певного екологічного класу можна зробити, розглянувши класифікацію індивідуальних речовин, з яких він складається.

При класифікації продуктів враховується два головних фактори: біорозщеплюваність та токсичність щодо водного середовища. Згідно норм

Дерективи, високий ступінь біорозщеплюваності вказує на те, що продукт не підлягає класифікації незалежно від його токсичності до організмів водного середовища (за винятком речовин, які мають токсичність при концентрації менше 1 мг/л).

Наразі немає єдиного та чіткого визначення біо-мастильного матеріалу, а розуміння його, як такого, змінюється в залежності від регіону та застосування. По суті, біо-мастильний матеріал повинен мати певний ступінь біорозщеплення, не бути токсичним по відношенню до фауни, флори та водних організмів, і мати рецептуру, що складається з відновлюваних або частково відновлюваних базових компонентів, таких як олії або жири тваринного походження та їхніх похідних. В залежності від концепції, у якості базових рідин для біо-мастильних матеріалів, та за умови задоволення вимог щодо біорозщеплювання, можна застосовувати і синтетичні базові оливи, такі як ПАО. Типовою вимогою до біо-мастильного матеріалу є стійкий баланс CO₂ упродовж аналізу життєвого циклу, крім того багато еко-схем передбачають певні рівні експлуатаційних характеристик в залежності від їхнього кінцевого застосування.

В США для мастильних матеріалів «на базі біосировини» введено термін «biobased» [157]. Згідно з цим терміном, такі мастильні матеріали мають містити у своєму складі не менше 51 % продуктів, одержаних з відновнювальної сировини. Низкою наказів президента США (Executive Orders 12873, OE 13101, OE 1334) проголошено два основні підходи до забезпечення еко-безпеки мастильних матеріалів [148]. Перший полягає у пошуці шляхів усунення їхнього проникнення в навколишнє середовище, а другий – у використанні екологічно безпечних продуктів у галузях, найбільш чутливих до забруднення довкілля. Це, насамперед, сільське та лісове господарство, муніципалітети, порти, гірничодобувна промисловість тощо [154].

З метою збільшення ринкового сегменту екологічно безпечних мастильних матеріалів та для підтримки виробників біо-мастильних матеріалів

прийнято багато вмотивованих ініціатив. Такі ініціативи у значній мірі стимулюють підвищення якості еко-безпечних продуктів.

Проте, швидке поширення різних програм та проєктів з різноманітними вимогами призвело до фрагментарного підходу до еко-продуктів і тільки з введенням у 2005 єдиного для ЄС Еко-ярлика (ЄЕЯММ - Європейський Еко-ярлик для мастильних матеріалів) виникла реально сприятлива можливість маркування еко-продуктів в рамках єдиної уніфікованої схеми для усієї Європейської Співдружності і її ринку мастильних матеріалів [153].

Згідно з європейською директивою від 2011 р. [158] для задоволення обов'язкових вимог ЄЕЯММ щодо екологічної відповідності, усі компоненти залучені у рецептурі мастила піддають ретельному розгляду та добору.

Оскільки дисперсійні середовища є найбільшим ваговим компонентом у мастилі, тому оліям, природним чи синтетичним естерам, одержаним, наприклад, з рицинової олії, віддають перевагу щодо відновлюваності, біорозщеплення та токсичності до водного середовища [153].

Як відомо [4], загусники мастил можна розподілити на мильні та немильні. Кожна має свої переваги, а також недоліки при їхньому застосуванні в мастилах з ЄЕЯММ. Мильні загусники утворюються в результаті хімічної реакції упродовж приготування мастила. Проблеми виникають, через те, що на відповідність ЄЕЯММ не можна оцінювати вихідні речовини, а тільки ті, що утворилися в результаті реакції. А про них накопичено дуже мало даних навіть у науковій літературі [153].

В концепції ЄЕЯММ дозволено застосовувати декілька немильних загусників, наприклад, карбонат кальцію, олеат калію, стеарат натрію та дистеарат кальцію. На ці хімічні речовини є посилання в “Переліку застосування ЄЕЯММ для мастильних матеріалів” [159]. Перелічені речовини розглядають як біорозщеплювані та не токсичні по відношенню до водного середовища.

Для розроблення рецептури вискоєфективних мастильних матеріалів, які відповідають жорстким технічним вимогам ЄЕЯММ та кінцевого

застосування, використовують наступні добавки: антиокиснювальні, протизношувальні (AW) та антизадирні (EP), інгібітори корозії, дезактиватори метала тощо. Усі добавки, повинні мати підтвердження на їх відповідність вимогам ЄЕЯММ, а саме наступним критеріям [160]:

- попередження щодо ризиків та їхній вплив на рецептуру;
- токсичність щодо водного середовища (дафнії та водорості);
- біорозщеплюваність/біонакопичення.

Додатки зі сприятливими властивостями стосовно довкілля і здоров'я персоналу та відмінними технічними характеристиками є найбільш бажаними для мастил. Згідно із рішенням ЄС-комісії (документ L119, 2011/381/EU) будь-який компонент доданий у відсотковій кількості більш ніж 0,1 %, повинен перевірятися на відповідність наведеним вище критеріям і даним [158].

В Україні проблема комплексного перероблення олій на біосинтетичні матеріали сформульована і окреслена за багатьма аспектами. Проте в цілому вона залишається невирішеною через відсутність комплексного техніко-технологічного підходу, стимулів заохочення та важелів державного регулювання розвитку іноваційних проектів. Внаслідок цього Україна залишається не власником високоінтелектуальних мастильних матеріалів, у тому числі перспективних еко-мастил, а ринком олійної сировини, експорт якої перевищує 2 млн.т. щорічно (понад 90% від вирощеного і зібраного урожаю) [161-163].

1.3.2. Синтез надлужних карбоксилатних мастил

За умови використання для одержання багатоцільових надлужних сульфонатних мастил на відповідних базових оливах, вони мають непогані екологічні характеристики. Зокрема, високу екологічність надлужних сульфонатних мастил, вироблених на основі ПАО, відзначають японські дослідники [133]. Біорозщеплюваність цього мастила, визначена за методом СЕС L-33-A-93 (ДСТУ 4247-2003), становить біля 80%, що дозволяє

використовувати їх для змащування машин, що переробляють харчові продукти [109].

Однак, відповідно до вимог ЄЕЯММ екологічно прийнятні дисперсійні середовища, такі як ПАО, не відповідають вимогам щодо відновлюваності [153].

Оскільки сучасне мастило повинно відповідати багатьом вимогам, то часто виникають суперечності між експлуатаційними характеристиками та собівартістю або між експлуатаційними характеристиками та вимогами щодо екологічної та технологічної безпеки. Наявність головних сировинних матеріалів часто є рушійною силою для подальшого пошуку і розроблення нового мастила. Дуже важливо, щоб технологія або система загусника, зокрема, базувалась на легко доступних матеріалах з відновлюваних джерел, а не на таких, що знаходяться в залежності від розвитку геополітичних проблем у світі.

В якості нової технології, що відповідає вищезгаданім викликам, Редді [164] у 2005 розроблено мастило, загущене надлужними карбоксилатами кальцію. Ця технологія, на базі нано-частинок карбонату кальцію, має потенціал як альтернатива технології з виробництва високоефективного надлужного кальцієво-сульфонатного комплексного мастила. У наступні роки розроблена модифікована версія надлужного кальцієво-карбоксилатного мастила [165]. Модифікована версія базується на олеїновій кислоті, одержаної з олій або тваринних жирів і має ЗЛЧ біля 330 мгКОН/г. Технологія виготовлення мастила дотримувалася простої конверсії з ньютонівського рідкого мастила у неньютонівське тиксотропне мастило. Протягом такої конверсії частинки аморфного карбонату кальцію розміром приблизно 30 нм, що містяться у вихідному мастилі, перетворюються в міцели кристалічного карбонату кальцію.

Загущену композицію, одержану в результаті цієї простої морфологічної зміни, можна визначити як просте надлужне кальцієво-карбоксилатне мастило, подібне до простого надлужного кальцієво-сульфонатного мастила.

Для подолання недоліків притаманних відомим простим надлужним кальційовим мастилам введено стадію реакції, яка включає

комплексоутворювач [165]. Стадія утворення комплексу передбачає додаткову реакцію між елементами загусника та 12-HoSt, як такої, або в комбінації з деякими іншими неорганічними кислотами такими як: фосфорна або борна кислоти. Відзначається [124], що 12- HoSt є абсолютно необхідним компонентом цієї системи.

Після реакції з утворення комплексу міцели карбонату кальцію, вкриті олеатом кальцію, перетворюються на міцели карбонату кальцію вкриті як олеатом кальцію, так і 12-гідроксистеаратом кальцію. Водневий зв'язок між цими кристалічними міцелами карбонату кальцію, які частково вкриті цими змішаними карбоксилатами, роблять взаємодію між загусником і оливою значно більш комплексною. Такі комплексні взаємодії є добре визначеними в існуючих мастильних технологіях, а саме: кAl-мастило, кLi-мастило, а також надлужне кальційове сульфонатне комплексне мастило [37,48,51].

Для контролю і характеристики перетворень з рідкого простого кальційового мастила з високим ЗЛЧ у неньютонівську тиксотропну гелеструктуру авторами [124,165] використано ІЧ-спектроскопію та рентгеноструктурний аналіз (РСА). На думку дослідників, обидві методики структурного аналізу надали достатньо інформації, яка свідчить, що просте надлужне містить аморфний карбонат кальцію, який перетворюється виключно у фатеритну кристалічну форму карбонату кальцію в комплексному мастилі.

У табл. 1.3 подана типова рецептура та компоненти необхідні для приготування лабораторної партії надлужного кальційового олеатного комплексного мастила [124].

На цій стадії також додають додаток для підвищення липкості, антиоксидант та інші функціональні добавки. Як відзначають автори [124], за цією технологією можна виготовляти мастила загального призначення для вузлів та механізмів, де мастило повинно мати певні експлуатаційні характеристики.

Таблиця 1.3

Рецептура базового мастила і компонентів, % мас [124]

Матеріал	Мас (грами)	Відсоток, %
Біла олива	3250	56,0
Попереднє базове мастило	2000	34,5
Гідроксид кальцію	100	1,7
Вода	350 *	6,0*
Пропиленгліколь	100	1,7
Оцтова кислота	150	2,6
12--гідроксистеаринова кислота	200	3,5
Разом:	5800	100
* Н ₂ О випаровується упродовж приготування мастила		

Застосування у складі мастила антиокиснювального додатку зумовлено тим, що олеїнова кислота є мононенасиченою жирною кислотою. Додавання цього додатка в концентрації 0,5 % масових забезпечує позитивний результат при 500 годинному випробуванні мастила на окиснювальну стабільність.

Резюме

Огляд літературних джерел засвідчив, що вивченню будови загусника надлужних кальційових мастил, встановленню закономірностей протікання процесів карбонатації та гелеутворення, що зумовлюють його склад та структуру, а також дослідженню експлуатаційних характеристик та областей застосування високотемпературних комплексних сульфонатних та саліцилатних мастил у світі приділяється підвищена увага. Однак, на сьогодні немає однозначності у трактуванні механізму утворення структурного каркасу надлужних мастил та перебігу процесу карбонатації.

Автори числених публікації сходяться в одному: властивості надлужних мастил залежать від ультрадисперсних кристалів карбонату кальцію, що утворюються в системі при карбонатації. Але у різних опублікованих джерелах

наводяться дані про різні поліморфи карбонату кальцію у комплексних сульфонатних і саліцилатних мастилах (кальцит) та у комплексних карбоксилатних або, як їх ще називають автори, олеатних мастилах (фатерит).

Незважаючи на низку позитивних властивостей самих надлужних мастил, перспективність застосування у складі їхнього загусника сульфонатів та саліцилатів кальцію деякі автори вважають безперспективним через їхню високу ціну та небезпеку для довкілля при виробництві. Нещодавно синтезовані комплексні карбоксилатні мастила позбавлені таких вад, але складна багатоступінчата технологія виготовлення та наявність у рецептурі числених компонентів гальмує впровадження цих мастил.

Аналіз опублікованих даних щодо сучасного стану та перспектив виробництва та застосування екологічно безпечних мастил засвідчив, що цей сегмент глобального ринку мастильних матеріалів є одним з динамічно зростаючих. Таке зростання зумовлене прийняттям відповідних законодавчих вимог, державними субсидіями та виконанням національних та міжнародних еко-схем.

В Україні проблема комплексного перероблення відновлювальної сировини на біосинтетичні матеріали залишається невирішеною через відсутність комплексного техніко-технологічного підходу та важелів державного регулювання розвитку інноваційних проектів. Внаслідок цього в Україні розроблюється і впроваджується невиправдано мало нових мастильних матеріалів. А розробки перспективних високотемпературних мастил з підвищеною екобезпекою відсутні взагалі.

Все це у сукупності обумовило формулювання основних напрямків досліджень:

- розробити композиції мастил на загусниках, що включають продукти, одержані з сировини природного походження;
- з'ясувати закономірності перебігу процесу карбонатації та утворення надлужного компонента мастил;

- ідентифікувати ультрадисперсні речовини, що утворені в процесі карбонатації та встановити будову структурного каркасу цих мастил;

визначити рівень об'ємно-механічних, фізико-хімічних, трибологічних, еко-логічних та експлуатаційних властивостей мастил у порівнянні з товарними комплексними сульфонатними мастилами;

- розробити технічну документацію, запропонувати схему виробництва багатофункціонального високотемпературного мастила з підвищеною екобезпекою, напрацювати його дослідну партію та провести натурні випробування.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ СИРОВИННІ КОМПОНЕНТИ ТА МЕТОДИ ОЦІНКИ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАСТИЛ

2.1 Характеристика основних компонентів

У виборі сировинних компонентів для мастил виходили з їх доступності на ринку, економічної доцільності. Як органічну складову загусника використано одноосновні жирні карбонові кислоти – ненасичена олеїнова і насичена стеаринова, жири тваринного походження різної природи яловичий і пташиний, а також різні за жирнокислотним складом олії рицинова та ріпакова. Для одержання карбонату кальцію застосовували гідроксид кальцію і діоксид вуглецю (ГОСТ 8050). Як леткий вуглеводневий розчинник використовували розчинник нафтовий С2-80/120 (ТУ У 22340203.001), як промотор і конвертуючий агент – метанол технічний (ДСТУ 3057, ГОСТ 2222), вода водопровідна та дисперсійне середовище – залишкова нафтова олива ОБ-500 (олива базова Славол за ТУ У 13932946.027-2001). Основні характеристики реагентів наведені в табл. 2.1 – 2.6.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики олеїнової та стеаринової кислот

Кислоти	Формула	Число омилення, мг КОН/ г	Йодне число, г I ₂ /100 г	Температура плавлення, °С	Густина г/см ³	Молярна маса, г/моль
Стеаринова технічна	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	205	6,4	69,6	0,94	284,48
Олеїнова технічна	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	200	98,7	13-14	0,895	282,46

Пташиний жир є побічним продуктом птахофабрик. Його одержують шляхом топлення внутрішнього та кишкового жиру, що накопичується при обробленні тушок птиці, тобто з відходів, які з санітарно-гігієнічних міркувань

не придатні до вживання в їжу. Високі значення кислотного числа пташиного жиру пояснюється тим, що у процесі його одержання відбувається гідроліз гліцеридів з виділенням вільних жирних кислот.

Таблиця 2.2

Фізико-хімічні характеристики жирів тваринного походження та олій

Жири та олії	Кислотне число, мг КОН/ г	Йодне число, г I ₂ /100 г	Число омилення, мг КОН/ г	Температура плавлення чи застигання, °С	Густина г/см ³
Яловичий жир ГОСТ 25292	0,46	38,9	187,0	48	935
Пташиний жир (сертифікат виробника)	43,0	69,3	193,0	-7	890
Ріпакова олія ГОСТ 8988	1,4	101,0	181,0	-10	910
Рицинова олія (сертифікат виробника)	1,2	85,0	191,4	-16	960

Жирнокислотний склад тваринних жирів і олій, визначений за допомогою газорідинної хроматографії, наведений у табл.2.3.

Дані табл.2.3 засвідчують, що яловичий та пташиний жир містять практично однакову кількість олеїнової та пальмітинової кислот. Яловичий жир містить 25 % насиченої стеаринової кислоти, яка майже відсутня у складі пташиного жиру. В той же час, пташиний жир відрізняється від яловичого присутністю значної кількості ненасичених кислот (крім олеїнової, ще й 9-гексадеценової та лінолевої).

Рицинова та ріпакова олії відрізняються від інших природних жирів присутністю у складі специфічних рицинолевої та ерукової кислоти відповідно.

Для синтезу надлужних сульфонатної та саліцилатної систем в [49] використано товарний продукт «Кальція гідрат оксид» за ТУ У 14291840.005-99 виробництва ТОВ «Реактив» (Україна). В ньому міститься до 2% карбонату

кальцію. Спрогнозувати вплив цієї домішки на формування структури олеомастил неможливо.

Таблиця 2.3

Жирнокислотний склад жирів тваринного походження та олій

Кислоти	Склад жирів, %			
	Яловичий	Пташиний	Рицинова	Ріпакова
Міристинова	2,3	1,0	-	-
Пальмітинова	27,0	25,0	1,1	-
Стеаринова	25,0	7,0	3,1	3,0
Олеїнова	43,0	41,0	4,9	18,5
Лінолева	2,3	21,0	1,3	15,3
Ліноленова	0,4	-		8,2
9-гексадеценава	-	5,0	-	-
Рицинолева	-	-	89,6	-
Ерукова	-	-	-	55,0

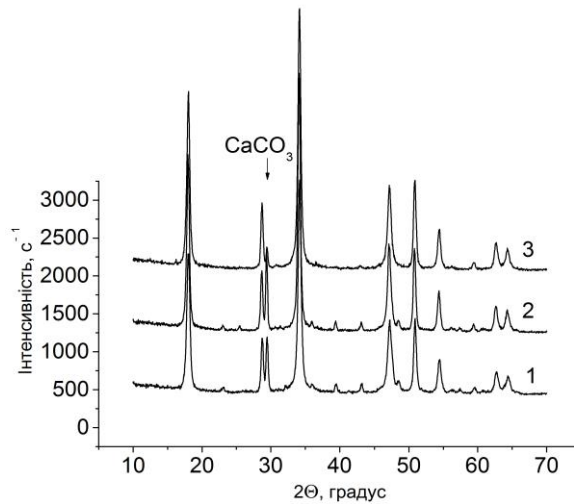
Для вибору більш однорідного за складом гідроксиду кальцію методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-Фур'є спектроскопії (рис. 2.1) досліджено три товарні продукти різних виробників, а саме, А.С. «Novacke chemické zavody» Словаччина (зразок 1); ОАО «Завод производства извести» м.Мелехов Росія (зразок 2) та фірми «Merck» Німеччина (зразок 3). Виявилось, що тільки у складі зразка 3 практично відсутній карбонат кальцію.

Саме цей продукт використано як сировинний компонент для виготовлення зразків мастил. Отже, карбонат кальцію, який присутній в олеомастилах, синтезований у реакторі за реакцією карбонатації.

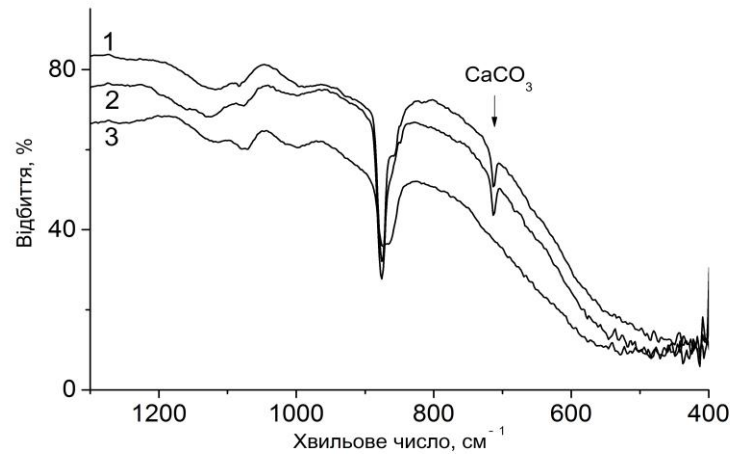
Таблиця 2.4

Характеристики діоксиду вуглецю за ГОСТ 8050-85

Показник	Значення	Метод випробування
Об'ємна частка діоксиду вуглецю (CO ₂), %	98,7	ГОСТ 8050-85, п.4.3
Об'ємна частка оксиду вуглецю (CO), %	0,05	ГОСТ 8050-85, п.4.3
Вміст води, %	0,1	ГОСТ 8050-85, п.4.11



a



б

Рис.2.1. Рентгенівські дифракційні (*a*) спектри та ІЧ-спектри (*б*) гідроксиду кальцію: 1- зразок 1; 2- зразок 2; 3- зразок 3.

Таблиця 2.5

Характеристики метанолу за ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95)

Показник	Значення	Метод випробування
Густина за 20 °С, г/см ³	0,791-0,792	ДСТУ 3057-95, п. 6.4
Температурні межі: а) межі кипіння, °С б) 99% продукту переганяються в межах, °С	64,0-65,5 0,8	ГОСТ 25742.1-83
Вміст води, %	0,05	ДСТУ 3057-95, п. 6.6
Питома електрична провідність, Ом/м, не більше	3·10 ⁻⁵	ДСТУ 3057-95, п. 6.9

Характеристики розчинника нафтового С2-80/120 за ТУ У 22340203.001-97

Показник	Значення	Метод випробування
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	700-720	ГОСТ 3900-85
Температура початку перегонки, °С, не нижче	80	ГОСТ 2177
Температура, при якій переганяється 98 % зразка, °С, не вище	120	ГОСТ 2177
Масова частка ароматичних вуглеводнів, %	2,0-2,5	ГОСТ 12329-77
Масова частка сірки, %	0,005	ГОСТ 13380-8
Вміст води та механічних домішок	Відсутність	ТУ У 22340203.001-97, п.5.1

Усі зразки мастила виготовлені на базовій нафтовій оливі 2-ї групи, згідно з класифікацією Американського Інституту Нафти (API). Олива характеризується в'язкістю при 100 °С 20,5 мм²/с, індексом в'язкості 110, температурою застигання мінус 18 °С, температурою спалаху 240 °С і містить 72,0 % мас. парафіно-нафтоених вуглеводнів, 26,3 % ароматичних вуглеводнів і 1,7 % смол. Груповий вуглеводневий склад оливи визначено адсорбційною хроматографією (ГОСТ 11244).

Наведено у табл.2.7 структурно-груповий хімічний склад базової оливи, який вивчено за комплексом фізико-хімічних методів, а саме: рідинної хроматографії, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії.

2.2 Методи оцінки властивостей мастил

Для дослідження властивостей мастил використовували як стандартні [166,167], так і науково обґрунтовані методи, що використовуються для оцінки якості мастил.

Структурно-груповий склад базової нафтової залишкової оливи

Типи сполук	Емпірична формула	Вміст у базовій оливі, %
<u>Парафіни</u>	C_nH_{2n+2}	<u>22,6</u>
<u>Нафтени:</u>		<u>49,4</u>
моно-	C_nH_{2n}	14,4
ди-	C_nH_{2n-2}	16,1
три-	C_nH_{2n-4}	9,3
тетра-	C_nH_{2n-6}	6,3
пентациклічні	C_nH_{2n-8}	2,1
гексациклічні	C_nH_{2n-10}	0,2
<u>Ароматичні вуглеводні</u>		<u>26,3</u>
- легкі:		<u>21,6</u>
алкілбензоли	C_nH_{2n-6}	15,7
індани і тетраліни	C_nH_{2n-8}	4,6
динафтенбензоли	C_nH_{2n-10}	1,3
- середні I групи:		<u>2,4</u>
нафталіни	C_nH_{2n-12}	0,8
аценафтени	C_nH_{2n-14}	1,2
флуорени	C_nH_{2n-16}	0,4
- середні II групи:		<u>1,7</u>
фенантрени	C_nH_{2n-18}	1,6
нафтенфенантрени	C_nH_{2n-20}	0,1
- важкі:		<u>0,6</u>
пірени	C_nH_{2n-22}	0,6
хрізени		-
<u>Сіркувмісні сполуки:</u>		<u>0,2</u>
бензтіофени		0,2
добензтіофени		-
нафталіндобензтіофени		-
<u>Інші сполуки</u>		<u>1,5</u>

2.2.1 Методи оцінки мастил

Для встановлення реологічних, фізико-хімічних та трибологічних характеристик мастил використовували стандартизовані методи, які використовуються в дослідницькій практиці: penetрація (ГОСТ 5346), межа міцності на зсув (ГОСТ 7143), температура крапання (ГОСТ 6793), ефективна в'язкість (ГОСТ 7163); колоїдна стабільність (ГОСТ 7142), випарність (ГОСТ 9566); корозійна дія на метали (ГОСТ 9.080), стабільність проти окиснення (ГОСТ 5734); водозмивність – ASTM D 1264 - 00(2008); крутний момент за

низьких температур – ASTM D1478 - 07; біорозчеплюваність – ДСТУ 4247:2003.

2.2.2 Визначення трибологічних властивостей

Для визначення трибологічних властивостей мастил використано наступні методи:

1) згідно з ГОСТ 9490 «Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырёхшариковой машине».

Трибологічні властивості мастил визначали при:

- частоті обертання – 1460 хв^{-1} ;
- зовнішній температурі випробування – $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- навантаженні – ступінчасте збільшення відповідно до табличних даних стандарту в діапазоні 59-9800 Н (6-1000 кГс).

Характеристики:

- навантаження зварювання, R_z , Н;
- критичне навантаження, R_k , Н;
- діаметр сліду зношування, D_z , мм.

2) згідно з ASTM D 2266-01 Standard test method for wear preventive characteristics of lubricating grease (Four - Ball method). - Стандартний метод визначення трибологічних характеристик мастил (чотирьохкулькова машина).

Також визначали протизношувальні та антифрикційні властивості модельних зразків мастил при підвищеній температурі на машині тертя типу Falex FB Wear Test Machine.

Протизношувальні характеристики мастил визначали при наступних параметрах навантаження чотирьохкулькової пари тертя:

- частота обертання - 1200 хв^{-1} ;
- навантаження - 392 Н (40 кГс);
- температура випробування - $75 \text{ }^\circ\text{C}$;

- час випробування – 1 год.

Оцінювали протизношувальну характеристику мастил: Scar Diameter, D4Bs, в мм – середнє значення діаметру сліду зношування сталевих куль.

Як характеристику антифрикційних властивостей мастил вимірювали коефіцієнт тертя – Coefficient of Friction f - середнє значення коефіцієнту тертя, що встановилося впродовж останніх 10 хв випробування чотирьохкульової пари тертя. Умови випробувань ідентичні умовам при випробуванні протизношувальних властивостей мастил відповідно до ASTM D 2266.

2.2.3 Визначення механічної стабільності мастил

Механічну стабільність зразків мастил визначали згідно з ASTM D 1831 Standard Test Method for Roll Stability of Lubricating Grease.

За цією методикою зразок мастила (50 г) випробовують на роликовому приладі «Shell» впродовж двох годин в діапазоні температур 70-100 °F (21,1 – 37,8 °C) та визначають мікропенетрацію до та після перемішування. В методику випробувань нами внесені деякі зміни. Після випробування на роликовому стенді «Shell» при 60 °C впродовж 6 годин визначали не мікропенетрацію мастила, а його межу міцності на зсув при 20 °C за ГОСТ 7143. Після цього розраховували значення індексу руйнування ($K\tau$):

$$K_{\tau} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1} 100, \quad (2.1)$$

де τ_1 и τ_2 - межа міцності на зсув мастила при 20 °C до і після випробувань відповідно.

Межа міцності на зсув більш інформативно характеризує об'ємно-механічні властивості мастила в порівнянні з умовним емпіричним показником мікропенетрацією, визначення якої має певні труднощі, пов'язані зі збереженням постійної температури мастила, наявністю в мастилі повітря та відсутністю шаблонів для нанесення мастила в мірну чашку.

2.2.4 Комплексний термічний аналіз

Для дослідження деструкційних змін в мастилах проводили їх термічний аналіз (термографію) на дериватографі MOM (Угорщина). За допомогою термографії визначили температури, за яких відбуваються фізико-хімічні перетворення в дисперсійному середовищі та загусниках.

Дериватографія є комбінацією двох найбільш розповсюджених термографічних методів: диференціального термічного аналізу та термогравіметричного аналізу [168]. Дериватографічний аналіз базується на одночасному вимірюванні маси та ентальпії матеріалу, що аналізується під час нагрівання. Під час дериватографічного аналізу для кожного зразка одночасно записують чотири криві: ДТА, ТГ, ДТГ та Т. Крива Т – допоміжна; проектуючи на неї відповідні точки основних кривих, можна знайти температури фазових перетворень та хімічних реакцій матеріалу, що аналізується.

Апарат для побудови дериватограм – дериватограф містить інфрачервону відзеркалюючу піч, яка забезпечує швидкий підйом температури; терморегулятор, за допомогою якого задається швидкість нагріву; високочутливі ваги, які фіксують відносну зміну ваги навіть до величини 10^{-7} ; тримачі зразків (тиглі та блоки), в які встановлюють матеріал, що аналізується та еталон; термопари, за допомогою яких вимірюють температуру зразка та різницю температур зразка та еталона. Дериватограф має механізм для безперервного запису кривих нагрівання.

2.2.5 Спектральні дослідження

Хімічний склад поверхонь тертя в контакті з мастилами досліджували методом електронної Оже-спектроскопії, використовуючи надвисоковакуумний Оже-мікросонд JEOL JAMP-10S за енергії первинних електронів 10 кеВ, струмові $1,5 \cdot 10^{-6}$ А, діаметрі пучка 0,5-1 мкм. Зразки вакуумували до тиску 10^{-9} - 10^{-7} Па.

Диференціальні Оже-спектри типу $\cdot dN(E)/dE$ реєстрували з використанням енергоаналізатора типу «циліндричне дзеркало» при роздільній здатності за енергією Оже-електронів $\Delta E/E=0,7\%$, амплітуді модуляції на енергоаналізаторі 4 еВ, напрузі на каналотроні близько 2,5 кВ, сталій часу тракту підсилення 0,3 с у режимі автоматичного запису з кроком 1 еВ за програмами фірми JEOL.

Концентрацію елементів оцінювали за інтенсивністю характерних Оже-ліній та відповідних коефіцієнтів відносної чутливості за відомою формулою:

$$C_i = \frac{I_i / g_i}{\sum_{k=1}^n I_k / g_k}, \quad (2.2)$$

де C_i , I_i та g_i – концентрація (в ат. %), інтенсивність Оже-лінії та коефіцієнт відносної чутливості для i -го елемента відповідно; n – загальна кількість всіх елементів, концентрація яких розраховується.

З метою дослідження концентраційного профілю елементів у поверхневих шарах сталі поверхні зразків розпорошували пучком йонів Ar^+ впродовж часу t_{Ar} . Розпорошення забезпечувала растрова йонна гармата з диференціальною відкачкою вакууму за наступних параметрів йонного пучка: енергії йонів 2 кеВ, струмі пучка $1 \cdot 10^{-6}$ А, діаметрі пучка 3 мм. Швидкість розпорошення поверхневого шару сталі, з використанням значення якої оцінювали глибину розташування h поверхневого прошарку, за вказаних параметрів пучка йонів складала приблизно 3 нм/хв.

Реєстрували Оже-спектри $\cdot dN(E)/dE$ вихідної поверхні зразка, перехідних шарів та після остаточного завершення розпорошення поверхні йонами Ar^+ .

Для встановлення будови елементів структурного каркасу мастил та ідентифікації форм карбонату кальцію використано методи інфрачервоної спектроскопії [169], рентгеноструктурного аналізу [170] та просвічувальної електронної мікроскопії [171].

2.3. Лабораторна установка для приготування мастил

Моделльні зразки мастил одержували на спеціально розробленій лабораторній установці (рис. 2.2), конструкція якої забезпечує контролювання і регулювання основних параметрів процесу: температуру, тиск, швидкість перемішування, витрати CO₂ тощо.

Основним елементом установки, де безпосередньо проводили карбонатацію, є сталевий реактор (1) з пристроєм для перемішування, оливною банею та спеціальним тефлоновим ущільненням (4). Вуглекислий газ подають у реактор із тарованого газового балона (9) з манометром (11) через лічильник бульбашок (8) (гліцеринова склянка) і трубку для підведення CO₂.

Реактор також має отвір для завантаження компонентів, що герметично закривається на стадії карбонатації і видалення розчинників. Реакційний об'єм на стадії карбонатації з'єднується з атмосферою через зворотній холодильник (5) і гліцериновий затвір (7). Температуру в реакторі заміряють за допомогою термopари і потенціометра.

Зовнішній вигляд реактора представлено на рис.2.3, а принципова схема на рис.2.4. Нижче наведені деякі характеристики реактора.

Габаритні розміри, мм:

- реактор – ширина 210, довжина 300, висота 540;
- блок живлення і управління – ширина 220, довжина 280, висота 110.

Технологічні характеристики:

- температура середовища – от 25 до 250 °С;
- швидкість обертання перемішуючого пристрою – до 150 об/мин;
- напруга – 220 В;
- робоча температура теплоносія – 300 °С;
- об'єм робочої ємності – до 1000 см³;
- номінальна потужність нагрівача встановлюється регулюванням від 100 до 800 Вт;

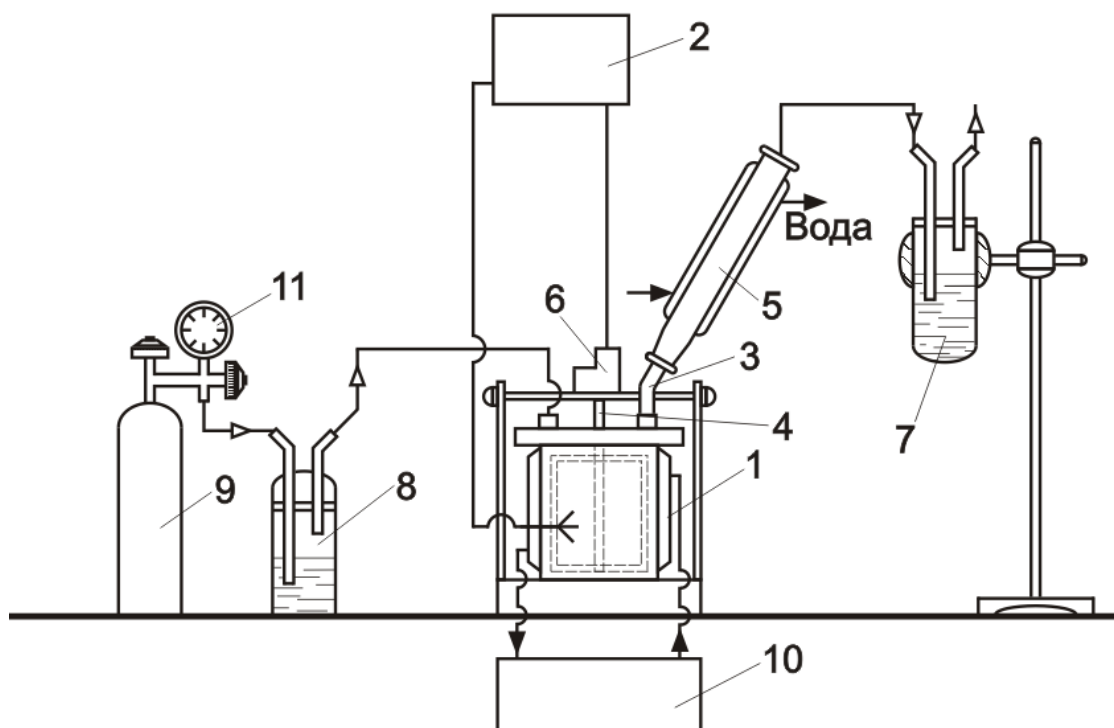


Рис. 2.2. Лабораторна установка для виготовлення мастил:

1 – реактор для карбонатації; 2 – блок управління; 3 – перехідник; 4 – перемішуючий пристрій; 5 – холодильник; 6 – редуктор; 7 – гліцериний затвір; 8 – лічильник бульбашок; 9 – балон з CO_2 ; 10 – термостат; 11 – манометр.



Рис.2.3. Зовнішній вигляд реактора

- електрична потужність ізоляції у холодному стані – 1500 В.

Реактор відповідає вимогам ГОСТ 5346 за наступних умов експлуатації:

- температура навколишнього середовища - від $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- відносна вологість повітря – від 80 %;
- атмосферний тиск – від 84 до 107 кПа.

Металеві і неметалеві покриття реактора відповідають нормам ГОСТ 9.303.

Тип кліматичного виконання конструкції реактора – УХЛ категорії 4.2 відповідно вимогам ГОСТ 15150.

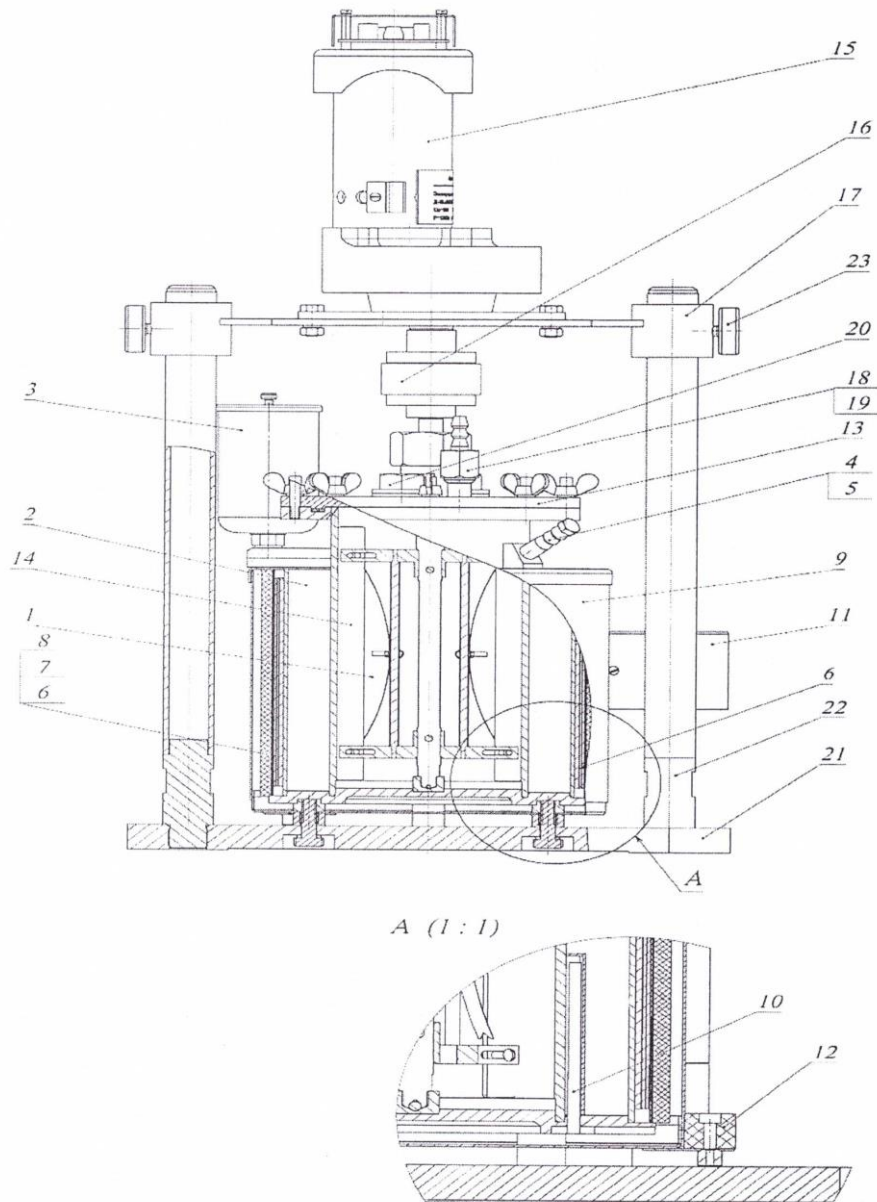


Рис.2.4. Принципова схема реактора

Принцип дії

Реактор складається з корпусу ємності (1), куди завантажують компоненти мастил. Зовні корпусу розміщена ємність (2), куди заливають теплоносій – кремнійорганічну рідину. Для заливки і контролю наявності рідини слугує розширювальна ємність (3) і штуцер (4) із заглушкою (5). Об'єм ємності складає 1,1 дм³. Навкруги ємності (3) розміщено спеціальний термоелектричний нагрівач (6) (ТЕН) з кожухом (7), заізолюваний теплоізоляцією з базальтового картону (8). Вся конструкція закрита зовнішнім кожухом (9). В ємності з кремнійорганічною рідиною вживлений датчик температури (10). ТЕН підключено до силового раз'єму (11), датчик температури підключено до клемника (12).

Завантаження компонентів здійснюється через з'ємну кришку (13), а для їх перемішування в об'ємі - змішувач (14), котрий обертається приводом (15) через гумову муфту (16). Привод закріплений на траверсі (17).

На кришці розміщені два штуцери (18) і (19) та закритий пробкою (20) отвір, які призначені для подачі в робочий об'єм реактора твердої, рідкої чи газової фракцій компонентів в процесі роботи реактора.

Корпус реактора встановлено на основу (21). Траверси з приводом переміщуються доверху-вниз по стійкам (22) і закріплюються в необхідному положенні по висоті за допомогою двох ручок (23).

Для підключення реактора до силової сітки, регулювання та управління роботою реактора призначений електронний блок управління.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ КОМПОЗИЦІЙНО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ МАСТИЛ

Процес отримання надлужних мастил складається з низки технологічних етапів, умови проведення яких суттєво впливають на якість мастила. За результатами огляду джерел літератури [49-53] встановлено, що найважливішими є такі стадії:

- одержання дисперсії, що складається із сульфонату (саліцилату, олеату) кальцію, інших ПАР, метанолу, толуолу і нафтової оливи,
- карбонатація дисперсії для одержання надлужного компоненту мастила;
- видалення розчинників;
- додавання кислот-комплексоутворювачів, стабілізаторів, багатофункціональних додатків з одержанням комплексного надлужного мастила і його механічне оброблення (гомогенізування).

Для одержання зразків мастила 2-го класу пенетрації за шкалою NLGI з оптимальними характеристиками досліджували низку основних рецептурно-технологічних параметрів процесу.

3.1. Розроблення композицій мастил

На першому етапі виготовлення мастил нейтралізували індивідуальні жирні кислоти гідроксидом кальцію та омилювали жири і олії у середовищі усієї розрахункової кількості нафтової оливи. Технологія цього процесу ідентична технології одержання гідратованого кальційового мастила (ГКМ) – жирового солідолу [4]. Кількість гідроксиду кальцію завантажували з надлишком, необхідним для проведення потім процесу карбонатації. Повноту омилення контролювали за залишковим числом омилення одержаного ГКМ

(ГОСТ 21749-76). Встановлено, що цей показник варіюється у межах 5-15 мг КОН/г і істотно не впливає на якість готового мастила.

Визначивши вміст вільних лугів (% у перерахунку на NaOH згідно з ГОСТ 6707-76), коригували кількість гідроксиду кальцію, необхідного для проведення процесу карбонатації і одержання необхідної кількості карбонату кальцію.

Процес подання CO₂ із газового балона в реактор проводили при 40 °С і закінчували після припинення його поглинання реакційною масою та зростанням тиску в системі при мінімальній кількості бульбашок у склянці з гліцерином (1 за 10 с). Ступінь карбонатації (відношення витраченого в реакції карбонатації CO₂ до стехіометрично необхідного для повної нейтралізації Ca(OH)₂) визначали за вмістом у системі вільних лугів. Встановлено, що цей показник варіюється у межах 65-75 %. При розрахунку концентрації CaCO₃ прийнята ступінь карбонатації – 70 %.

Швидкість перемішування використана однакова для всіх стадій виготовлення мастил – 45 хв⁻¹. Цей параметр характерний для промислових перемішувачів, що застосовуються в реакторах для виготовлення мильних мастил.

Температура термооброблення – 140 °С.

Швидке охолодження мастил у тонкому шарі дуже трудомістке і на практиці реалізувати важко. У [134] доведено, що як різке охолодження без перемішування, так і повільне охолодження з перемішуванням до 100 °С і далі без перемішування до кімнатної температури не впливають на властивості комплексного надлужного кальційового мастила на базі алкілсаліцилату кальцію. Спираючись на ці дані, охолоджували мастило у реакторі для карбонатації від 140 до 100 °С зі швидкістю 0,5-1,5 °С/хв шляхом подавання холодоагенту у сорочку апарату. Далі мастило витримували до температури навколишнього середовища без перемішування.

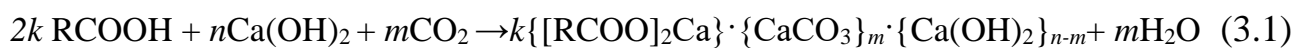
Механічне оброблення (гомогенізування) мастила проводили на лабораторному 3-валковому гомогенізаторі, шляхом пропускання мастила 4 рази через валки з щілиною між ними 0,03 мм.

Для визначення оптимальних технологічних параметрів процесу карбонатації дослідили вплив наступних чинників:

- концентрація карбонату кальцію, а також співвідношення жирова складова загусника : карбонат кальцію;
- концентрації вуглеводневого розчинника і промотора та їхнього співвідношення.

3.1.1. Концентрація карбонату кальцію та співвідношення між ним та жировою складовою загусника

Взаємодія вуглекислого газу з гідроксидом кальцію у середовищі нафтової оливи, вуглеводневого розчинника і промотора відбувається в присутності суміші кальційових миль жирних кислот різної природи, залишків нерозщеплених гліцеридів і гліцерину з утворенням загусника мастила загальної формули:



Оскільки проведення карбонатації за низьких температур утруднюється через високу в'язкість системи, а для її розрідження необхідно застосувувати певну кількість розчинника, який згодом потрібно видаляти з системи, процес для всіх композицій проводили за підвищеної температури (40 °С).

Для дослідження впливу концентрації жирового компонента, карбонату кальцію та співвідношень між ними на властивості мастил модельні зразки виготовляли при наступних співвідношеннях промотора та розчинника:

- ГКМ : розчинник = 1:1,
- розчинник : промотор = 1,5:1.

В [49,50] зафіксовано інтервал концентрації CaCO_3 в надлужних мастилах в інтервалі 12-20 %. На основі цієї інформації для визначення мінімально-

необхідної концентрації CaCO_3 виготовлений зразок мастила на олеїновій кислоті, з концентрацією CaCO_3 – 12 % та співвідношенням $\text{HOI} : \text{CaCO}_3$ – 1:1. Результати дослідження його властивостей наступні: penetрація становить $344 \text{ м} \cdot 10^{-4}$, а температура крапання – $238 \text{ }^\circ\text{C}$. Підвищення концентрації олеїнової кислоти (співвідношення у системі загусника $\text{HOI} : \text{CaCO}_3$ – 1,2:1) зменшило значення penetрацію до $310 \text{ м} \cdot 10^{-4}$, але температура крапання зменшилась до граничного для високотемпературних мастил значення $223 \text{ }^\circ\text{C}$.

В табл. 3.1 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного олеомастила, виготовленого на олеїновій кислоті, при сталій концентрації CaCO_3 (14 %).

Таблиця 3.1

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного мастила на олеїновій кислоті (вміст CaCO_3 14 %)

Показники	Співвідношення олеїнова кислота : CaCO_3			
	0,7 : 1	1 : 1	1,2 : 1	1,5 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	340	304	277	234
Температура крапання, $^\circ\text{C}$ ASTM D 566	284	298	290	230
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	4,6	2,65	1,5	1,1
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3685	3283	3087	2764

Оскільки антифрикційні мастила виготовляються переважно 2-го класу penetрації (265-295) за шкалою NLGI [11] і синтез саме таких мастил ми й ставили собі за мету, то найбільш прийнятним за характеристиками треба вважати зразок 3, penetрація якої становить 277 (табл.3.1). Зниження вмісту олеїнової кислоти розріджує мастила. Як наслідок, зменшується температура крапання та погіршується колоїдна стабільність. При цьому трибологічні характеристики мастила покращуються, про що свідчить зростання навантаження зварювання.

В табл. 3.2 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного мастила, виготовленого на олеїновій кислоті, при її сталій концентрації (16 %).

Таблиця 3.2

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного мастила на олеїновій кислоті (16 %)

Показники	Співвідношення олеїнова кислота : CaCO ₃			
	0,8 : 1	1 : 1	1,2 : 1	1,6 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Пенетрація, м·10 ⁻⁴ ГОСТ 5346	213	255	277	338
Температура крапання, °C ASTM D 566	302	291	290	239
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	0,7	1,2	1,5	3,1
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3685	3283	3087	2607

Результати, наведені в табл. 3.2, підтверджують виявлену тенденцію, а саме, збільшення в мастильній композиції карбонату кальцію ущільнює мастило, підвищує температуру крапання та покращує протизадирні властивості. Але для отримання мастила 2-го класу пенетрації зі збалансованими властивостями необхідно притримуватись певного рівня концентрації олеїнової кислоти. Підвищення концентрації ущільнює мастило і є недоцільним, бо погіршуються високотемпературні і трибологічні властивості. Збільшення вмісту CaCO₃ призводить до невиправданого подовження процесу карбонатації і, як наслідок, технологічного циклу в цілому.

В цілому, що дуже важливо, і докорінно відрізняє олеомастила від інших відомих надлужних мастил, для досягнення високого рівня їхніх об'ємно-механічних та високотемпературних властивостей непотрібно вводити кислоти-комплексоутворювачі типу 12-гідроксистеаринової чи борної кислоти.

При застосуванні у якості жирової складової загусника стеаринової кислоти виявилось, що мінімальною концентрацією CaCO₃, за якої досягаються

необхідні об'ємно-механічні та високотемпературні властивості, є 16 %. В табл. 3.3 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного мастила, виготовленого на стеариновій кислоті, при сталій концентрації CaCO_3 (16 %).

Таблиця 3.3

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного мастила на стеариновій кислоті (сталій вміст CaCO_3 16 %)

Показники	Співвідношення стеаринова кислота : CaCO_3			
	0,75 : 1	0,88 : 1	1 : 1	1,2 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	326	298	270	248
Температура крапання, °C ASTM D 566	304	294	280	268
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	3,6	2,2	1,8	1,5
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	4136	3685	3479	3087

При збільшенні концентрації карбонату кальцію і одночасному зменшенні в системі ПАР (зміна співвідношення $\text{HSt}:\text{CaCO}_3$ з 1:1 до 0,75:1) мастило розріджується, але при цьому покращуються трибологічні властивості, суттєво зростає температура крапання (зразок 1). Дані табл.3.3 свідчать, що до 2-го класу пенетрації відноситься тільки зразок 3. У зразка 2, яких хоч і переважає 3-й за низкою показників, показник пенетрації дещо виходить за межі інтервалу 265-295.

Таким чином, кожна поверхнево-активна речовина (олеат чи стеарат кальцію), адсорбуючись на частинках CaCO_3 , утворює свої адсорбційно-сольватні оболонки, які є основою для формування об'ємних сольватних утворень навколо частинок CaCO_3 . Природа ПАР впливає на утворення агрегатних утворень і формування структурного каркасу мастил за участю CaCO_3 і навіть визначає його оптимальну концентрацію в мастильній

композиції. Виявилось, що наявність у структурі олеїнової кислоти подвійного зв'язку позитивно впливає на формування загусника.

Як і у випадку індивідуальних жирних кислот, для одержання мастил 2-го класу penetрації на оліях і жирах важливо визначити мінімально необхідну концентрацію CaCO_3 та оптимальні співвідношення жирова основа : CaCO_3 .

В табл.3.4 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного мастила, виготовленого на пташиному жирі, при сталій концентрації CaCO_3 (14,5 %).

Таблиця 3.4

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного мастила на пташиному жирі (вміст CaCO_3 14,5 %)

Показники	Співвідношення пташиний жир : CaCO_3			
	0,8 : 1	1 : 1	1,2 : 1	1,4 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	341	302	270	255
Температура крапання, °C ASTM D 566	284	299	295	255
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	2,6	1,8	1,2	1,05
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	4640	3920	3685	3087

Як свідчать дані табл.3.4, за концентрацією CaCO_3 , співвідношеннями органічної та неорганічною складових у системі загусника та за своїми властивостями мастила на пташиному жирі та олеїновій кислоті дуже близькі. Але за трибологічними характеристиками останні дещо поступаються. Оскільки у складі пташиного жиру присутня значна кількість лінолевої кислоти, мабуть, саме подвійні зв'язки її молекули формують елементи структурного каркасу загусника і позитивно впливають на властивості мастильної композиції.

Другому класу penetрації відповідає зразок 3, що виявляє високі трибологічні та високотемпературні властивості.

В табл.3.5 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного мастила, виготовленого на яловичому жирі, при сталій концентрації CaCO_3 (26 %).

Таблиця 3.5

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного олеомастила на яловичому жирі (вміст CaCO_3 26 %)

Показники	Співвідношення яловичий жир : CaCO_3			
	0,9 : 1	1 : 1	1,15 : 1	1,3 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	333	306	270	254
Температура крапання, °C ASTM D 566	344	322	315	280
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	2,6	1,3	0,85	0,7
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	7840	7350	7350	6546

Виявилось, що для одержання мастила 2-го класу пенетрації на основі яловичого жиру необхідно синтезувати значну кількість CaCO_3 (26 % від загальної кількості мастила). При концентрації CaCO_3 19 % показник пенетрації модельного мастила становив 354, а при концентрації 24 % - 305 $\text{м} \cdot 10^{-4}$. При цьому температура крапання сягала майже 300 °C, а навантаження зварювання – більше 7000 Н. Підвищення концентрації жирового компоненту результату не покращило. Навіть при концентрації яловичого жиру 28 %, пенетрація перевищувала 300 $\text{м} \cdot 10^{-4}$, але при цьому знижувалася температура крапання.

Важко пояснити, що зумовило необхідність наявності в системі такої кількості неорганічної складової. Для порівняння, оптимальна кількість CaCO_3 в мастилі на пташиному жирі – 14,5 %, а відмінність у жирнокислотному складі жирового компоненту відрізняється тільки наявністю у складі пташиного жиру лінолевої кислоти з двома подвійними зв'язками та вищому вмісті стеаринової кислоти. Можна лише припустити, що суміш насичених жирних кислот у складі стеаринової та пальмітинової та ненасиченої олеїнової утворили міцні

адсорбційно-сольватні оболонки навколо молекул CaCO_3 , що, в кінцевому рахунку, утруднило формування його агрегатних формувань та потребувало більшої кількості CaCO_3 для утворення системи, необхідної нам консистенції.

Природно, що карбонатація триває досить довго, що значно подовжує процес виготовлення мастила в цілому. Ступінь карбонатації знизилася і в системі залишилася значна кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вірогідно, саме ця обставина плюс висока концентрація CaCO_3 зумовили високі змашувальні властивості олеомастила на яловичому жирі.

Оптимальним за своїми властивостями виявився зразок 3 на загуснику із співвідношенням яловичий жир : CaCO_3 1,15:1 (табл. 3.5).

В табл. 3.6 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного мастила, виготовленого на ріпаковій олії, при сталій концентрації CaCO_3 (20 %).

Таблиця 3.6

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного мастила на ріпаковій олії (вміст CaCO_3 20 %)

Показники	Співвідношення ріпакова олія : CaCO_3			
	0,85 : 1	1 : 1	1,25 : 1	1,5 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	305	265	220	166
Температура крапання, °C ASTM D 566	294	287	255	220
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	3,45	2,1	1,7	1,0
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3685	3283	3087	2764

Подібно до мастила на яловичому жирі, для одержання мастила 2-го класу пенетрації на ріпаковій олії необхідно синтезовано 20 % CaCO_3 від загальної кількості мастила. При концентрації CaCO_3 13 % пенетрація модельного мастила становила 373, а при концентрації 16 % – 308 $\text{м} \cdot 10^{-4}$. При цьому температура крапання перевищувала 250 °C.

Особливістю жирнокислотного складу ріпакової олії є наявність значної кількості ерукової кислоти (55 %). Але наявність подвійного зв'язку в її молекулі на відміну від олеїнової кислоти не посилює загущуючі здатності загусника.

З табл.3.6, зростання відсотку ріпакової оливи при сталій концентрації CaCO_3 призводить до зниження рівня трибологічних властивостей, падає температура крапання. При цьому мастило ущільнюється.

Зразок мастила 2 із співвідношенням ріпакова олія : CaCO_3 - 1:1 відноситься до 2-го класу пенетрації і характеризується високим рівнем показників якості.

В табл. 3.7 наведені результати досліджень впливу співвідношення компонентів загусника на характеристики модельного мастила, виготовленого на рициновій олії, при сталій концентрації CaCO_3 (13 %).

Таблиця 3.7

Вплив співвідношення компонентів на характеристики модельного мастила на рициновій олії (вміст CaCO_3 13 %)

Показники	Співвідношення рицинова олія : CaCO_3				
	0,6 : 1	0,8 : 1	1 : 1	1,2 : 1	1,4 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	334	288	256	228	200
Температура крапання, °C ASTM D 566	345	>350	>350	>350	337
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	3,2	2,6	2,2	1,8	1,6
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	5204	4381	3685	3479	3479

Аналіз даних табл.3.7 свідчить, що 2 клас пенетрації для олеомастила на рициновій олії вдалося досягти на найменшій з поміж усіх систем кількості CaCO_3 , а саме 13 %. При цьому всі зразки відрізняються від інших досліджених систем високотемпературними властивостями. Так, температура крапання

зразків із співвідношенням рицинова олія : CaCO_3 від 0,8:1 до 1,2:1 перевищує $350\text{ }^\circ\text{C}$ і виходить за рамки шкали термометра.

Унікальність рицинової олії полягає у тому, що до її складу входить ненасичена рицинолева гідроксикислота з групою -ОН біля 12-го атома С. Формування структурного каркасу мастила за її участю, мабуть, призводить до утворення стійких та компактних агрегатних утворень, які потребують відносно незначної кількості CaCO_3 .

Зразок 2 з показником penetрації $288\text{ м}\cdot 10^{-4}$ відрізняється від раніше розглянутих мастил 2-го класу penetрації тим, що містить найменшу кількість жирової складової загусника – 10 % при співвідношенні рицинова олія: CaCO_3 – 0,8:1.

3.1.2. Концентрація та співвідношення вуглеводневого розчинника і промотора

Як зазначено у розд.3.1.1, дослідження впливу концентрації жирового компонента, карбонату кальцію та співвідношень між ними на властивості олеомастил виготовлення модельних зразків проводили при співвідношеннях ГKM : розчинник = 1:1 та розчинник : промотор = 1,5:1.

В табл. 3.8 наведені результати досліджень впливу співвідношення ГKM : розчинник на характеристики модельного мастила, виготовленого на олеїновій кислоті при концентрації CaCO_3 14 % та співвідношенні HOI : CaCO_3 – 1,2:1. Зразок 1 синтезовано при співвідношенні ГKM : розчинник = 1:1, як і всі інші модельні композиції, розглянуті у розд. 3.1.1.

Для визначення оптимальної концентрації розчинника у системі під час карбонатації виготовлено зразки 2 та 3, при синтезі яких співвідношення ГKM: розчинник становило 1,5:1 та 2:1 відповідно.

Таблиця 3.8

Вплив співвідношення ГKM : розчинник на характеристики модельного олеомастила на олеїновій кислоті (вміст CaCO_3 14 %, HOI : CaCO_3 – 1,2:1)

Показники	Співвідношення ГKM : розчинник		
	1 : 1	1,5 : 1	2 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	277	280	324
Температура крапання, °C ASTM D 566	290	305	236
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	1,5	1,4	2,9
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3087	3283	2607

Зміна співвідношення розчинник : ГKM з 1:1 до 1:1,5 практично не впливає на показники мастила. При цьому суттєво скорочується тривалість стадії видалення розчинника, що позитивно позначається на тривалості технологічного циклу виготовлення мастила. Більш різке зменшення концентрації розчинника у системі призводить до зниження ступені карбонатації через загушення реакційної маси та погіршення якості мастила.

Патенти [105,125,172] рекомендують різні кількості розчинників і промоторів та широкий діапазон їхнього співвідношення при одержанні надлужного компоненту мастила. Нами досліджено, за яких співвідношень цих компонентів можна одержувати пластичні системи з хорошими об'ємно-механічними характеристиками. Виготовлені зразки мастил на олеїновій кислоті при концентрації CaCO_3 14 % та співвідношенні HOI : CaCO_3 – 1,2:1. Зразки 2 і 3 синтезовані із застосування зменшеної та збільшеної кількості метанолу відповідно у порівнянні з рецептурою зразка 1 (розчинник : промотор = 1,5:1) (табл. 3.9).

Як свідчать дані табл.3.9, зменшення у системі кількості метанолу (зразок 2) призводить до зниження ступені карбонатація. Зменшується кількість карбонату кальцію. А це в свою чергу погіршує трибологічні характеристики мастила та розріджує його. А зростання концентрації промотора (зразок 3), хоч

і покращує деякі характеристики олеомастила, але економічно недоцільне, бо подовжує термін його виготовлення та збільшує витрати енергоносіїв на видалення метанолу.

Таблиця 3.9

Вплив співвідношення розчинник : промотор на характеристики модельного мастила на олеїновій кислоті (вміст CaCO_3 14 %, $\text{HOI} : \text{CaCO}_3 - 1,2:1$)

Показники	Співвідношення розчинник : промотор		
	1,5 : 1	2 : 1	1 : 1
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	277	330	265
Температура крапання, °C ASTM D 566	290	226	295
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	1,5	3,1	1,4
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3087	2323	3087

Отже, для проведення процесу карбонатації з одержанням оптимальних характеристик мастильної композиції доцільно додавати розчинник у співвідношенні до ГКМ як 1:1-1,5, а промотор – у співвідношенні до розчинника як 1:1,25-1,5.

3.2. Визначення впливу основних технологічних чинників на процес синтезу мастил

3.2.1. Температура карбонатації

Відповідно до [173] карбонатацію при виготовленні надлужного сульфонату кальцію можна проводити в широкому інтервалі температур. Оптимальним є інтервал 30-50 °C, бо застосовуючи метанол, проводити процес карбонатації за температури вищій 50 °C нетехнологічно. Досліджено вплив

температури карбонатації в інтервалі 30-50 °С на властивості олеомастила, виготовленого за рецептурою зразка 1 (табл. 3.8, 3.9).

Таблиця 3.10.

Вплив температури карбонатації на властивості мастил

Температура карбонатації, °С	Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$, ГОСТ 5346	Температура крапання, °С, ГОСТ 6793	Колоїдна стабільність, %, ГОСТ 7142	Навантаження зварювання, (Р _з), ГОСТ 9490
30	273	286	1,5	2930
40	277	290	1,5	3087
45	275	288	1,4	3087
50	287	285	1,5	2930

Наведені дані (табл. 3.10) вказують на те, що продукти, одержані при проведенні процесу карбонатації в інтервалі температур 30-50 °С суттєво не відрізняються за об'ємно-механічними властивостями. Навантаження зварювання мастил найкраще при карбонатації за 40 °С. За температури 40 °С карбонатація проходить швидше, ніж за температури 50 °С. При проведенні карбонатації за 30 °С одержували не зовсім однорідний продукт.

Таким чином, температура карбонатації 35-40 °С є оптимальною.

3.2.2. Завантаження базової нафтової оливи

Усі зразки модельних мастил, технологію яких розглянуто у попередніх розділах, виготовлено в умовах, коли взаємодія жирової сировини з гідроксидом кальцію, а потім і процес карбонатації відбувалися у всій розрахунковій кількості базової нафтової оливи. Але відомо [3], що технологія синтезу деяких типів мастил процес введення базової оливи розкладає на дві стадії. У частині оливи проводиться процес нейтралізації кислот чи омилення жирів. Друга частина додається до реакційної суміші після видалення води або після термооброблення мастила з метою його швидкого охолодження. Цей

технологічний прийом дозволяє скоротити термін виготовлення мастила та покращити його якість.

У табл. 3.11 наведені властивості модельних зразків мастила на олеїновій кислоті, одержаних в умовах, коли завантаження базової оливи проводили одночасно всієї розрахункової кількості, або двома порціями. Першу порцію оливи завантажували перед стадією омилення жирової сировини однаково для всіх досліджених зразків.

Таблиця 3.11

Вплив способу завантаження базової оливи на властивості мастил

Показники	Зразки мастила, одержані при різних способах завантаження базової оливи					
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5	Зразок 6
Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ГОСТ 5346	277	275	277	275	280	300
Температура крапання, °C ASTM D 566	290	290	292	290	288	226
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5	2,4
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3087	3087	3087	3087	3087	2607

Другу порцію оливи завантажували на різних стадіях виготовлення мастила: після закінчення процесу карбонатації, після видалення розчинників та після стадії термооброблення. Виявилось, що нейтралізація олеїнової кислоти у середовищі 2/3 (67 %) розрахункової кількості базової нафтової оливи (зразки 2-4, табл.3.11) прискорюється за рахунок скорочення стадії видалення води з ГКМ. Число омилення ГКМ варіюється у межах 10-15 %. Ступінь карбонатації процесу у порівнянні з технологією, коли ГКМ одержували на всій розрахунковій кількості базової оливи, майже не змінилася і становила приблизно 70 %.

При виготовленні зразка 2 другу порцію базової оливи - 1/3 від розрахункової кількості (33 %) вводили після закінчення процесу карбонатації.

При виготовленні зразка 3 – після видалення розчинників, а зразка 4 – після термооброблення.

Як засвідчують дослідження, консистенція реакційної суміші у випадку завантаження нафтової оливи після процесів карбонатації та видалення метанолу з бензином залишається стабільною, а показники якості майже не змінюються. Але при цьому подовжуються відповідні стадії технологічного процесу. Тому з міркувань скорочення терміну виготовлення мастила другу порцію базової оливи доцільно завантажувати після стадії термооброблення.

Процес одержання ГKM на 50 % від розрахункової кількості базової оливи скорочується, оскільки швидше випаровується вода. Але після карбонатації мастило ущільнюється і видалення розчинників може призвести до коксування реакційної маси з зупинкою перемішуючого пристрою. Тому в даному випадку залишок оливи необхідно вводити перед видаленням бензину та метанолу (зразок 5). Інші варіанти завантаження другої порції оливи не розглядалися. Як свідчать дані табл.3.11, показники якості зразка 5 знаходяться на рівні інших.

Час нейтралізації олеїнової кислоти у середовищі 1/3 (33 %) розрахункової кількості базової оливи уповільнюється через значне загущення реакційної маси (зразок 6). При цьому число омилення ГKM складає 25 %. Негативно дані умови впливають і на процес карбонатації. Ступінь карбонатації зменшується до 50 %. Завантажували 2/3 (67 %) базової оливи після стадії карбонатації перед видаленням розчинників. Взагалі дана технологія призводить до погіршення якості мастила. Зростає показник penetрації, зменшується температура крапання і навантаження зварювання. Тому застосовувати на практиці вищеописаний різновид виготовлення олеомастила вважаємо недоцільним.

Таким чином, наведені в табл. 3.3 дані свідчать, що розглянуті способи завантаження оливи (крім останнього) майже не впливають на властивості мастил. Найбільш прийнятним є технологічний процес із завантаженням оливи двома порціями (зразок 4 табл.3.11), оскільки він оптимальний з точки зору

одержання ГКМ, проведення карбонатації, швидкості і повноти видалення розчинників, а також охолодження мастила.

3.2.3. Кінцева температура видалення розчинників

Автори [174] вказують на необхідність додержання певних умов у процесі видалення розчинників. Якщо, наприклад, систему після карбонатації нагрівати вище 200 °С, то можна одержати гомогенну дисперсію. Видаляти розчинники рекомендують, нагріваючи реакційну суміш до 140 °С із швидкістю 1 °С за 3 хв в інтервалі температур від 50 до 100 °С. Тобто нагрівання не повинно бути надто інтенсивним.

Оскільки в рецептурі мастил, на відміну від комплексних надлужних мастил, відсутні кислоти-комплексоутворювачі на кшталт борної чи бензойної, то кінцева температура видалення розчинників є одночасно і температурою термооброблення. Згідно з [107] кінцева температура одержання комплексного надлужного сульфонатного мастила може коливатись від 127 до 160 °С, але авторами не вказується оптимальна температура процесу.

Автором [49] зроблено висновок, що зміна кінцевої температури приготування надлужних мастил в інтервалі температур 130-160 °С майже не впливає на їхні властивості. Однак, мастила, одержані за температури 130-140 °С, мають пористу структуру, що пояснюється автором недостатнім випаровуванням води з мастил, одержаних за цієї температури. Найкращими властивостями характеризуються мастила, одержані за температури 150 °С.

Нами вивчено вплив кінцевої температури видалення розчинників (температури термооброблення) на властивості олеомастила, виготовленого на олеїновій кислоті (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Вплив кінцевої температури видалення розчинників (температури термооброблення) на властивості простого надлужного олеомастила

Кінцева температура видалення розчинників, °С	Температура крапання, °С, ГОСТ 6793	Пенетрація, $\text{м} \cdot 10^{-4}$, ГОСТ 5346	Колоїдна стабільність, %, ГОСТ 7142	Навантаження зварювання, (Рз), ГОСТ 9490
120	257	298	2,0	2930
130	290	275	1,5	3087
140	290	277	1,5	3087
150	288	275	1,4	3087
160	285	287	1,55	2930

Результати, наведені в табл.3.12 засвідчують, що мастила, одержані за різної температури термооброблення, за своїми властивостями майже не відрізняються. Оптимальною з економічних міркувань є температурний інтервал – 130-140 °С.

3.2.4. Умови охолодження мастила

Регламентування оптимальних умов процесу охолодження мильних мастил дуже важливе, тому що це пов'язано не тільки з одержанням мастил високої якості, але й забезпечує економію сировинних і енергетичних ресурсів в процесі їх одержання [4].

Нами досліджено різні умови охолодження мастила, виготовленого на олеїновій кислоті (3.13).

Як бачимо із наведених в табл.3.13 даних, як різке охолодження без перемішування, так і повільне охолодження з перемішуванням до 100 °С і без перемішування до кімнатної температури суттєво не впливають на властивості олеомастила.

Вплив умов охолодження на властивості мастила

Показники	Умови охолодження:		
	в тонкому шарі без перемішування від 150 до 20 °С	в апараті до 100 °С з перемішуванням і далі без перемішування до 20 °С	в апараті до 20 °С з перемішуванням
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Пенетрація, м·10 ⁻⁴ ГОСТ 5346	270	277	265
Температура крапання, °С ASTM D 566	294	290	290
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	1,4	1,5	1,5
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3087	3087	3087

3.2.5. Умови механічного оброблення (гомогенізування) мастила

Гомогенізування – одна з важливих заключних операцій виготовлення більшості мильних мастил. Його застосування підвищує рівномірність розподілу загусника в базовій оліві, що посилює його загущуючий ефект, забезпечує текстурі мастил однорідність, покращує їхній зовнішній вигляд. Крім того, гомогенізування призводить до руйнування конденсаційної та виникненню коагуляційної тиксотропної структури мастила, покращуючи деякі його характеристики [4].

Досліджено вплив гомогенізування на показники якості модельного мастила, виготовленого на олеїновій кислоті.

Механічне оброблення мастила-напівфабрикату проводили на лабораторному 3-валковій перетирочній машині виробництва фірми «Gustav Obermeyer KG» (Німеччина) шляхом пропускання мастила за температури навколишнього середовища 4 рази між валками з щільною між ними 0,03 мм.

Крім того, гомогенізували мастило в клапанному гомогенізаторі та в гомогенізаторі роторного типу (колоїдному млині). Ці апарати на сьогодні

найбільш перспективні для високоінтенсивного механічного оброблення - глибокого диспергування, тонкого змішування та гомогенізування цілого ряду рідких і пастоподібних продуктів в різних галузях промисловості. У клапанному гомогенізаторі диспергування мастила відбувається при протіканні його через щілинні отвори з великою швидкістю під дією високого тиску. В колоїдному млині інтенсивне диспергування і тонке змішування мастила досягається в малому зазорі (0,05 - 0,2 мм) між ротором та статором при великій швидкості зсуву.

Гомогенізування мастила в клапанному гомогенізаторі здійснювали при тиску гомогенізації в межах 10-40 МПа. Механічне оброблення мастила в колоїдному млині проводили в межах швидкостей зсуву $10^4 - 5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$. Ефективність впливу механічного оброблення на мастило на різних гомогенізаторах оцінювали за зміною пенетрації, температури крапання та колоїдної стабільності.

Виявлено, що в умовах проведення досліджень в'язкість оброблюваного мастила підвищується незначною мірою, що позитивно впливає на його прокачування. Температура гомогенізування – 60 °С [175].

В табл. 3.14 наведені результати досліджень впливу типу та умов механічного оброблення олеомастила на його властивості.

Як свідчать дані табл.3.14, при підвищенні тиску гомогенізування в клапанному гомогенізаторі і швидкості зсуву в колоїдному млині мастило зміцнюється, покращується його колоїдна стабільність, зростає температура крапання. З досягненням величини тиску 30 МПа та швидкості зсуву 10^5 c^{-1} показники якості стабілізуються. Отже, ці режими механічного оброблення олеомастила в обох гомогенізаторах можна вважати оптимальними.

Таблиця 3.14

Вплив типу та умов механічного оброблення (гомогенізування) на характеристики модельного мастила на олеїновій кислоті

Показники	Тип гомогенізування								
	3-х валкова машина	Клапанний гомогенізатор				Колоїдний млин			
		Умови гомогенізування							
		Тиск, МПа				Швидкість зсуву, с ⁻¹			
	10	20	30	40	10 ⁴	5·10 ⁴	10 ⁵	5·10 ⁵	
Пенетрація, м·10 ⁻⁴ ГОСТ 5346	277	295	280	265	264	326	306	285	282
Температура крапання, °С ASTM D 566	290	275	280	288	292	245	257	270	274
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	1,5	2,2	2,0	1,3	1,3	3,2	2,8	2,2	2,1

В процесі виготовлення мастил, виходячи з даних табл.3.14, можна застосовувати як клапанні гомогенізатори, так і колоїдні млини потрібної продуктивності. Перевагу слід надавати клапанним гомогенізаторам, які забезпечують одержання мастил більш високої якості з меншою концентрацією загусника. Крім того, клапанні гомогенізатори більш технологічні та зручні для ведення процесу. Оптимальний режим механічного оброблення при цьому реалізується при тиску 20-30 МПа.

Отже, розроблена технологія виготовлення мастил включає такі стадії:

- нейтралізація жирної кислоти або омилення жиру чи олії в середовищі базової нафтової оливи;
- солюбілізація розрахункових кількостей гідроксиду кальція, промотора і вуглеводневого розчинника у оливо-мільній дисперсії;
- карбонатація з утворенням надлужного компоненту мастила;
- видалення вуглеводневого розчинника та промотора із суспензії надлужного компоненту мастила в оливі;
- термічне та механічне оброблення мастила.

За результатами досліджень визначені оптимальні технологічні параметри процесу виготовлення мастила: концентрація CaCO₃ – в межах

13-26 %; оптимальне масове співвідношення жирової складової загусника до карбонату кальцію - від 0,8–1,2:1; оптимальне масове співвідношення розчинника до ГКМ – 1:1–1,5, а промотора до розчинника – 1:1,25-1,5; оптимальна температура карбонатації – 35–40 °С; ступінь карбонатації для використаної в роботі жирової сировини – 70 %; спосіб завантаження оливи - оптимальним є процес карбонатації у 50–67 % розрахункової кількості оливи, решту оливи завантажують після закінчення карбонатації; умови видалення розчинників - 130-140 °С за швидкості перемішування ~ 40 –60 хв⁻¹; оптимальна кінцева температура процесу термооброблення – 130–140 °С; умови охолодження - слід використовувати доступні та економічно виправдані умови.

За приведеними оптимальними параметрами технологічного процесу з використанням як органічного загусника індивідуальних жирних кислот, тваринних жирів та олій виготовлено низку модельних мастил [176-178], окремі характеристики яких наведено у табл.3.15.

Таблиця 3.15

Характеристики модельних олеомастил

Показники	Жировий компонент загусника					
	жирна кислота		олія		тваринний жир	
	олеїнова	стеаринова	рицинова	ріпакова	яловичий	пташиний
Пенетрація, м·10 ⁻⁴ ГОСТ 5346	277	270	288	265	270	270
Температура крапання, °С ASTM D 566	290	305	>350	287	315	295
Колоїдна стабільність, % ГОСТ 7142	1,5	1,8	2,6	2,1	0,85	1,2
В'язкість при -20 °С, Па·с ГОСТ 7163	1432	1828	1039	1518	2180	1828
Межа міцності на зсув при 20 °С, Па ГОСТ 7143 метод Б	570	560	450	420	800	500
Навантаження зварювання, Н ГОСТ 9490	3087	3479	4381	3283	7350	3685

Як бачимо, усі модельні системи мають високу температуру крапання та вирізняються серед відомих типів високотемпературних мастил покращеною

колоїдною стабільністю. За показником penetрації усі модельні зразки відносяться до 2 класу за шкалою NLGI. Мастило на рициновій олії характеризується мінімальною в'язкістю та максимальною температурою крапання, що вказує на широкий температурний діапазон його застосування.

Резюме

Встановлено, що для одержання зразків олеомастил 2-го класу penetрації за шкалою NLGI з оптимальними характеристиками необхідні дослідження кожної окремої мастильної композиції в залежності від типу жирової складової.

Виявлену загальну тенденцію, що зі збільшенням у мастильній композиції карбонату кальцію мастило ущільнюється, підвищується температура крапання та покращуються трибологічні властивості. В той же час, збільшення вмісту CaCO_3 призводить до невиправданого подовження процесу карбонатації і, як наслідок, технологічного циклу в цілому.

Для отримання мастила певної penetрації зі збалансованими властивостями необхідно притримуватись також певного рівня концентрації жирового компоненту. Різке підвищення його концентрації ущільнює мастило і є недоцільним, бо погіршуються високотемпературні і трибологічні властивості. Зниження вмісту жирних кислот, олій чи тваринних жирів призводить до розрідження мастила. Як наслідок, знижується температура крапання та погіршується колоїдна стабільність. При цьому трибологічні характеристики мастила покращуються,

В цілому, що докорінно відрізняє олеомастила від інших відомих надлужних мастил, для досягнення високого рівня об'ємно-механічних та високотемпературних властивостей непотрібно вводити до їхнього складу кислоти-комплексоутворювачі типу 12-гідроксистеаринової чи борної кислоти.

Результати дослідження впливу концентрації вуглеводневого розчинника і промотора на ефективність перебігу процесу карбонатації показують, що для одержання оптимальних характеристик мастильної композиції необхідно додавати розчинник у певному співвідношенні до гідратованого кальційового

мастила, а промотор – у певному співвідношенні до розчинника.

Дослідження впливу технологічних чинників на властивості мастильних композицій засвідчило, що в реакціях синтезу надлужних тиксотропних систем утворюються стійкі ультрадисперсні колоїдні структури, практично нечутливі до технологічних операцій відгону розчинників, термооброблення, умов охолодження одержаних мастил та типу їхнього гомогенізування.

РОЗДІЛ 4

РЕАКЦІЯ КАРБОНАТАЦІЇ ТА БУДОВА ЕЛЕМЕНТІВ СТРУКТУРНОГО КАРКАСУ МАСТИЛА

4.1. Дослідження механізму перебігу реакції карбонатації та розроблення моделі процесу синтезу тиксотропних пластичних систем

4.1.1 Сучасний погляд на перебіг процесу карбонатації в мікроемульсії

Олеомастила, як і сульфонатні та саліцилатні мастила, відносяться до так званих надлужних тиксотропних пластичних систем. Термін надлужний використано для означення дисперсій, що вміщують надлишок гідроксиду металу, понад того, який необхідний для нейтралізації диспергуючого агента. Взаємодія вуглекислого газу з гідроксидом кальцію у середовищі нафтової оливи, вуглеводневого розчинника і промотора відбувається в присутності або індивідуальних кальційових мил карбонових кислот [179,180], або суміші кальційових мил жирних кислот різної природи [181], нерозщеплених гліцеридів та гліцерину, в результаті чого утворюється простий надлужний карбонат кальцію і формується загусник олеомастила загальної формули:



Взагалі дослідженню карбонатації в інвертних мікроемульсіях в останні три десятиліття приділяється постійна увага, але досі не встановлено механізм його окремих стадій та не розроблена єдина модель перебігу цього процесу. Відомо, що карбонат кальцію – продукт взаємодії вуглекислого газу з гідроксидом кальцію існує в чотирьох модифікаціях: аморфній і трьох кристалічних різновидах: кальцит, фатерит і арагоніт. Але присутність якого з них і як впливає на властивості отриманих надлужних матеріалів, досі системно не висвітлено.

Автори [137] стверджують, що елементарними частинками структурного каркасу простих сульфонатних мастил є міцели та надлужні надміцелярні утворення карбонату (неорганічна складова) і сульфонату кальцію (органічна складова). Загусник комплексних мастил має більш складну будову. До сульфонату та карбонату кальцію додається низка неорганічних та органічних сполук, які створюють мастило нового якісного рівня.

Встановлено [131], що специфічних властивостей сульфонатним мастилам надають ультрадисперсні модифікації CaCO_3 , утворені в процесі карбонатації в інвертних мікроемульсіях. Але на сьогодні не існує єдиного погляду на процес карбонатації та вплив умов його перебігу на утворення структури надлужних мастил.

Главаті [119], узагальнюючи відомі на той час механізми утворення колоїдних дисперсій у двофазовій системі, в одній з яких знаходиться ПАР і вуглеводень, а в іншій – вода, гідроксид кальцію і метанол, трактував стабільність ультрадисперсного CaCO_3 адсорбцією на його поверхні іонів Ca^{2+} і OH^- , які “ускладнюють подальший ріст частинок і створюють іонно-сольватні оболонки, що перешкоджають утворенню укрупнених частинок внаслідок агрегування дрібних”. Далі, обмінна адсорбція аніонів OH^- на аніони ПАР приводить до ліофілізації поверхні частинок відносно вуглеводневого середовища і утворення навколо ядра CaCO_3 адсорбційно-сольватного шару ПАР-олива. Причому, для отримання стійкої дисперсії колоїдного CaCO_3 процес бажано вести в умовах, що забезпечують утворення фатеритної кристалічної модифікації і водночас попереджають коагуляцію і утворення кристалічної структури кальциту і арагоніту. Грубодисперсний CaCO_3 переважно кальцитної модифікації вилучали як сульфонатний шлам.

Автори [90] доводять, що на початковій стадії карбонатації в метанольно-водній фазі за максимальної концентрації солюбілізованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється карбонат кальцію у формі фатериту. На жаль підтвердження цьому припущенню у вигляді результатів спектрометричних досліджень відсутні. Зі зниженням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і поступовим збільшенням реакційної води на

поверхні фатеритного ядра формуються кальцитні «пелюстки», які збираються у пакети. На поверхні позитивно зарядженого ектокальцитного карбонатного ядра в нанореакторі формується компенсуючий гідроксидний шар (OH^-). Поступово відбувається молекулярно-кінетичне переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливорозчинними ПАР.

Але, оскільки мікроемульсійний реактор є системою високодинамічною, то переміщення гідрофільної міцели (правильніше сказати ультрадисперсних частинок твердої фази з мікроемульсії) в олеофазу уявляється малоімовірним. Автором [115] висловлене припущення, що після досягнення певного розміру, проходить миттєва перебудова адсорбційно-сольватного шару мікроемульсії з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізаційним шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому сприяє і сорбційна активність CaCO_3 , і здатність досліджуваних ПАР утримуватись на його поверхні за рахунок хімічних зв'язків.

Викладені [90, 137] уявлення щодо дифузії метанолу в олійну фазу, сольобілізації ПАР молекулами CH_3OH , дифузійного перенесення сольобілізованої ПАР у водно-метанольну фазу та дифузії міцел надлужного сульфонату кальцію в олійну фазу, на думку автора [115], не відображають суті перебігу процесів, не пояснюють механізму утворення колоїдних дисперсій в реальних умовах з високою концентрацією різних поліморфних модифікацій CaCO_3 та їхнього впливу на фізико-хімічні і експлуатаційні властивості надлужних тиксотропних систем.

Автор [115] пропонує інше бачення перебігу процесу карбонатації з утворенням незвичної двошарової міцели: «гідрофільне ядро – внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар – зовнішній гідрофобний шар». У малоконцентрованих розчинах гідрофільні групи ПАР, зв'язані з водою, метанолом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водневими зв'язками, утворюють об'ємне гідрофільне ядро, а їхні довгі вуглеводневі ланцюги $\text{C}_9\dots\text{C}_{40}$ – формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну частину і забезпечує

спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ароматичного кільця через схильність його, завдяки π -зв'язкам, до вказаних гідрофільних складових системи, утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ).

В міцелі в процесі карбонатації утворюється карбонат кальцію у формі фатериту. Після досягнення певної величини, яка визначається природою ПАР, концентрацією води і метанолу, за підвищеної концентрації води починається утворення кальцитних пелюсток. Водночас ГЛШ збагачується водним розчином гідроксиду кальцію і метанолом, функція якого полягає в додатковому ущільненню адсорбційно-сольватного шару при забезпеченні його проникності для CO_2 . Завдяки цьому саме у ГЛШ формується пакет кальцитних «пелюсток».

Автор [115] вважає, що поза межами міцели нанодисперсний CaCO_3 утворюватися не може. Ним же запропонована кохлеатна модель будови загусника надлужних мастил, коли в умовах високої концентрації ПАР, в об'ємі вуглеводневого розчину утворюється суцільна двовимірна гексагональна смектична чи пластинчата нематична фаза, паралельні шари якої згортаються в сигароподібні радіально замкнуті утворення — кохлеати.

Мюїр [108] пояснює перетворення емульсії сульфонату кальцію у оливі до тиксотропної системи після карбонатації утворенням певного типу карбонату кальцію, диспергованого в сульфонаті.

Як відомо, карбонат кальцію існує в чотирьох модифікаціях, одна аморфна і три кристалічні різновиди: кальцит, фатерит і арагоніт. Сульфонатне мастило містить переважно кристалічний карбонат кальцію у формі кальциту з кінцевим розміром часточок в діапазоні від 150 аж до 5000 Å. Ці часточки кальциту складаються з тонких пластинок. Зміну реологічних властивостей системи при появі у ній кальциту автор [108] пояснює високим ступенем асоціації між цими паралельними пластинками.

За даними досліджень [124] карбонат кальцію, утворений у процесі карбонатації, у надлужних комплексних карбоксилатних мастилах існує

виключно у фатеритній кристалічній формі. Відомо, однак, що фатерит є найменш стабільним поліморфом карбонату кальцію і дуже рідко зустрічається у природі [99].

Як доводять автори [104], рН середовища при карбонатації є найбільш важливим фактором, що стосується поліморфізму карбонату кальцію. Фатерит є головним продуктом в діапазоні рН між 8,5 та 10,0. Кальцит є домінантним продуктом за величини рН вище за 12.

При виготовленні комплексних сульфонатних мастил процес синтезу карбонату кальцію відбувається при надлишковій кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що необхідна для подальшої нейтралізації кислот-комплексоутворювачів. Такий перенасичений лужний розчин, мабуть, сприяє швидкому утворенню саме кальцитної форми CaCO_3 .

4.1.2. Рентгенофазовий аналіз неорганічного компонента дисперсної фази синтезованих мастил

Для встановлення природи ультрадисперсних речовин, утворених у процесі карбонатації в інвертних мікроемульсіях синтезованих мастил, застосовували метод рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми одержували на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні мідного аноду з нікелевим фільтром у відбитих променях і геометрією фокусування рентгенівських променів по Бреггу-Брентано. ІЧ-спектри модельних мастил в інтервалі $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ реєстрували за допомогою ІЧ-спектрометра з перетворенням Фур'є Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Мاستила наносили у вигляді тонкої плівки на віконце кювети з KBr [182].

Дифрактограми мастил на стеараті та олеаті кальцію, зображені на рис.4.1, у незначній мірі відрізняються в залежності від мастила. Дифракційні рефлекси відповідають кристалічним фазам карбонату кальцію у формі кальциту (JCPDS # 86-2341) та гідроксиду кальцію (JCPDS # 84-1267). Домінантним дифракційним рефлексом кальцитної кристалічної форми CaCO_3 є

пік при $29,13^\circ$. Інші дифракційні піки відносяться до $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $17,78, 28,42, 33,85, 47,08$ та $50,84^\circ$.

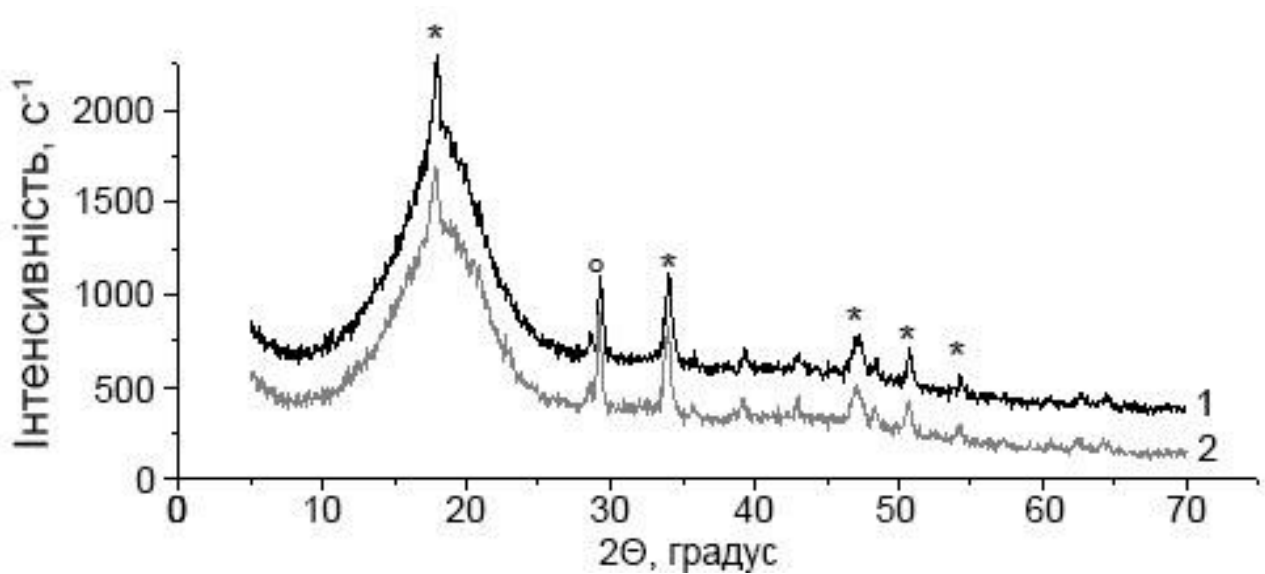


Рис.4.1. Дифрактограми мастил на олеїновій (1) та стеариновій (2) кислотах: * – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ° – CaCO_3 у поліморфній модифікації кальциту.

Дисперсійне середовище – нафтова олива, є причиною появи широкого дифракційного гало при $2\Theta=10-25^\circ$. Дифракційні рефлекси, характерні для фатериту та арагоніту на рис.4.1 не спостерігаються.

В той же час РФА беззаперечно вказує на існування тільки двох кристалічних фаз кальциту та гідроксиду кальцію. Методика синтезу CaCO_3 основана на взаємодії дисперсії гідроксиду кальцію з вуглекислим газом в нафтовій оліві. Зважаючи на це, ймовірно, що неорганічна фаза загусника представляє собою композит типу ядро-оболонка. Ядро – це $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а оболонка – карбонат кальцію у формі кальциту.

Масовий вміст $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$, що розрахований з використанням програми Match! V.1.9a, складає для мастила на олеаті кальцію 53/47, на стеараті кальцію 59/41, на пташиному жирі - 54/46, на ріпаковій олії - 58/42. Для інших олеомастил зберігається приблизно така ж залежність.

Таким чином, по-перше, органічна частина загусника мастил не впливає на природу поліморфної модифікації карбонату кальцію. По-друге, результати

рентгенофазового аналізу свідчать про існування в мастилах тільки двох кристалічних фаз кальциту та гідроксиду кальцію. Зважаючи на розрахунки співвідношень карбонату та гідроксиду кальцію, можна вважати, що неорганічна фаза загусника представляє собою композит типу ядро-оболонка.

4.1.3. Дослідження методом ІЧ-спектроскопії

Для встановлення наявності різних поліморф карбонату кальцію в мастилах залучали також методику ІЧ-Фур'є спектроскопії. ІЧ спектри в інтервалі $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ реєстрували за допомогою ІЧ спектрометра Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Мастила наносили у вигляді тонкої плівки на віконце кювети з KBr [183]. ІЧ-спектри мастил, представлені на рис.4.2, свідчать про ідентичність складу мастил на олеїновій та стеариновій кислотах.

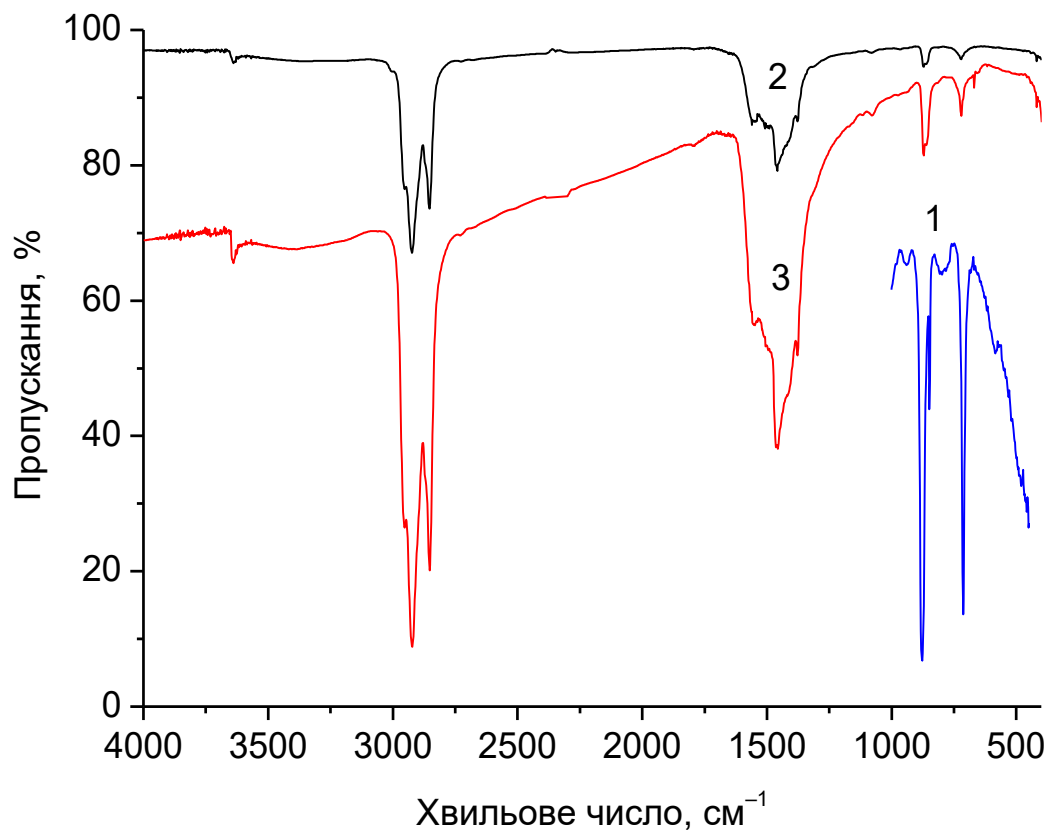


Рис.4.2. ІЧ-спектри порошку кальциту (1) та мастил на олеїновій (2) і стеариновій (3) кислотах.

Наявність смуги поглинання в області 3643 см^{-1} в ІЧ спектрах пов'язана з валентними коливаннями ОН-групи в гідроксиді кальцію. Смуги поглинання при $2950\text{-}2850\text{ см}^{-1}$ та в області 1500 см^{-1} відносяться до валентних та деформаційних коливань аліфатичних СН-груп. Особливу зацікавленість викликає положення піків в області $850\text{-}880\text{ см}^{-1}$. Ця область в спектрі відповідає різним формам карбонату кальцію [165]. Смуги поглинання в області $858\text{-}862\text{ см}^{-1}$ характеризує аморфний карбонат кальцію. Пік в області $880\text{-}885\text{ см}^{-1}$ відповідає кальцитній формі карбонату кальцію. Пік в області $875\text{-}877\text{ см}^{-1}$ – фатеритній.

В ІЧ-спектрах мастил на олеаті і стеараті кальцію (рис.4.2) в області $850\text{-}880\text{ см}^{-1}$ спостерігаються дві смуги з частотами 872 та 860 см^{-1} , перша з яких не вписується в запропоновані вище інтервали. В ІЧ-спектрі порошку кальциту, цілеспрямовано записаному для прояснення ситуації, спостерігаються смуги з частотами 878 та 848 см^{-1} (рис.4.2, спектр 1), що також не вписуються в запропоновані інтервали для кальциту. Тому викликає сумнів у використанні даної методики для ідентифікації модифікацій карбонату кальцію.

4.1.4. Розроблення моделі процесу синтезу тиксотропних пластичних систем

Спираючись на запропоноване у роботі [115] бачення перебігу процесу карбонатації з утворенням доведеної методами малокутового рентгенівського і нейтронного розсіювання двошарової міцели: “гідрофільне ядро – внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар – зовнішній гідрофобний шар”, процес синтезу тиксотропних пластичних систем можна представити наступним чином.

Відомо [99,104], що рН середовища і температура при карбонатації є найбільш важливими факторами поліморфізму карбонату кальцію. Кальцит є домінантним продуктом за високої лужності середовища ($\text{pH} > 12$). Утворення фатериту превалює в діапазоні рН $8,5\text{-}10$ до $40\text{ }^\circ\text{C}$. При вищих температурах утворюються кристали переважно арагоніту. Однак всі утворені кристали

карбонату кальцію трансформуються в кальцит, як найбільш стабільний поліморф. Отже, в процесі карбонатації в спиртово-водній фазі за максимальної концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється карбонат кальцію у формі кальциту, що й було підтверджено методом РФА.

У кальційових мил жирних кислот природних жирів об'єднуючою особливістю з сульфонатами і саліцилатами кальцію є наявність двох вуглеводневих ланцюгів. У малоконцентрованих розчинах групи COO^- , OH^- , зв'язані з водою, метанолом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водневими зв'язками, утворюють з неорганічним композитом об'ємне гідрофільне ядро, а довгі вуглеводневі ланцюги формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну частину і забезпечує спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ди- та моногліцеридів, а також гліцерину через схильність їх до вказаних гідрофільних складових системи, утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ), об'єм і роль якого посилюються зі зростанням гідрофільності системи. З підвищенням температури і видаленням з системи розчинника, промотора та води поступово відбувається заміщення гідроксильних аніонів оливоорозчинними ПАР. Їх насиченість на поверхні кальциту невисока через його низьку адсорбційну здатність. Але через високу концентрацію кальцитних ядер вони здатні формувати надміцелярні структури, тобто елементи структурного каркасу мастил.

Отже, утворення неорганічної фази загусника мастил можна уявити наступним чином. В процесі карбонатації в спиртово-водній фазі за максимальної концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється карбонат кальцію у формі кальциту. Через те, що процес карбонатації протікає при температурі нижче 40 °С утворення арагоніту мало ймовірно. На поверхні позитивно зарядженого карбонатного ядра формується компенсуючий шар гідроксидних аніонів (OH^-) (рис.4.3). З підвищенням температури і видаленням з системи розчинника, промотора та води поступово відбувається заміщення гідроксильних аніонів оливоорозчинними ПАР. Їхня насиченість на поверхні кальциту невисока через

його низьку адсорбційну здатність. Але через високу концентрацію кальцитних ядер вони здатні формувати надміцелярні структури, тобто елементи структурного каркасу мастил.

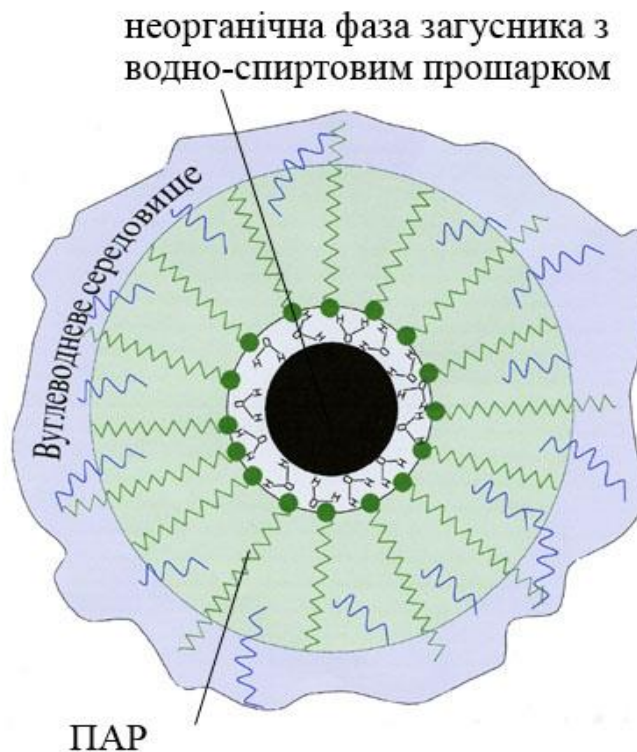


Рис.4.3. Модель формування первинної структури дисперсної фази мастил.

4.2. Формування елементів структурного каркасу синтезованого мастила

Для вивчення зовнішньої форми і просторової будови структурного каркасу олеомастил використано скануючу електронну мікроскопію [184]. Вона забезпечує одержування чітких, об'ємних фото дисперсної фази тиксотропних пластичних систем (рис.4.4).

Оскільки утворена в процесі карбонатації кальцитна поліморфна модифікація характеризується низькою адсорбційною здатністю, то наявність у структурі мастил різних за розмірами та формою агрегатних утворень, як видно

з наведених фотографій, пояснюється схильністю колоїдних частинок до агрегування і утворення неорганічного компоненту структури дисперсної фази.

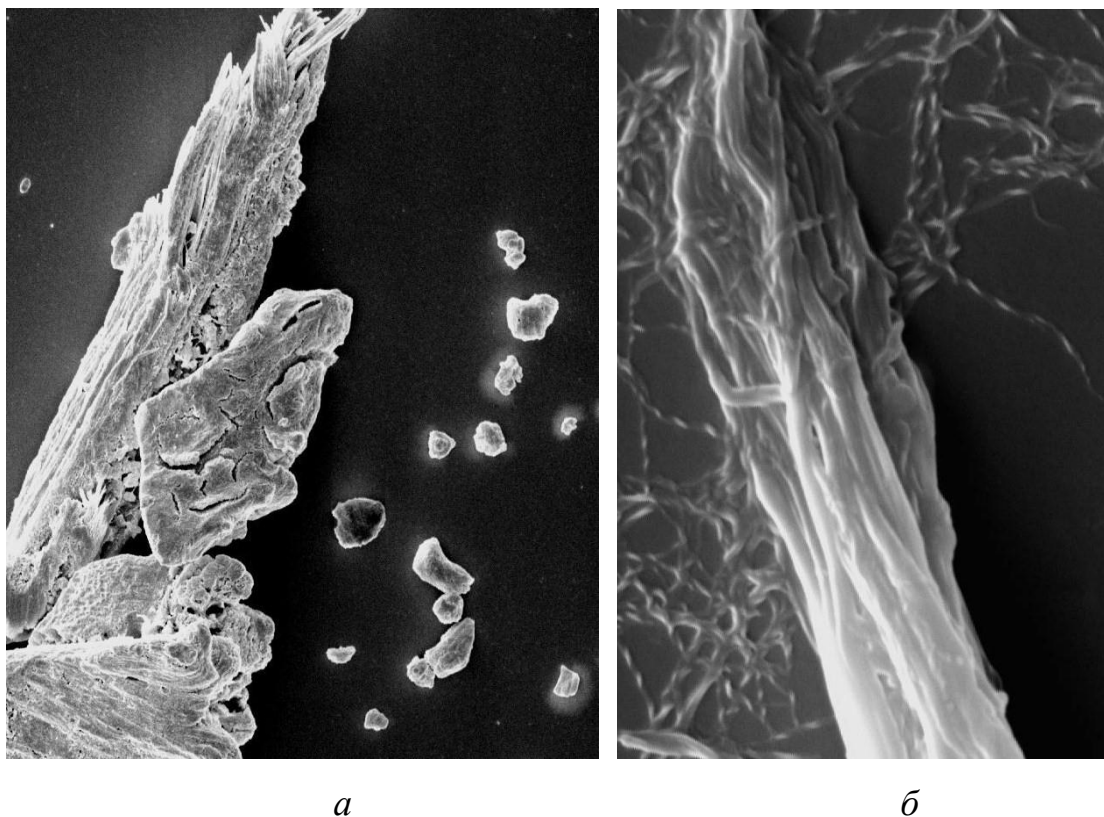


Рис.4.4. Елементи мікроструктури дисперсних фаз мастила на яловичому жирі (а) та гідратованого кальційового мастила (б), виготовленого на технічному жирі

Очевидно, що в зовнішній олеофільній оболонці міцелярних утворень задіяна лише незначна кількість мил жирних кислот. Переважна частина жирового компоненту загусника формує власну структуру. Як свідчить рис.4.4 (а), в структурі олеомастил на тваринних жирах присутні волокна різноманітної форми, зовнішній вигляд яких характерний для гідратованих кальційових мастил – жирових солідолів (б).

Як і в солідолах, через наявність у складі органічної частини загусника мастил широкого спектру насичених і ненасичених жирних кислот зростає дисперсність кристалів кальційових мил. Конкурентне збільшення часточок мил різних кислот зумовлює появу великої кількості центрів кристалізації та,

перешкоджаючи вільному утворенню кристалів індивідуальних мил, призводить до формування високорозвиненої структурної сітки з великою кількістю вірогідних контактів в одиниці об'єму.

Резюме

Підсумовуючи представлені у даному розділі результати досліджень, можна стверджувати, що методом рентгенофазового аналізу встановлено форму існування в мастилах неорганічної складової загусника. Вона представляє собою композит типу ядро – оболонка, причому оболонка представлена виключно кальцитною модифікацією карбонату кальцію.

Дані, одержані за допомогою скануючої електронної мікроскопії вказують на те, що досліджувані об'єкти характеризується широкою полідисперсністю структурних утворень, починаючи з розмірів порядку кількох нанометрів для ультрадисперсних продуктів процесу карбонатації і закінчуючи сотнями нанометрів для надміцелярних конгломератів, а також великою поліморфністю – різноманітністю форм частинок надлужного компонента мастила.

Можна вважати, що дисперсна фаза мастил є комплексною: агрегатні утворення карбонату кальцію взаємодіють з волокнами кальційових мил жирних кислот різної будови.

РОЗДІЛ 5

ОЦІНЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ МАСТИЛ

Під час роботи у вузлі тертя мастила зазнають впливу різних зовнішніх стрес-факторів (температура, навантаження, механічне руйнування, негативний вплив корозійно активних чинників тощо), що супроводжується протіканням негативних внутрішніх процесів. Відбуваються зміни у структурі мастил і, як наслідок, мастила стають непридатними для використання за призначенням. Щоб протистояти цим процесам та забезпечити стабільну і тривалу експлуатацію вузла тертя, багатоцільові високотемпературні мастила повинні характеризуватися комплексом оптимальних фізико-хімічних, об'ємно-механічних, трибологічних та екологічних властивостей.

5.1 Термічні властивості мастил

Усі мастила чутливі до високої температури, що провокує топлення загусника, розрідження мастила з втратою межі міцності або, навпаки, термозміцнення, а також протікання термоокиснювальної деструкції молекул дисперсійного середовища. Очевидно, що високотемпературні мастила повинні характеризуватися високим рівнем термічних властивостей.

Основними показниками термічних властивостей мастил з точки зору стабільності дисперсної фази є температура крапання, а також максимальна робоча температура [7].

Температура крапання – це температура, за якої мастило із пластичного твердого переходить у рідкий стан. За температурою крапання мастил можна судити про природу загусника, на основі якого виготовлене мастило, а поза тим, ґрунтуючись на цій інформації, прогнозувати можливі області застосування (за умови, що відома природа дисперсійного середовища мастила).

Існують протилежні точки зору щодо можливості за показником температури крапання визначати верхню межу застосування мастила або верхню робочу температуру. Деякі фахівці вважають [15], що, хоча температура крапання не є прямим показником верхньої робочої температури, але за її величиною можна встановити верхню допустиму межу нагрівання мастила. Ними виявлено, що за температури крапання мастила до 100 °С максимальна робоча температура нижча на 15 – 20 °С, за температури крапання до 150 °С – на 30 – 40 °С, а за 200 °С і вище – на 60 – 80 °С. Температура крапання вуглеводневих мастил однозначно характеризує верхню температурну межу їхнього застосування, оскільки вона відповідає температурі топлення вуглеводневих мастил.

Інші дослідники запевняють [4], що ця точка зору помилкова, оскільки вона ґрунтується на давніх дослідженнях мастил, температура крапання яких була не вищою 100 °С (вуглеводневі, гідратовані кальційові). Однак, з появою мастил, температура крапання яких знаходиться значно вище 100 °С, наприклад, прості літійові (170 – 210 °С), комплексні літійові, кальційові та алюмінійові (230 – 270 °С) тощо, цей показник втратив своє практичне значення. Ці фахівці впевнені, що для таких мастил верхня температурна межа застосування залежить, в основному, від природи і властивостей дисперсійного середовища, а не від природи загусника, що визначає температуру крапання.

Інтервал робочої температури – це температура, за якої мастило може виконувати свої функції і характеризується властивостями, які декларує виробник. Робочі умови у зонах тертя можуть бути обумовлені і іншими факторами, а тому вказані робочі температури повинні прийматися тільки як приблизні. Властивості мастила погіршуються при хімічному розкладанні його компонентів. Наприклад, температура крапання кСа-мастил сягає 250 °С, а хімічне розкладання починається вже при 160 °С [15].

Діапазон температур, в межах якого може застосовуватися мастило, залежить від типу базової оливи та загусника. Компанією SKF розроблена система визначення цієї характеристики, так званий «принцип світлофора»

[185]. Вона базується на проведених компанією багаторічних дослідженнях та великому обсязі отриманих експериментальних даних.

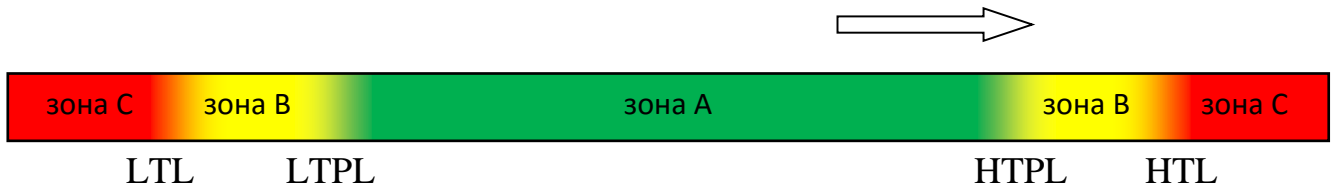


Рис. 5.1. «Принцип світлофора» SKF [185]

Відповідні межі температур схематично показані на рис.5.1. Нижня температурна межа (LTL), тобто найнижча температура, за якої мастило забезпечує запускання підшипника без ускладнень, визначається типом базової оливи та її в'язкістю при низьких температурах. Верхня температурна межа (HTL) визначається типом загусника, а для мастил на мильній основі він позначений температурою крапання. Очевидно, що за температур, нижчих за LTL і вищих за HTL, експлуатація мастил неможлива (зона С на діаграмі).

Надійна робота мастила і можливість точного визначення його терміну придатності можлива в діапазоні між нижньою (LTPL) та верхньою (HTPL) межею робочих температур (зона А на діаграмі).

Через те, що за температур, які перевищують HTPL, окиснення мастила відбувається зі зростаючою швидкістю, а продукти окиснення негативно впливають на якість мастила в цілому, температури зони між HTPL та HTL можуть мати місце у вузлі тертя з мастилом лише дуже короткий термін.

Вважається, що високотемпературними є мастила, якщо виконується хоча б одна з вимог: температура крапання - вище 230 °C та температурна межа застосування - 150 °C і вище [7,15].

Як показують результати досліджень (табл.3.15), температура крапання олеомастил варіюється в діапазоні 280-350 °C і вище. Температура крапання сульфонатних мастил за даними [15] становить 300-320 °C. На жаль, у публікаціях Кобилянського [49,52,53] температура крапання модельних зразків сульфонатних, саліцилатних та фенолятних мастил обмежується на рівні 250°C.

Застосувавши методику, описану в [15], можна визначити верхню робочу температуру олеомастил. В залежності від типу жирової складової, вона знаходиться в інтервалі 180–250 °С.

Оскільки методи визначення верхньої температурної межі застосування мастила до цього часу не охоплені міжнародною стандартизацією, для її встановлення необхідно розроблювати і застосовувати нові підходи.

5.2 Термогравіметричний аналіз мастил

Для визначення верхньої температурної межі застосування олеомастил адаптовано метод термогравіметричного аналізу (ТГА) [168]. Комплексний термічний аналіз проводили для зразків олеомастил на основі олеїнової та стеаринової кислот, яловичого жиру та ріпакової олії [186]. Криві залежностей втрати ваги речовин від температури наведені на рис.5.2.

При проведенні термічного аналізу обладнання налаштовують на певні параметри випробування та фіксують вихідну вагу досліджуваного зразка мастила. Після закінчення випробування вимірюють кінцеву вагу зразка та втрату його маси після повного охолодження печі.

На кривих ТГ початкова горизонтальна ділянка свідчить про майже однакову високу стійкість олеомастил до температурних перетворень. Вертикальний уступ на кривій при 400 °С, свідчить про інтенсивний хімічний розпад мастил при досягненні цієї температури. Вид кривих ТГ показує практично повну ідентичність поведінки олеомастил при підвищенні температури. Вплив природи компонентів загусника суттєвої ролі не грає.

На кривих ДТА спостерігається два екзотермічні ефекти в температурному інтервалі 300-500 °С, які відповідають за термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища мастил та органічної складової їх загусника. В цілому, мастила як на індивідуальних жирних кислотах олеїновій (рис.5.2.а) та стеариновій (рис.5.2.б), так і на природній сировині - яловичому жири (рис.5.2.в) та ріпаковій олії (рис.5.2.г) стійкі до 250 °С.

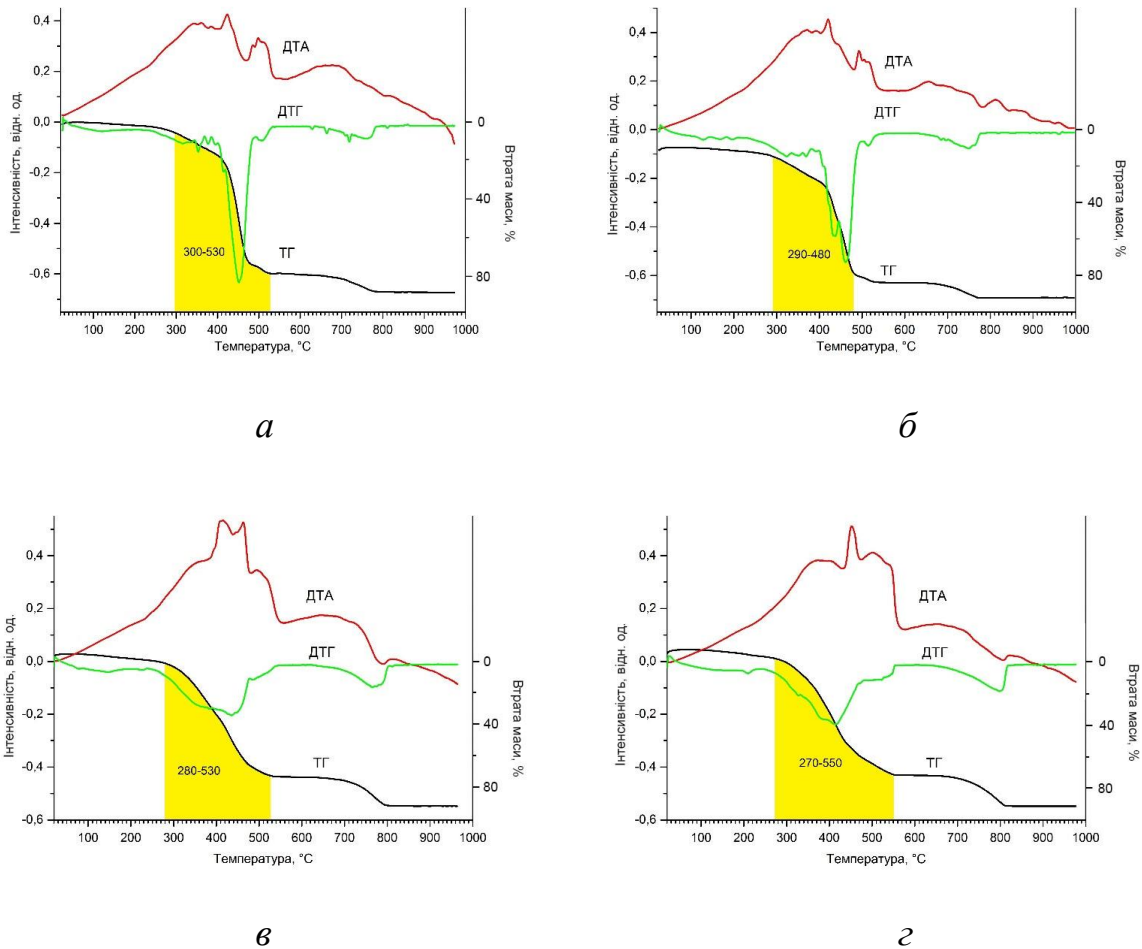


Рис.5.2. Термогравіметричний аналіз олеомастил: *а* – зразок олеомастила на олеїновій кислоті; *б*– на стеариновій кислоті; *в* – на яловичому жирі; *г*– на ріпаковій олії. ДТА – диференційна термоаналітична крива; ДТГ – диференційна термовагова крива; ТГ – термовагова крива.

Отримані результати за даною методикою дають можливість визначити верхню температурну межу застосування мастил, виготовлених на базовій нафтовій оливі 2-ї групи, згідно з класифікацією АРІ. Зрозуміло, що зі зміною дисперсійного середовища верхня температурна межа може зміщуватися в ту чи іншу сторону.

Отже, і температура крапання (табл.3.15) і результати ТГА вказують на те, що мастила відносяться до класу високотемпературних мастил. Крім того, підтверджено тезу Саммана [15] про можливість визначення верхньої межі застосування мастил за температурою крапання.

Можна погодитись з Самманом, що основними характеристиками, які впливають на ефективність та термін роботи мастил у вузлі тертя за високих температур, є наступні [15].

1. Термомеханічна стабільність. Цей показник визначає стійкість у часі структурного каркасу та тиксотропної відновлюваності мастила в умовах високої температури та механічної дії. Втрата термомеханічної стабільності призводить до пом'якшення мастила, підвищеному виділенню з нього базової оливи, погіршенню ущільнюючих властивостей та змащувальної здатності.

2. Термостабільність і стійкість до окиснення. Це взаємопов'язані показники, які можна охарактеризувати як термоокиснювальну стабільність. Вона характеризує стійкість компонентів мастила та мастильної композиції в цілому до термічних руйнувань та деградації під дією кисня повітря. Іншими словами, це здатність мастила опиратися хімічній зміні свого вихідного складу. Втрата цієї здатності призводить до розкладання базової оливи, загусника та додатків, підвищенню випаровуваності та в'язкості. Продукти окиснення руйнують структуру мастила, погіршують його пластичність, підвищують термозміцнення.

3. Трибологічні властивості. Це важливі характеристики мастил, які акумулюють сукупність властивостей, що визначаються в граничних шарах контакту мастила з поверхнею металу, тобто в умовах граничного тертя. Вони пов'язані з об'ємною, поверхневою, адсорбційною та хемосорбційною здатністю компонентів мастил. Розрізняють антифрикційні, протизношувальні та антизадирні характеристики мастил.

5.3 Трибологічні характеристики мастил

Як вказується в [131], комплексні надлужні загусники беруть активну участь у трибохімічних перетвореннях поверхневих шарів і настільки покращують змащувальні властивості мастил, що сульфонатні мастила часто, як правило, не потребують протизношувальних і протизадирних додатків Але

залежність трибологічних характеристик комплексних надлужних мастильних систем від їхнього компонентного складу досліджено недостатньо.

З метою вивчення впливу компонентного складу мастил на їхні змащувальні характеристики на низці машин тертя змодельовано різні температурні і навантажувально-швидкісні умови експлуатації мастил та досліджено фізико-хімічні перетворення поверхонь тертя [183, 186, 187].

В табл.5.1 наведені результати порівняльних досліджень трибологічних характеристик (навантаження зварювання R_z , навантаження критичне R_k та діаметр плями зношування D_z за навантаження 392 Н), модельних зразків мастил та імпортного аналога – товарного комплексного сульфонатного мастила Total Ceran HV (Франція), визначених на чотирикульковій машині тертя (ЧКМ) згідно з ГОСТ 9490.

Таблиця 5.1

Трибологічні характеристики мастил та імпортного аналога

Показники	Total Ceran HV	Жировий компонент загусника					
		кислота		олія		жир	
		олеїнова	стеаринова	рицинова	ріпакова	яловичий	пташиний
Навантаження зварювання, R_z , Н	4136	3087	3479	4381	3283	7350	3685
Навантаження критичне, R_k , Н	1303	1381	1470	1470	1166	1470	1381
Діаметр сліду зношування, D_z , мм	0,54	0,49	0,47	0,45	0,69	0,55	0,50

Робочий вузол ЧКМ – піраміда з чотирьох сталевих кульок. Стандарт регламентує визначення протизношувальних характеристик за D_z . Це середня величина діаметра сліду зношування трьох непорушно закріплених кульок при випробуваннях з постійним навантаженням протягом 1 год.

Як свідчать дані табл.5.1, зразки мастил, крім виготовленого на ріпаковій олії, за показником D_z або переважають, або знаходяться на рівні мастила Ceran HV.

Протизношувальні властивості характеризують здатність мастила знижувати зношування поверхонь тертя за відносно невеликих навантажень, нижчих від навантажень, які спричинюють задир, тобто нижчих від критичного навантаження. Тому для ЧКМ критичне навантаження P_k – це та межа, нижче якої відбувається просте зношування поверхонь тертя. Вище P_k починаються навантаження, які спричинюють явища задиру на їх поверхнях.

Як свідчать дані табл.5.1, олеомастила за протизношувальними характеристиками знаходяться на рівні комплексного сульфонатного мастила і виявляють високі змащувальні властивості. Всі досліджені олеомастила можна віднести до групи EP за класифікацією ISO. За показником P_k всі олеомастила, крім виготовленого на ріпаковій олії, переважають імпортний аналог.

Область задиру на сталевих кульках закінчується навантаженням зварювання P_z , коли поверхні тертя зварюються між собою. Навантаження зварювання характеризує антизадирні характеристики мастильного матеріалу. Значення P_z для всіх мастил знаходиться на рівні 3000 Н (табл.5.1), що свідчить про їхні високі антизадирні властивості. Для досягнення такого рівня P_z до складу інших типів мастил додають сірковмісні добавки або наповнювачі. Часто це негативно позначається на антикорозійній та антиокиснювальній стійкості мастила. Така тенденція виявлена, наприклад, у сульфонатних мастилах, що містять сірку у складі компонентів загусника. Тому в товарних комплексних сульфонатних мастилах типу Ceran HV часто присутні інгібітори корозії та окиснення. В мастилах високі значення P_z досягнуто тільки за рахунок системи загусника без введення поліфункційних додатків.

На нашу думку, використання однієї кінематичної схеми та швидкості ковзання, передбачених у стандарті ГОСТ 9490, обмежує достовірність прогнозування експлуатаційних властивостей олеомастил. Тому протизношувальні (діаметр сліду зношування) та антифрикційні (коефіцієнт тертя) властивості олеомастил визначено також за методикою ASTM D 2266 (рис.5.2) [188]. Випробування проводилися на машині тертя типу Falex FB Wear

Test Machine. Характеристики мастил досліджені за наступними параметрами чотирьохкулькової пари тертя:

- частота обертання – 1200 хв^{-1} ;
- навантаження – 392 Н (40 кгс);
- температура випробування – 25°C та додатково – $75, 110$ і 150°C ;
- термін випробування – 1 год .

Характеристика протизношувальних властивостей мастил, а саме, діаметр сліду зношування (Scar Diameter, D_{4Bs}) - усереднене значення діаметра сліду зношування сталевих куль.

У порівнянні з ГОСТ 9490 в методиці ASTM D 2266 на 22 % нижча частота обертання, що зменшує ймовірність рідинного тертя (гідродинамічного режиму тертя), сприяє режиму граничного тертя і механо-хімічного зношування поверхонь тертя. Тому значення діаметра плями зношування, отримані на ЧКМ за ГОСТ 9490 при 25°C (табл.5.1) відрізняються від наведених на рис.5.2.

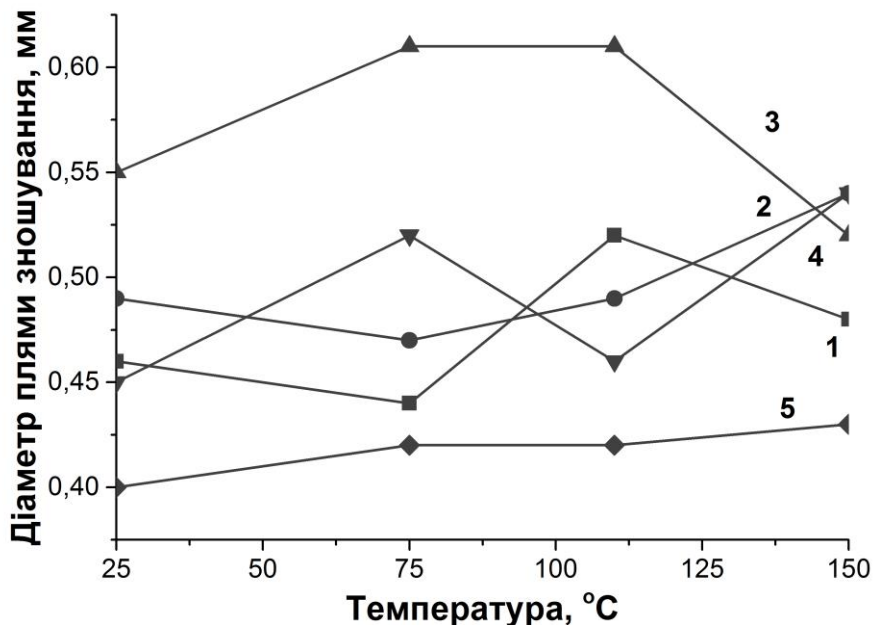


Рис.5.3. Діаметр сліду зношування мастил та товарного мастила Total Ceran HV (1 – олеїнова кислота, 2 – стеаринова кислота, 3 – яловичий жир, 4 – пташиний жир, 5 – Total Ceran HV)

За відносно низьких частот обертання ЧКМ мастила, хоч і характеризуються високими протизношувальними властивостями, але поступаються імпортному аналогу. За цих умов, вірогідно, виявляється вплив протизношувального додатка типу діалкілдитіофосфат цинку, введеної до складу мастила. При відсутності у своєму складі протизношувального додатка надлужні мастила при температурі навколишнього середовища і навантаженні 392 Н характеризуються значенням Dz на рівні 0,55 мм для сульфонатних та саліцилатних мастил та 0,65 мм – для фенолятних [135].

Відомо [189], що незалежно від кінематичних схем машин тертя, збільшення частоти обертів дозволяє охарактеризувати більш високоенергетичні властивості мастильного матеріалу. Зокрема, на високих частотах дуже ефективно може проявлятися як синергізм між різними типами поверхнево-активних речовин, так і антагонізм між ними. Можливо, компоненти загусника мастил (мила різних жирних кислот, гліцерин тощо) за цих умов нівелюють дію додатка, що призводить до деякого зниження стійкості граничного шару на металевій поверхні.

При підвищенні температури в зоні тертя зростає роль десорбції ПАР з поверхні тертя та хімічної складової в процесі взаємодії активних компонентів мастила з металевою поверхнею. При цьому зростає вплив кисню на процеси граничного тертя. Відбувається окиснення вуглеводнів дисперсійного середовища, в першу чергу нафтенів та легкої ароматики, а також інших компонентів мастила з утворенням нових ПАР з підвищеною поверхневою активністю. Інтенсивно окиснюється і поверхня тертя, що сприяє адсорбції на ній утворених полярних інградієнтів мастильного середовища. Утворюються нові мастильні плівки, достатньо міцні, щоб витримувати високі навантаження та запобігати зношуванню металу.

Дослідження залежності протизношувальних характеристик олеомастил від температури засвідчило, що, незважаючи на те, що підвищення температури здебільшого спричинює зміну механізму поверхневої активності мастильних матеріалів, у дослідженому інтервалі температур (25-150 °C) Dz олеомастил

практично не змінюються і залишаються дуже високими. Це свідчить про ефективність змащувальної дії компонентів загусника олеомастил, їхню здатність до різних способів сорбції і взаємодії з поверхнею металу за високих температур за рахунок наявності в ПАР великої кількості активних функціональних груп.

В якості характеристики антифрикційних властивостей мастил вимірювали величину коефіцієнта тертя (Coefficient of Friction, f) - середнє значення, усталене протягом останніх 10 хв. випробування на чотирьохкульковій парі тертя. Умови випробувань ідентичні умовам при випробуванні протизношувальних властивостей мастила відповідно до ASTM D 2266.

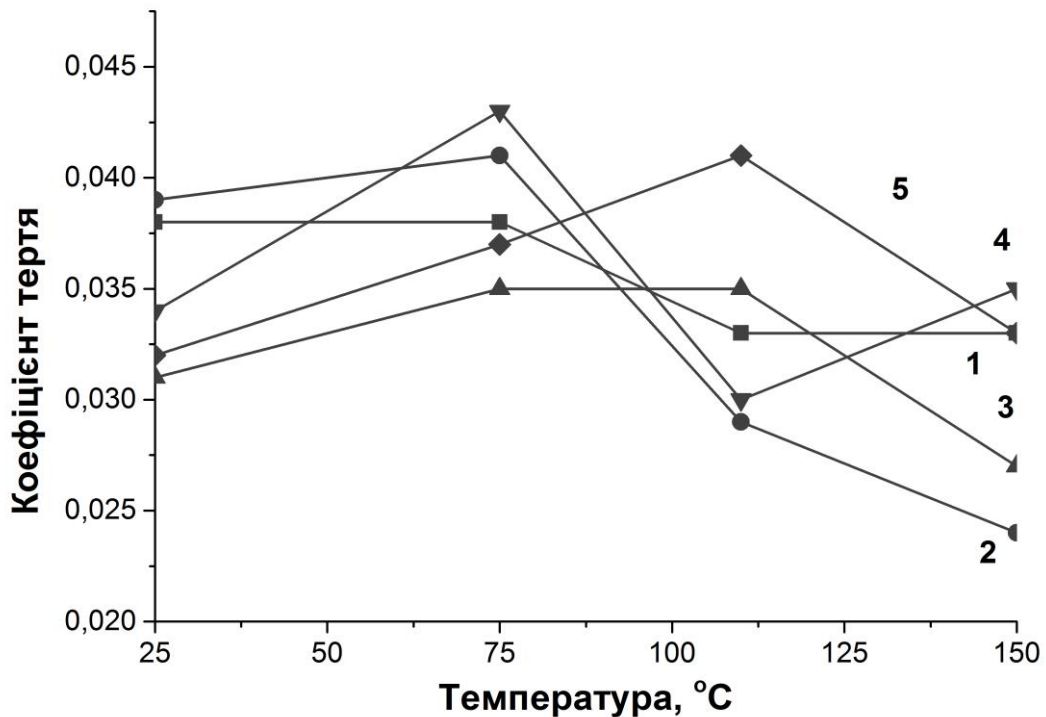


Рис.5.4. Коефіцієнт тертя мастил та товарного мастила Total Ceran HV (1 – олеїнова кислота, 2 – стеаринова кислота, 3 – яловичий жир, 4 – пташиний жир, 5 – Total Ceran HV)

Як свідчать результати випробувань (рис.5.4), коефіцієнт тертя мастил достатньо низький у всьому діапазоні температур, а відповідно до ASTM D 2266 – особливо низький (0,024) для мастила на стеариновій кислоті при 150

°C. За температур, вищих 120 °C, мастила за антифрикційними характеристиками переважають комплексне сульфатне мастило навіть з протизношувальною присадкою.

Антифрикційні властивості мастил досліджували також на чотирикульковому пристрої типу Falex-6 (ASTM D 2596) [190]. Чотирикулькову пару тертя вивчали за різної швидкості обертання n рухомої кулі, яку змінювали в межах 300-1900 хв⁻¹ з прирощенням 200 хв⁻¹. Тривалість тертя за кожного значення швидкості обертання складала 2 хв. Величина зовнішнього осьового навантаження, прикладеного до пари тертя впродовж випробувань, була сталою та складала $P=392$ Н. За умов нормального тертя під час експерименту залежно від діаметру сліду зношування куль чотирикулькова кінематична схема забезпечує перекриття поверхонь пари тертя в діапазоні 0,15-0,35 мм.

Для змащування пари тертя використали базову нафтову оливу – дисперсійне середовище мастил та олеомастило на стеариновій кислоті.

Зареєстровані для досліджуваної пари тертя та вищевказаних мастильних матеріалів залежності коефіцієнта тертя від швидкості обертання рухомої кулі (рис.5.4) ілюструють наявність у діапазоні 700-1100 хв⁻¹ перегинів, пов'язаних зі зміною структурно-фазового стану контактної зони тертя. Метод періодичної зміни частоти обертання створює умови нерівноважного механо-хімічного активування поверхневих шарів сталі, за яких специфічні тонкі періодичні мікроструктури на поверхнях тертя, що утворюються за відносно низьких швидкостей обертання, починають витіснятися дендритними поверхневими мікроструктурами [191].

Зміни коефіцієнта тертя для оливи та мастила мають принципово різний характер (рис.5.5). У випадку оливи зі збільшенням швидкості обертання спостерігається поступове зростання коефіцієнта тертя. В свою чергу, коефіцієнт тертя поверхонь з використанням мастила значно менший та характеризується стадією оптимального змащування, яка відповідає швидкості обертання 1300 хв⁻¹ [192].

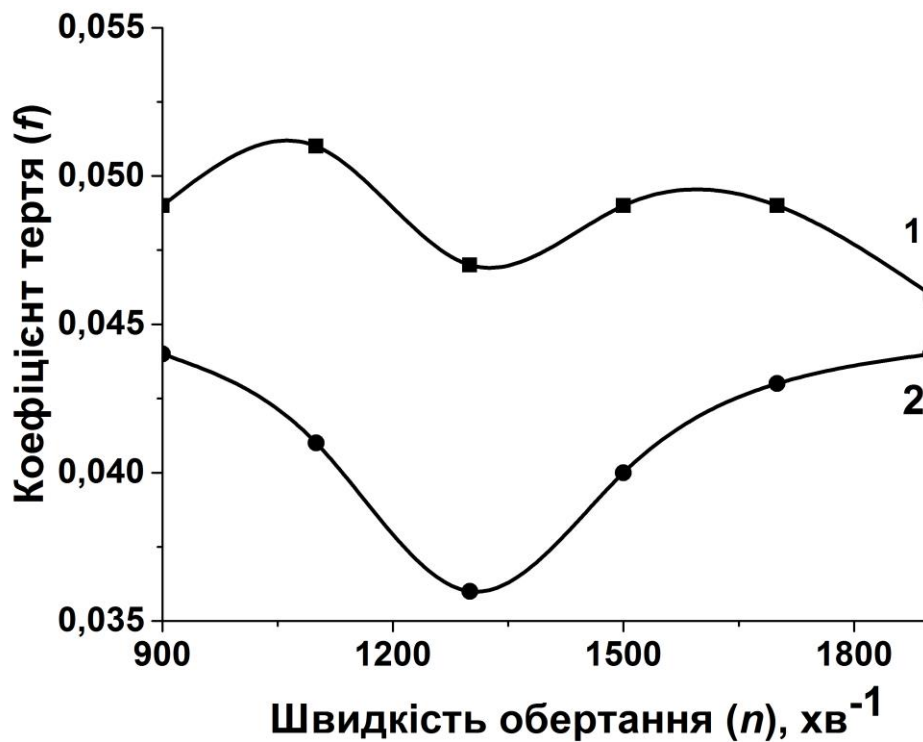


Рис.5.5. Залежність коефіцієнта тертя (f) олеомастила на стеариновій кислоті та базової нафтової оливи від швидкості обертання (n) рухомої кулі чотири кулькової пари тертя (1 – олива, 2 – олеомастило на стеариновій кислоті)

Оскільки мастила не містять додатків, усі їхні позитивні властивості забезпечуються системою загусника, особливо його неорганічною складовою. Згідно з встановленою нами сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок карбонату та гідроксиду кальцію за типом ядро-оболонка їх можна уявити собі як групу мініатюрних кульок. Ці кульки можуть розділяти дві металічні поверхні за наявного відносного руху між ними, легко посуватися вздовж поверхні тертя, забезпечувати їй захист, запобігати прямому контакту між поверхнями. Крім суто механічної дії неорганічна складова дисперсної фази олеомастил приймає участь в фізико-хімічних процесах на поверхні тертя з утворення граничного шару, що захищає метал від зношування і задиру та зменшує коефіцієнт тертя.

Істотну роль в утворенні стійкого граничного шару відіграє гідроксид кальцію, присутній в мастилi у вільному стані. Це відбувається за рахунок

підвищеної здатності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворювати стабільні адсорбційні комплекси [135], які зберігають вихідну місність поверхні тертя.

5.4. Оже-спектральні дослідження

Для дослідження процесів, що відбуваються на поверхні металу під час тертя та ідентифікації вторинних структур, утворених на ній за участі олеомастил, застосовували Оже-спектральний аналіз. Методом оптичної мікроскопії (металографічний мікроскоп Neophot-21) визначені характерні ділянки сліду зношування поверхонь тертя сталевих куль чотирикулькової пари тертя ЧКМ (ГОСТ 9490).

Мікроструктура сліду зношування поверхні тертя сталеві кулі після випробування на ЧКМ з олеомастилом на стеариновій кислоті наведена на рис. 5.6.

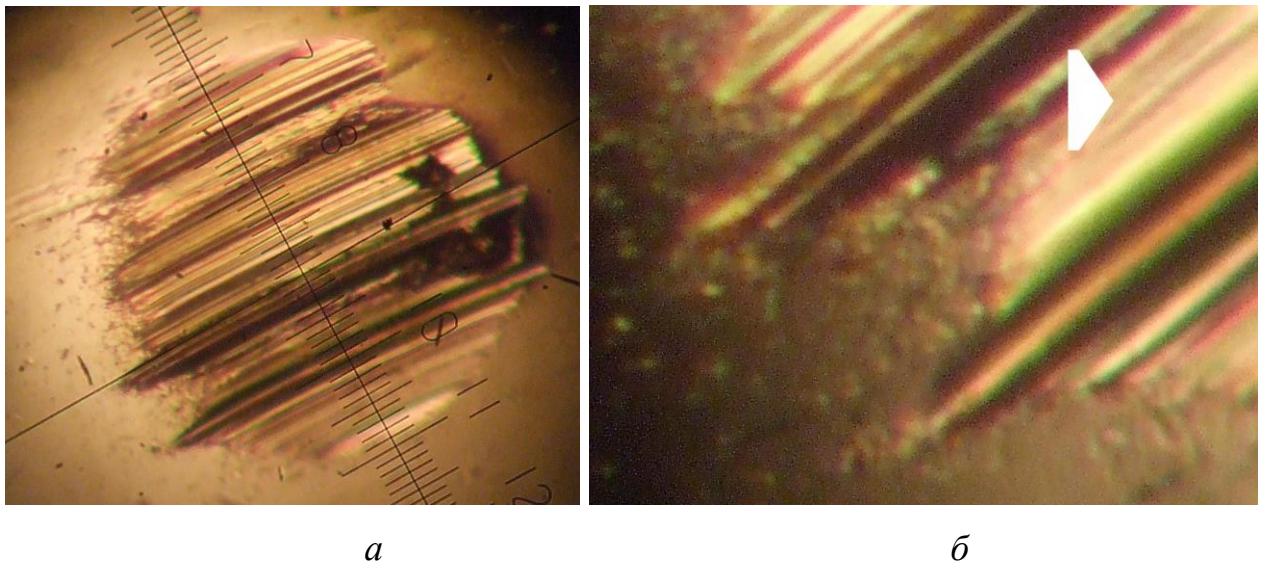
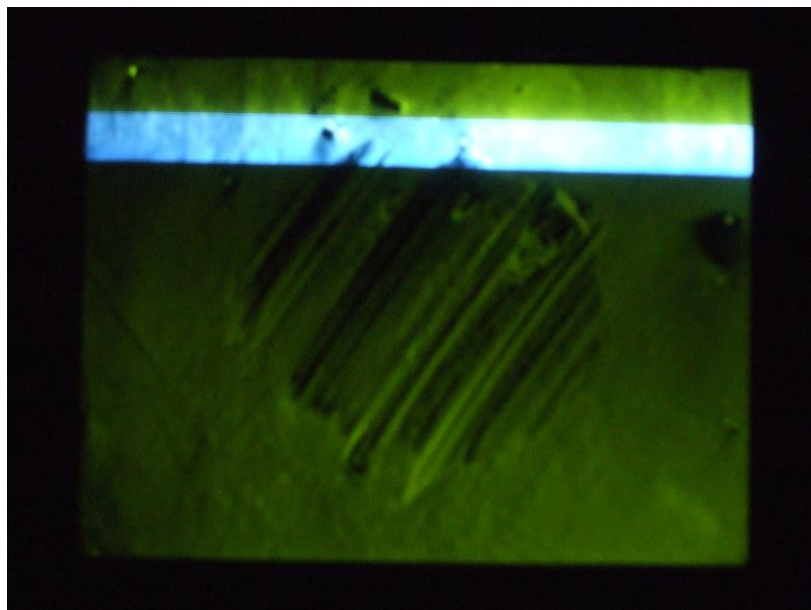


Рис. 5.6. Оптичні мікрофотографії поверхні тертя стаціонарної кулі чотирикулькової пари тертя: *а* - загальне зображення; *б* - мікроструктура поверхні на вході в контактну зону тертя.

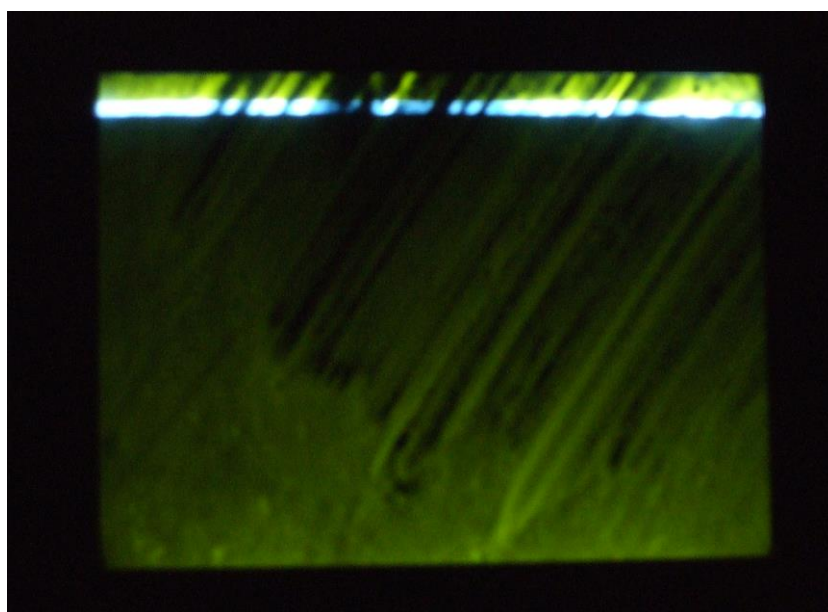
Білим трикутником позначено ділянку зносостійкої поверхневої мікроструктури (ділянку наступного Оже-аналізу).

Отримано також електронно-растрові мікрофотографії (режим SEI) третьової поверхні стаціонарної кулі чотирикулькової пари тертя (рис.5.7).

За Оже-спектрами визначено елементний склад виділеної мікрозони центральної зони сліду зношування на поверхні металу та на глибині 500 нм.



a



б

Рис. 5.7. Електронно-растрові мікрофотографії (режим SEI) поверхні тертя стаціонарної кулі чотирикулькової пари тертя: (а) - загальне зображення; (б) - мікроструктура поверхні на вході в контактну зону тертя

Профілі глибинного розподілу елементів у досліджуваних поверхневих шарах наведено на рис. 5.8.

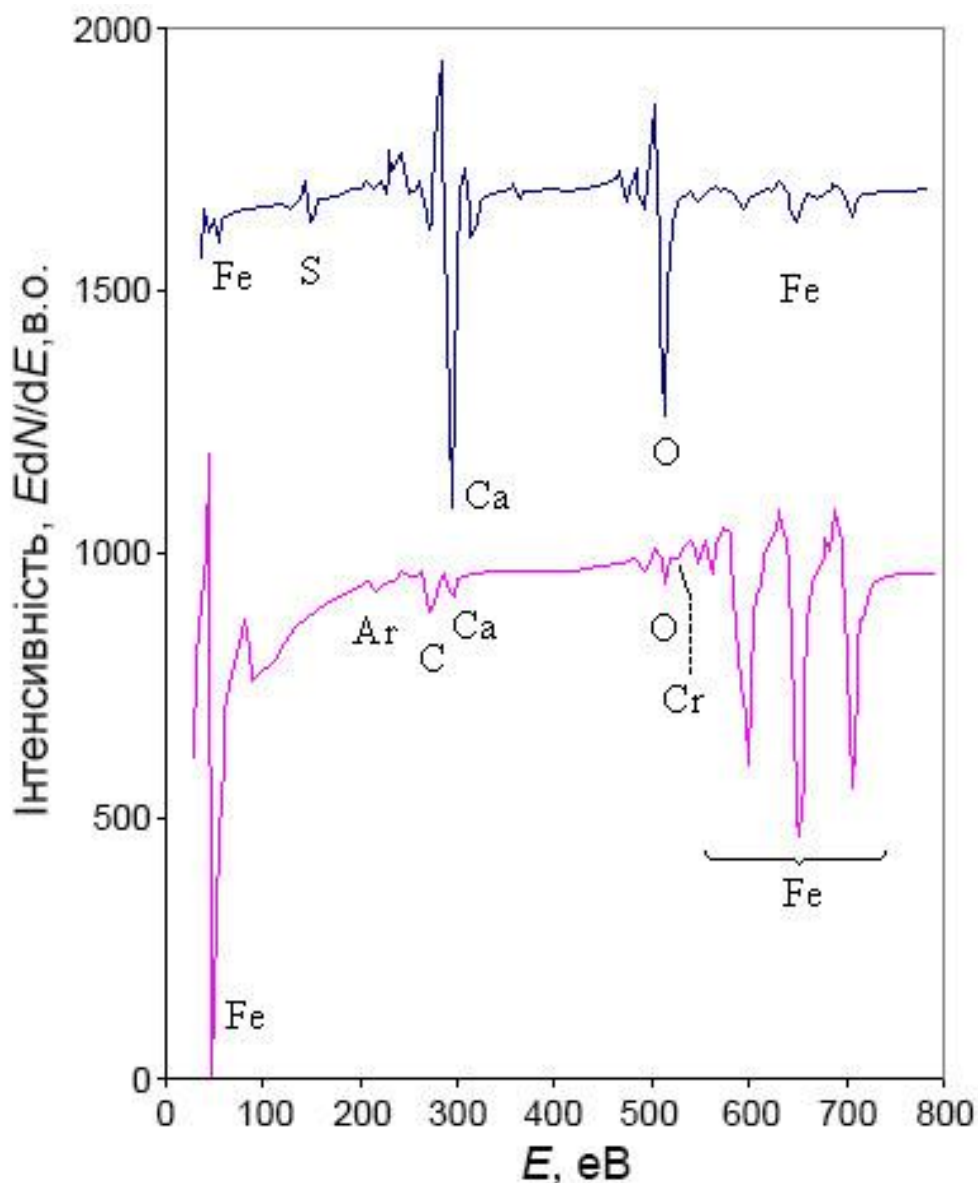


Рис. 5.8. Спектри поверхонь тертя шарів сталі ШХ15 до (зверху) та після їх розпорошення у вакуумній камері на глибину 500 нм (спектр знизу)

За отриманими спектрами визначено вміст елементів у поверхневому шарі зношування сталеві кульки після випробувань на ЧКМ та виявлено зміну інтенсивності характерних ділянок спектрів для різних складових елементів. Аналіз спектрів поверхонь тертя вказує, що поверхневий шар містить в основному вуглець, кальцій та кисень. Наявність сірки пояснюється

присутністю цього елементу у складі базової нафтової оливи. За таких результатів можна стверджувати, що змащувальна плівка на поверхні тертя утворена за рахунок спільної дії загусника і сірковмісних сполук, що присутні у смолах нафтової оливи. Аналіз спектрів свідчить також про зміну інтенсивності характерних ділянок для різних складових елементів мастила в залежності від глибини поверхневого шару. Вміст заліза зростає, а інших компонентів зменшується. Сірка на глибині 500 нм майже відсутня.

Кількісно розподіл елементів у окремих точках глибинного профілю наведено на рис. 5.9.

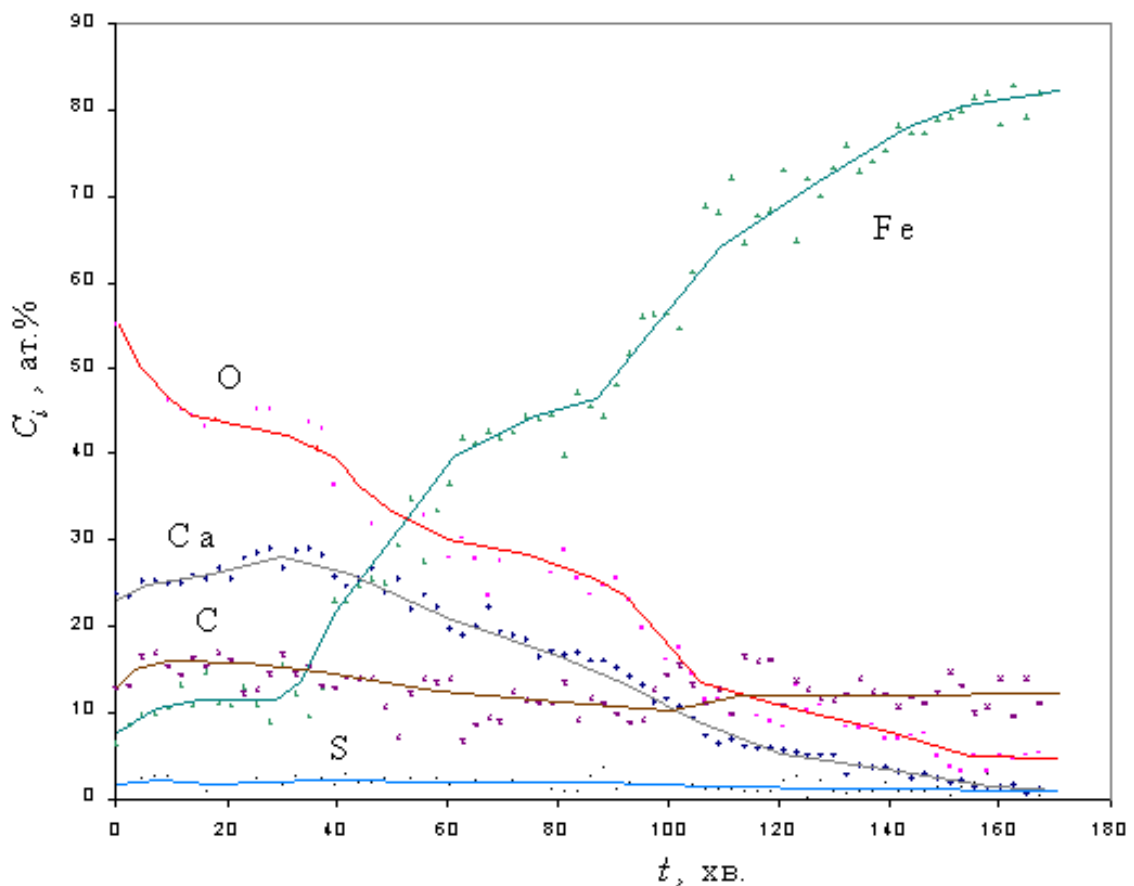


Рис. 5.9. Розподіл елементів у поверхневому шарі зношування стаціонарної кулі чотирикулькової пари з мастилом на стеараті кальцію

Профіль концентрацій C_i головних елементів тертьового поверхневого шару сталі ШХ15 на характеристичній ділянці зносостійкої поверхневої мікроструктури, яка позначена білим трикутником на рис. 5.6 (б), протягом

часу розпорошення t сталевій поверхні тертя йонами аргону у вакуумній камері Оже-спектрометра свідчить, що концентрація кальцію та кисню зменшується зі збільшенням глибини поверхневого шару тертя. Вміст вуглецю та сірки майже не змінюється. Зрозуміло, що вміст заліза в глибинних шарах зростає. Наявність кальцію, вуглецю та кисню у поверхневому шарі свідчить про присутність карбонату кальцію, який входить до складу загусника олеомастила. Відносна висока концентрація кисню пояснюється наявністю на поверхні тертя оксидів кальцію та заліза.

Можна припустити, що зі зростанням концентрації заліза, тобто у більш глибинних шарах, CaO трансформується у складнішу структуру типу фериту CaFe_2O_4 , що має будову, споріднену з об'ємно-центрованою тетрагональною решіткою мартенситу на поверхні сталі, і забезпечує хороші когезійні властивості поверхневих шарів. Водночас, ферити характеризуються високою міцністю та корозійною стійкістю. Відомо, що процес утворення фериту прискорюється з підвищенням температури [49].

Формуванням вторинних феритних прошарків на сталевій поверхні тертя можна пояснити покращені антифрикційні властивості олеомастил при підвищених температурах, коли відбувається десорбція більшості поверхнево-активних речовин.

5.5. Експлуатаційні властивості мастил

Для встановлення рівня експлуатаційної здатності мастил у порівнянні з товарним комплексним сульфонатним мастилом Total Ceran HV (Франція) визначено низку показників: стабільність проти окиснення при $150\text{ }^\circ\text{C}$, механічну стабільність на роликовому стенді Shell, водозмивність при $79\text{ }^\circ\text{C}$ та крутний момент при мінус $30\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.5.10-5.13).

Здатність мастила протистояти окиснювальним процесам є його важливою робочою характеристикою. Передчасне окиснення призводить до зміни структурно-групового складу базової оливи, інтенсифікації процесів

випаровування вуглеводнів і ущільненню мастила, що знижує низку його важливих характеристик. Стійкість до окиснення особливо важлива для високотемпературних мастил, які застосовуються вище 130 °С.

Стабільність проти окиснення визначали згідно з ГОСТ 5734. Суть методу полягає в окисненні мастила, нанесеного тонким шаром на мідну пластинку (каталізатор), і визначенні концентрації вільних кислот або вільних лугів, що може змінюватися в результаті перебігу окиснювальних процесів. Критерієм стабільності мастил проти окиснення є зміна їх кислотного числа. Температура випробувань - 150 °С.

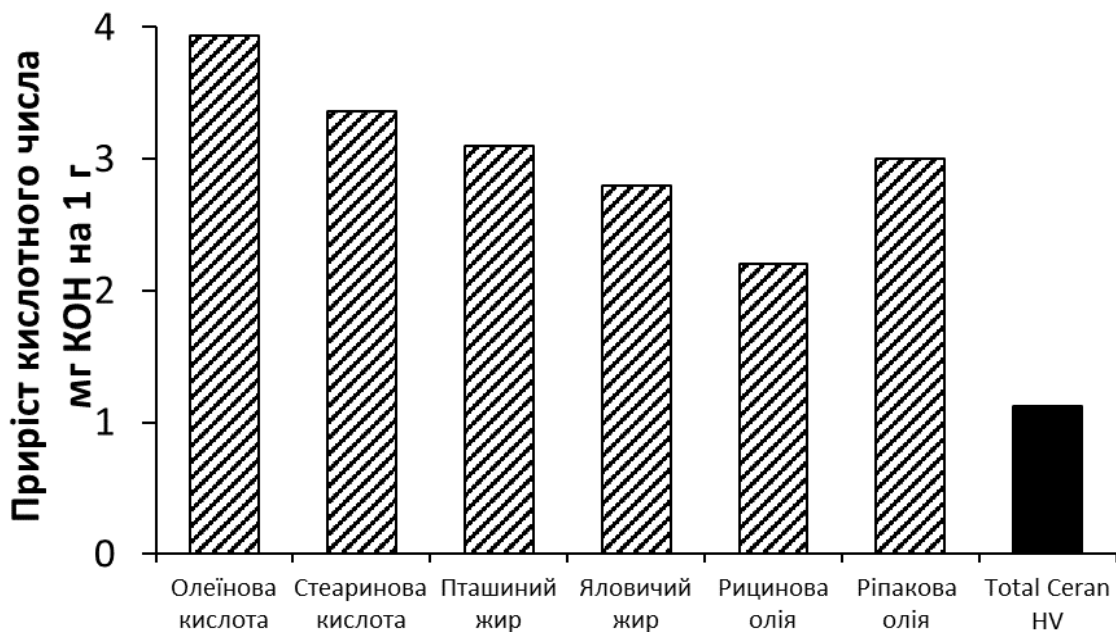


Рис.5.10. Стабільність проти окиснення олеомастил та мастила Total Ceran HV (150 °С, ГОСТ 5734)

Виявлено, що антиокиснювальними властивостями олеомастила майже не поступаються мастилу Total Ceran HV (рис.5.10). Але до складу сульфатного мастила, призначеного для експлуатації при високих температурах, вводять протиокиснювальний пакет присадок з покращеними властивостями [15]. Цим компенсується недостатня стабільність до окиснення сульфатних мастил, пов'язана з каталізуючою дією сульфатної сірки. Зразки ж олеомастил

виготовлялися без додавання таких сполук, що підтверджує їх високу антиокиснювальну стабільність.

Найбільш стійким до окиснення виявилось мастило на рициновій олії (рис.5.10), яка містить у своєму складі до 80 % ненасиченої рицинолевої кислоти з гідроксильною групою біля 12-го атома вуглецю. Зміна кислотного числа мастила після випробування складає 2,1 мг КОН/г мастила. Інші олеомастила стабільністю до окиснення знаходяться приблизно на одному рівні (зміна кислотного числа – 3,1–3,94 мг КОН/г).

Відомо [138,139], що кальційові мила 12-гідроксистеаринової кислоти у складі комплексних надлужних мастил каналізують окиснення, прискорюючи реакції розпаду гідропероксидів, що присутні у нафтовій оливі або утворилися в процесі виготовлення мастила. В результаті зростає концентрація вільних радикалів і загальна швидкість окиснення мастила. Але в мастилах карбоксилатні групи карбонових кислот надійно зв'язані з сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок кальциту і тому не здатні виявляти каталітичну активність. При цьому, присутні у міцелах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 , як депо лужного запасу, зв'язують продукти окиснення і попереджають їх утворення, а агрегативна стійкість тиксотропної системи сприяє ефективності дії природних інгібіторів нафтової оливи і утруднює проникнення молекул кисню в об'єм мастила.

При цьому, система загусника нівелює вплив подвійних зв'язків ненасичених жирних кислот на процеси окиснення.

Механічна стабільність – важлива експлуатаційна характеристика багатофункціональних мастил, які застосовуються в вальницях кочення, і особливо мастил, що використовуються в різних шарнірах, плоских опорах, вальницях ковзання, бо в цьому випадку в роботу залучається весь запас мастила. Механічну стабільність мастил прийнято оцінювати за зміною об'ємно-механічних характеристик після механічного руйнування. Для визначення механічної стабільності мастил використовували модернізований метод оцінки ASTM D 1831 [193]. Температура випробувань – 60 °С. За

критерій оцінювання прийнято індекс руйнування (K_T), що визначається за зміною показника межі міцності на зсув.

Вплив природи органічного компоненту загусника на механічну стабільність мастил проявляється по різному (рис.5.11). У мастилі на яловичому жирі за час випробувань межа міцності на зсув змінюється аналогічно мастилу Total Ceran HV (мастила розріджуються). Мастило на олеїновій кислоті та ріпакові олії дещо ущільнюється.

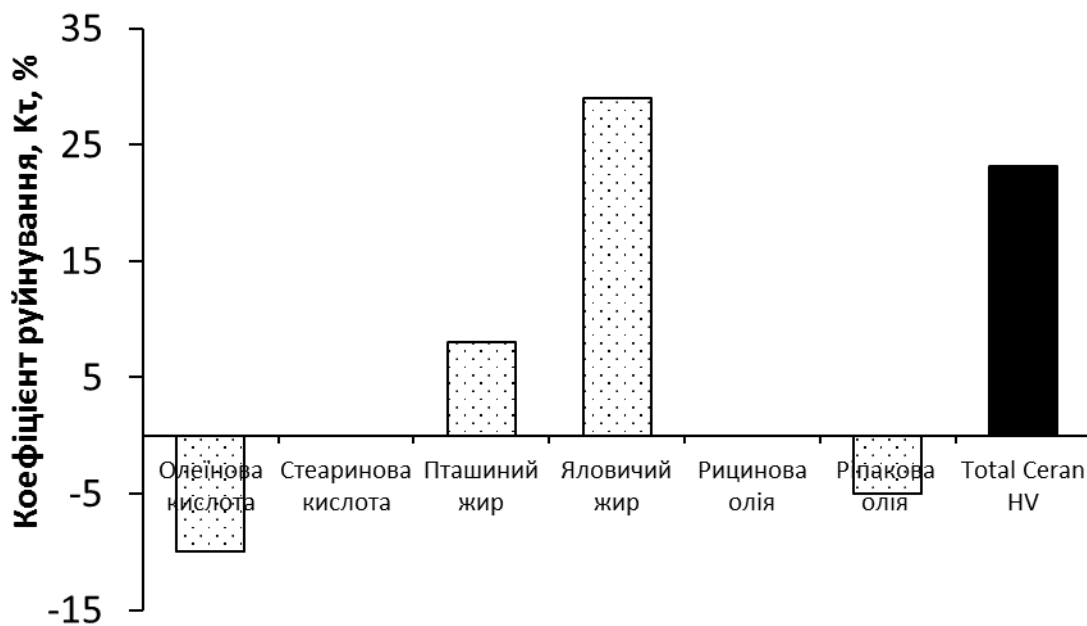


Рис.5.11. Механічна стабільність мастил та мастила Total Ceran HV, визначена на роликовому стенді Shell (60 °C, ASTM D 1831)

У мастилах на стеариновій кислоті та рициновій олії об'ємно-механічні характеристики після механічного руйнування не змінюються. Ці мастила виявилися найбільш механічно стабільними з поміж усіх досліджених.

Однією з основних характеристик антифрикційних і консерваційних мастил, що визначає їхні експлуатаційні властивості є водостійкість. Водостійкість визначається розчинністю мастил у воді, здатністю мінімально змінювати свої властивості у присутності води і захищати змащувальні поверхні машин та механізмів від корозії в результаті їхньої взаємодії з водою.

Водостійкість мастила залежить від розчинності у воді його компонентів, головним чином, загусника. Абсолютна кількість загусників у воді не розчиняються. Винятком є деякі мила. У порядку зменшення розчинності у воді мила різних металів розташовані у такій послідовності: К – Na – Li – Mg – Ca – Ba - Hg – Pb – Al [8].

Для антифрикційних мастил важливим показником водостійкості є здатність протистояти змиванню і вимиванню водою та їхню гігроскопічність. Ці властивості залежать не тільки від розчинності мастил у воді, але й від інших характеристик, передусім реологічних та адгезійних. Факторами, які впливають на змивання або вимивання мастил водою, є температура і гідродинамічні характеристики потоку води. На цьому базуються деякі існуючі методи оцінки здатності мастил не змиватися водою з поверхонь тертя.

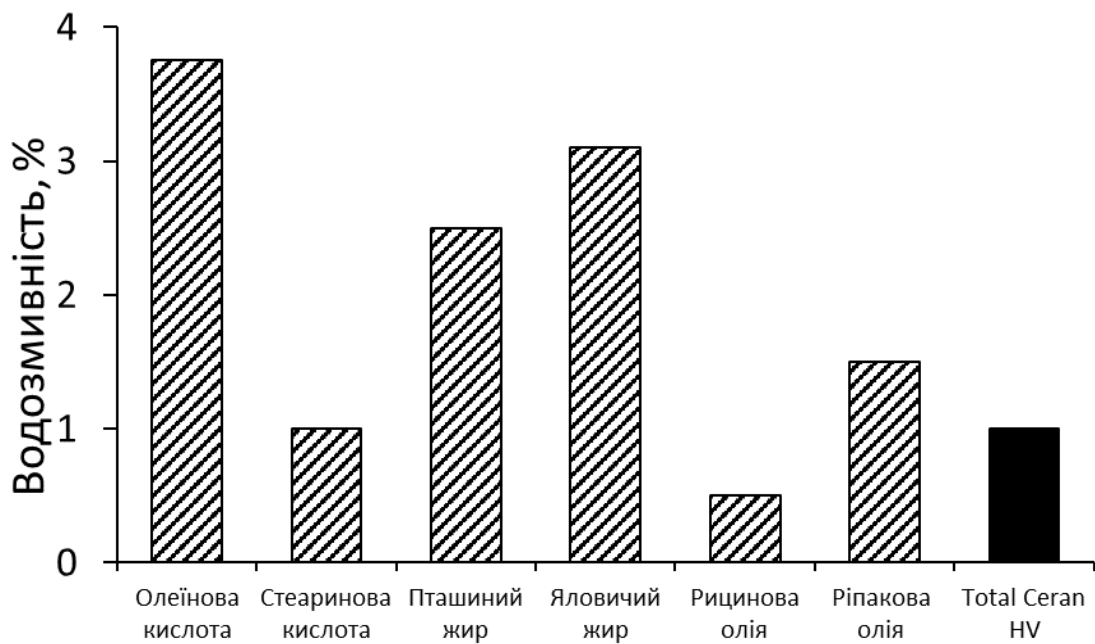


Рис.5.12. Водозмивність мастил та мастила Total Ceran HV (79 °С, ASTM D 1264)

Водозмивність визначали згідно з ASTM D 1264 (рис.5.12). Суть методу полягає у визначенні опору пластичного мастила вимиванню дистильованою водою з вальниці за температури 79 °С в лабораторних умовах на спеціальному

стенді. Кількість мастила, вимитого протягом 1 години, служить мірою опору мастила вимивання водою.

Результати досліджень засвідчили, що мастила є водостійкими – вода не поглинається ними або поглинається у незначній кількості і не впливає на інші властивості. Крім того, при інтенсивному перемішуванні структура і властивості мастила майже не змінюються. За показниками водозмивності (рис.5.12) мастила знаходяться на рівні імпортного аналога, а деякі їх представники за цими характеристиками переважають сульфонатні мастила.

Для визначення опору мастила обертанню вальниць кочення при низьких температурах використаний метод ASTM D 1478, який визначає ступінь сповільнення мастилом обертання низькошвидкісної вальниці кочення шляхом вимірювання пускового та сталого крутних моментів за температури мінус 30 °С. Низькотемпературний момент опору мастил обертанню підшипника – це момент, необхідний для утримання зовнішнього кільця кулькового підшипника, змащеного випробувальним мастилом, при обертанні внутрішнього кільця зі швидкістю $1 \pm 0,05 \text{ хв}^{-1}$ за температури мінус 30 °С. В результаті випробувань визначають два показники: момент пусковий – максимальний момент, виміряний на початку обертання вальниці, та момент сталий – середнє значення моменту після обертання протягом певного періоду (1 год).

Встановлено, що найкращими низькотемпературними властивостями характеризуються мастила на рициновій та ріпаковій оліях (рис.5.13). Вони зберігають рухливість і здатність працювати у вузлі тертя, в умовах, коли інші мастила, у тому числі, мастило Total Ceran HV, застигають [178].

Оскільки температура застигання рицинової олії складає не вище мінус 16 °С, а ріпакової – мінус 10 °С, то, як компоненти загусника олеомастил, олії мають переваги за низькотемпературними властивостями перед тваринними жирами та індивідуальними кислотами. Для прикладу, температура застигання олеїнової кислоти складає 4 °С. Тому низькотемпературні властивості олеомастил забезпечуються природою жирового компоненту.

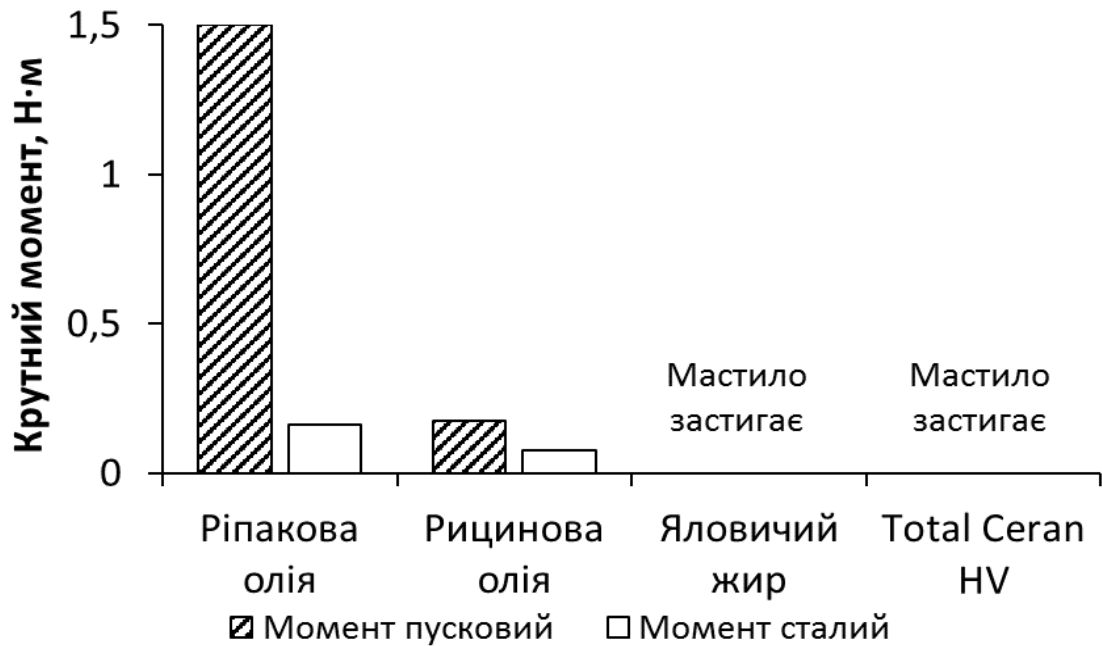


Рис.5.13. Крутний момент мастил та товарного мастила Total Ceran HV (мінус 30 °С, ASTM D 1478)

Для застосування у вузлах тертя машин та механізмів, що призначені для експлуатації при низьких температурах, а отже у розширеному температурному діапазоні, рекомендуються мастила, виготовлені на оліях.

Отже за рівнем основних експлуатаційних характеристик, всі модельні зразки мастил знаходяться на рівні комплексного сульфатного мастила, що містить у своєму складі багатofункціональний пакет додатків.

5.6. Екологічні властивості мастил

Введення біорозщеплюваності в номенклатуру показників якості, що підлягають обов'язковому контролю, покликане зменшити шкідливий вплив паливно-мастільних матеріалів на довкілля, техногенний тиск, який на теренах України давно перевищує допустимі границі, а також забезпечити вітчизняним нафтопродуктам конкурентоспроможність на світовому ринку.

Оскільки, одним із завдань досліджень було одержання високотемпературних мастил з підвищеним рівнем екологічної безпеки за

рахунок використання у складі загусника відновлювальної природної сировини, для визначення рівня біорозщеплюваності мастил випробували їх за ДСТУ 4247:2003 «Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності» [148]. Цей метод використовується для оцінки біорозщеплюваності у воді мастильних матеріалів у порівнянні з біорозщеплюваністю контрольних зразків. Для визначення біорозщеплюваності мастил методом ІЧ-спектроскопії знаходять ступінь деструкції природними мікроорганізмами досліджуваної речовини, яку встановлюють шляхом вимірювання інтенсивності поглинання зв'язку $-C-H$ у фрагментах $-CH_2-CH_3$ в інтервалі частот $(2930 \pm 10) \text{ см}^{-1}$. Показником біорозщеплюваності є виражена у відсотках різниця між середніми значеннями залишкового вмісту нафтопродукту у стерилізованому та досліджуваному зразках.

Рис.5.14 ілюструє результати порівняльних досліджень біорозщеплюваності низки товарних мастил виробництва ВАТ «Азмол» (м.Бердянськ) на різних загусниках та базових оливах, комплексного сульфатного мастила Total Ceran HV та мастила, виготовленого на олеїновій кислоті.

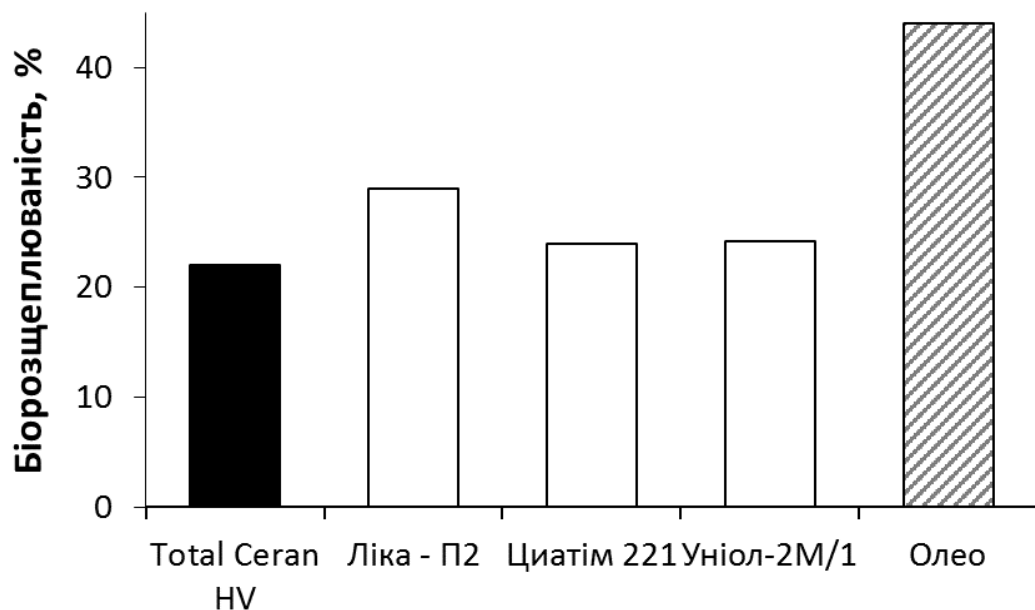


Рис.5.14. Біорозщеплюваність товарних мастил та мастила на олеїновій кислоті.

Мастило Ліка-П2 містить у своєму складі комплексне літійове мило, дистильовану нафтову оливу та пакет додатків. Мастило Уніон-2М/2 – комплексне кальційове мило, суміш залишкової та дистильованої нафтової оливи, протизношувальну та антиокислювальну присадки. Мастило Циатим-221 виготовлене на полісилоксановій рідині, комплексному кальційовому милі з додаванням інгібітора окиснення.

Як свідчить рис.5.14, завдяки присутності у складі екологічно чистої жирової сировини мастило за показником біорозщеплюваності майже на 15-20 % переважає товарні мастила і може бути рекомендоване для застосування у вузлах тертя сільськогосподарської техніки, водного транспорту, деревообробної та целюлозно-паперової промисловості.

5.7. Захисні властивості мастил

Механізм захисту металічних поверхонь мастилами полягає в утворенні на поверхні металу гідрофобної плівки, яка є механічним бар'єром, що перешкоджає проникненню корозійно-активних агентів (води або кисню повітря) до поверхні металу. Для забезпечення захисту мастила повинні характеризуватися високою адгезією до металу, колоїдною, хімічною, мікробіологічною та механічною стабільністю, низькою гігроскопічністю, інертністю до поверхні металу, нерозчинністю у воді, підвищеною термостійкістю, морозостійкістю, достатньою еластичністю при температурах експлуатації [3, 5, 7, 8].

Нами досліджені захисні властивості синтезованих мастил та низки високотемпературних мастил [194]:

- комплексні мильні – літійове та кальційове мастила, загусники яких представляють собою адсорбційні чи молекулярні комплекси миль жирної кислоти та солей низькомолекулярних органічних або мінеральних кислот;
- мастило на органоаміщеному глинистому мінералі бентоніті;
- мастило на комплексному надлужному сульфонаті, елементарними

частинками структурного каркасу якого є міцели та надміцелярні утворення карбонату і сульфонату кальцію, а також неорганічних та органічних сполук.

Захисні властивості в статичних умовах визначались згідно з ГОСТ 9.054–75 за методом 3 (дія сольового туману) на сталі 10 та за методом 4 (зануренням в електроліт) на сталі 08 ПК. Термін випробувань - 7 діб.

Оскільки високотемпературні мастила експлуатуються у вузлах тертя, то дослідили їхні захисні властивості в динамічних умовах, визначаючи поляризаційний опір поверхонь з мастилом на стенді „Динакоротест” та розраховуючи у заданих умовах швидкість корозії підшипників кочення [140].

Тривалість експерименту на приладі „Динакоротест” становила 3 год, швидкість обертання підшипників - 1500 хв^{-1} , температура випробувань - $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результати випробувань захисних властивостей мастил наведено у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Захисні властивості високотемпературних мастил

Зразок мастила	Захисні властивості в динамічних умовах, «Динакоротест» (швидкість корозії, $\text{мм/рік} \cdot 10^4$)	Захисні властивості в статичних умовах, % прокородованої поверхні	
		в камері сольового туману	занурення в електроліт
Комплексне літійове	147,2	10,0	50,0
Комплексне кальційове	294,3	5,0	8,5
Бентонітове	34,3	20,0	37,5
Комплексне сульфонатне	15,0	0,0	0,0
Олеомастило на олеїновій кислоті	17,2	4,0	20,0
Олеомастило на стеариновій кислоті	4,7	10,0	12,0

Як свідчать дані табл.5.2, найкращими захисними властивостями у статичних умовах відзначається комплексне сульфонатне мастило. В умовах експерименту воно надійно захищає сталеву поверхню від негативного впливу сольового туману та електроліту. Причиною цього є природа сульфокислот. Сульфонатна плівка зменшує доступ корозійних агентів до поверхні металу, послаблюючи його катодну корозію. Крім того, молекули сульфонату кальцію характеризуються високою пасивуючою здатністю, що проявляється у їхній взаємодії в об'ємі мастила з іонами металу з утворенням хелатних комплексів [140].

Утворені молекулами сульфонату кальцію стабільні адсорбційні та хемосорбційні плівки за участю, як індивідуальних ПАР, так і міцел, утруднюють міграцію іонів металу в об'єм мастила, що стимулює концентраційну анодну поляризацію і спричинює виникнення під шаром мастила більш інтенсивного поляризаційного опору. За рахунок цього сульфонатні мастила характеризуються хорошими захисними властивостями і в динамічних умовах.

Для інших мастил захисні властивості в статичних та динамічних умовах проявляється по різному. Серед інших мильних мастил за захисною здатністю в умовах соляного туману та, особливо, електроліту відрізняється комплексне кальційове. Однак кращий захист від корозії в динамічних умовах демонструє комплексне літійове. Оскільки, умови проведення випробувань за двома останніми методиками передбачають використання мастила у вальниці кочення, що обертається, то, мабуть, вирішальну роль у стійкості мастил до дії агресивних чинників відіграє міцність їхнього структурного каркасу або, іншими словами, механічна стабільність. Відомо [193], що комплексні кальційові мастила значно поступаються за цим параметром комплексним літійовим. Тому, можливо, низький рівень захисних властивостей комплексних кальційових мастил у динамічних умовах пояснюється руйнуванням їх структурного каркасу і порушенням адсорбційної плівки на металі, що призводить до проникнення до нього корозійно активних агентів.

Як свідчать результати досліджень, бентонітове мастило доволі успішно захищає металеву поверхню від дії води в динамічних умовах. Однак, захисні властивості бентонітового мастила, визначені в статичних умовах, виявились найгіршими серед досліджених мастил.

Модельне мастило виготовлене на модифікованому бентоніті, що має вельми розвинену мікропористу структуру з адсорбованими на поверхні молекулами модифікатора. При вжорсточенні умов застосування за несприятливої дії корозійно активних агентів поверхневої активності десорбованих з часточок мінералу ПАР та присутніх у мастилі технологічних ПАР виявляється, мабуть, недостатнім для формування на поверхні металу міцного і стійкого граничного шару мастила.

Наведені у табл.5.2 результати засвідчують, що збалансованими захисними характеристиками в різних умовах характеризуються синтезовані мастила. За швидкістю корозії металевої поверхні, визначеною у динамічних умовах, синтезоване мастило на олеїновій кислоті майже не поступається комплексному сульфонатному, а стеариновій – переважає його. Карбонат кальцію з міцелярних ядер бере участь у трибохімічних перетвореннях поверхневих прошарків [49]. Стійкі до корозії феритні структури, які утворюються при цьому, мабуть, і забезпечують виключні захисні властивості надлужних систем.

Оскільки основу загусника олеомастил складають сполуки, що отримуються з відновнювальної природної сировини, перспективним є впровадження цих високотемпературних мастил у тих галузях, де пріоритет віддається екологічно чистим продуктам, тобто у харчовій, деревообробній та сільськогосподарській галузях.

5.8. Порівняльні лабораторно-стендові випробування зразка дослідно-промислової партії мастила Oleogrease, вітчизняних та імпорتنих аналогів

За результатами проведених досліджень створено багатофункціональне високотемпературне мастило Oleogrease з підвищеним рівнем екологічної безпеки, при застосуванні у вузлах тертя, що експлуатуються в широкому температурному діапазоні за високих навантажень. Розроблено технічні умови ТУ У 19.2-00149943-568:2013 (Додаток 1) та технологічну карту на виробництво мастила (Додаток 2).

На потужностях НВО «РІМОЛ» на стеариновій кислоті виготовлена партія мастила Oleogrease, що підтверджується відповідним актом (Додаток 3). За своїми фізико-хімічними, реологічними та експлуатаційними характеристиками мастило Oleogrease відповідає вимогам ТУ У 19.2-00149943-568:2013.

Технологічна схема виробництва мастила Oleogrease наведена на рис. 5.15. В апарат (1) завантажуються сировинні компоненти та проводиться процес карбонатації. В апараті (2) мастило охолоджується. В конденсаторі (6) конденсуються пари метанолу і розчинника нафтового та збираються в окремі ємності (7) та (8) відповідно. Вуглекислий газ подають в реактор із тарованого газового балона (12). З апарату (2) мастило помпою подають на гомогенізацію та затарювання.

Мастило успішно пройшло натурні випробування впродовж 9 місяців на ПАТ «Мар'янівський склозавод» (Додаток 4).

Властивості зразка дослідно-промислової партії мастила Oleogrease порівняли з характеристиками товарних комплексних сульфонатних мастил, які виробляються, фірмами SKF (Швеція) та Total (Франція) та вітчизняних комплексних сульфонатних та саліцилатних мастил, розроблених в ДП «УкрНДІНП «МАСМА», а дослідне виробництво яких налагоджене на

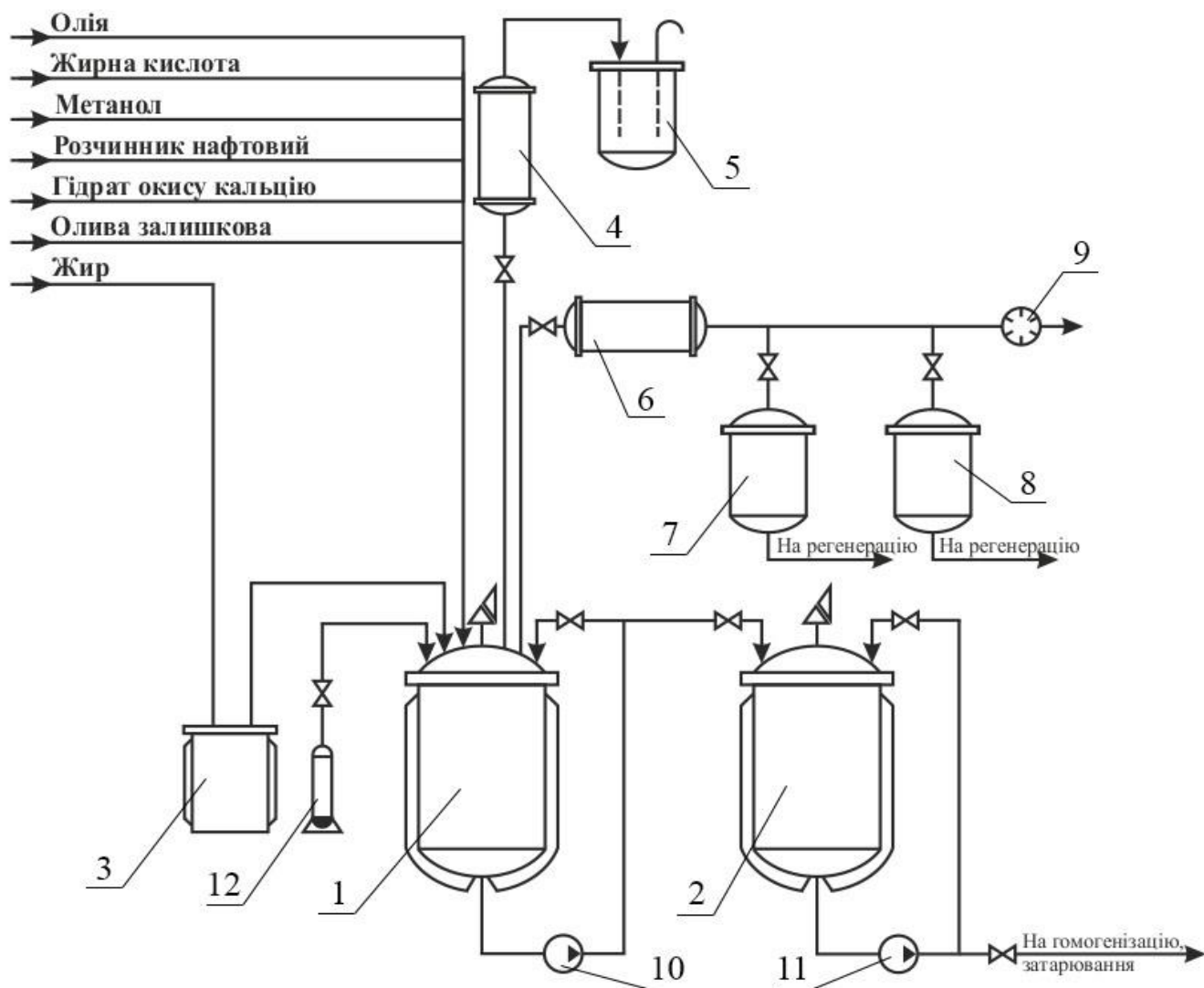


Рис.5.15. Принципова технологічна схема виробництва синтезованих мастил:

1 – реактор карбонатації; 2 – реактор охолодження мастила, 3 – жироплавильник; 4 – конденсатор; 5 – гідрозатвор; 6 – конденсатор парів метанолу та розчинника нафтового; 7 – ємність конденсату метанолу; 8 – ємність конденсату розчинника нафтового; 9 – вакуумна помпа; 10, 11 – помпа; 12 – балон з CO₂

ВАТ «АЗМОЛ». Фірма SKF виготовляє мастило LGHB 2 на базі комплексного сульфонату кальцію. В'язкість базової оливи за 40 °C в межах 400-450 мм²/с, а за 100 °C – 26,5 мм²/с. Фірма Total продукує широкий асортимент комплексних надлужних сульфонатних мастил. Але з в'язкістю базової оливи при 40 °C 420 мм²/с виробляються дві марки мастила Ceran HV та Ceran HVA. Ці мастила використовуються в сталеливарній промисловості і містять пакет функціональних додатків. Вітчизняні мастила Суллена (ТУ У 00149943.520-2000 та Алкана (ТУ У 23.2-00149943-562:2009) – це комплексні надлужні сульфонатне та саліцилатне мастила відповідно на залишковій нафтовій оливі з в'язкістю при 100 °C біля 20 мм²/с. За даними [49], мастила містять інгібітор окиснення Біноксин. Автор в [134] наводить результати досліджень властивостей саліцилатного мастила Алксана без додатків.

В табл.5.3 співставлені властивості мастила Oleogrease з зарубіжними та вітчизняними комплексними надлужними мастилами. Мастило Алксана продемонструвало визначні антиокислювальні властивості, що вказує на присутність у його складі інгібітора окиснення. Як свідчать дані табл.5.3, синтезоване мастило переважає зарубіжні та вітчизняні аналоги за протизношувальними характеристиками та демонструє високу механічну і колоїдну стабільності, антизадирні властивості та стійкість до окиснення навіть без використання антиокиснювальних додатків.

Температура крапання мастила Oleogrease значно вища ніж у вітчизняних аналогів та знаходиться на рівні сульфонатних мастил європейських фірм, що вказує на його високі термічні властивості.

Для візуального оцінювання поведінки мастил за високих температур в дослідницькій практиці широкого розповсюдження набув метод Hot Plate [195]. Його можна вважати спрощеною модифікацією ASTM D 3232. Суть методу полягає в нанесенні мастила у вигляді конусу на металеву поверхню, що може нагріватися до 300 °C. Температура підвищується зі швидкістю 3 °C за хвилину та фіксується на електронному табло. За зміною фізичного стану мастила (зміна кольору та консистенції, розтріскування, виділення оливи, поява на поверхні

мастила бульбашок, поява диму та запаху горіння тощо) робляться висновки про його температурну межу застосування. Крім того, метод є дуже інформативним для порівняння високотемпературних властивостей різних типів мастил.

Таблиця 5.3

Результати лабораторно-стендових випробувань мастила Oleogrease в порівнянні з вітчизняними та імпортованими аналогами

Показники	Мастила				
	Oleogrease	Сулена	Алксана	LGHB 2	CERAN HV
Температура крапання, °С	315	240	244	287	322
Пенетрація, м · 10 ⁻⁴	283	228	230	279	287
Колоїдна стабільність, %	1,8	1,8	1,6	1,6	2,0
Механічна стабільність (прилад Shell)					
Індекс руйнування, (K _T), %	8	8,7	9,1	-22,6	23,1
Стійкість до окиснення, 100 °С, мг КОН на 1 г ГОСТ 5734-76	0,2	0,8	Не окиснюється	0,6	0,3
Трибологічні властивості на ЧКМ:					
- P _з , Н	4136	4900	3280	3280	4136
- P _к , Н	1381	1235	1470	1100	1303
- D _з , 392 Н, мм	0,49	0,56	0,55	0,6	0,54

На рис.5.16 наведено зовнішній вигляд мастила Oleogrease (крайне зліва) та сульфонатних мастил Ceran HV і СКС-300 компанії Агрінол (м.Бердянськ) після випробування за температури 199 °С.

Про стійкість мастила Oleogrease до високої температури свідчить відсутність зміни кольору, тобто мастило виявляє високу антиокиснювальну стабільність, та консистенції (мастило не змінює вихідну форму «шпиль»).

На рис.5.17 представлено результати випробувань синтезованого мастил на стеариновій кислоті (зразок МАСМА №1) та пташиному жирі (зразок МАСМА №2) та низки високотемпературних зразків різних виробників при 300 °С за методом Hot Plate. Як вказувалося раніше, мастила Ceran HV і СКС-300 виготовлені на комплексному сульфонатному кальційовому загуснику.

Дисперсна фаза мастил Gadus і Unirex американських компаній Shell та Mobil відповідно – комплексне літійове мило. До їх складу входять присадки різного призначення.



Рис.5.16. Термічна стабільність при 199 °С за методом Hot Plate товарних мастил та мастила Oleogrease (крайнє зліва)

Як видно з рис.5.17, мастило Unirex втратило вихідну форму та обвуглилося, що вказує на непридатність його використання при високих температурах. Мастило SKC-300 єдине з поміж досліджених не підгоріло, але розтіклося по поверхні, що викликає ризик його витікання з високотемпературних вузлів тертя.

Інші мастила в тій чи іншій мірі зберегли вихідну форму, але виділили оливу, яка підгоріла на гарячій поверхні. Дослідження внутрішнього стану конусів цих мастил засвідчують, що тільки синтезовані мастила зберегли структуру майже без ущільнень, залишилися гладкою та пластичною. Мастило Gadus ущільнилось, його структура втратила пластичність і стала зернистою. Мастила Ceran HV за 300 °С майже втратило колоїдну стабільність, значна частина базової оливи та присадок витікло та значно підгоріло.



Рис.5.17. Результати випробувань при 300 °С за методом Hot Plate товарних мастил та зразків синтезованих мастил (крайні зліва)

Резюме

Проведені дослідження властивостей олеомастил за різними методами довели, що ці мастила відносяться до класу високотемпературних. Їхня верхня робоча температура, визначена методом термогравіметричного аналізу, в залежності від типу жирової складової знаходиться в інтервалі 180-250 °С. Високі термічні властивості олеомастил підтверджуються показником температури крапання (~300 °С) та результатами, отриманими після випробувань за методом Hot Plate.

Олеомастила відзначаються високим рівнем трибологічних характеристик. Оскільки ці мастила не містять додатків, усі їхні позитивні властивості забезпечуються системою загусника, особливо його неорганічною складовою, що розділяє дві металічні поверхні, забезпечує їх захист, запобігає прямому контакту між поверхнями. Крім суто механічної дії карбонат та гідроксид кальцію приймає участь в фізико-хімічних процесах на поверхні

тертя з утворення граничного шару, про що свідчать результати оже-спектральних досліджень. З підвищенням температури зростає ймовірність утворення на поверхні тертя структур типу фериту, що характеризується високою міцністю та корозійною стійкістю.

Ці висновки підтверджують позитивні результати випробувань захисних властивостей мастил у статичних та динамічних умовах при дії різних агресивних корозійноактивних чинників: гарячої води, сольового туману та електроліта.

Результати досліджень продемонстрували високий рівень експлуатаційних характеристик олеомастил. Вони володіють високою стійкістю до окиснення та механічного руйнування, майже не вимиваються з вузлів тертя водою. Мастила, виготовлені на оліях, характеризуються позитивними низькотемпературними властивостями навіть на залишкових оливах у якості дисперсійного середовища.

Встановлено, що олеомастила переважають відомі товарні високотемпературні мастила за показником біорозщеплюваності і відносяться до класу мастил з підвищеним рівнем екологічної безпеки.

За результатами проведених досліджень створено нове вітчизняне багатофункціональне високотемпературне мастило, призначене для застосування у вузлах тертя, що експлуатуються в широкому температурному діапазоні за високих навантажень. Розроблено технічні умови та технологічну карту на виробництво мастила. На потужностях одного з вітчизняних підприємств виготовлена дослідно-промислова партія мастила, яка за своїми фізико-хімічними, реологічними та експлуатаційними характеристиками відповідає вимогам технічних умов. Мастило успішно пройшло натурні випробування.

Результати порівняльних випробувань зразка дослідно-промислової партії олеомастила та товарних комплексних сульфонатних та саліцилатних мастил, які виробляються вітчизняними та закордонними компаніями, свідчать, що нове

мастило відрізняється високою термічною стабільністю, не поступається, а за деякими характеристиками переважає аналоги за призначенням.

ВИСНОВКИ

1. Одержані нові теоретичні та експериментальні результати, що забезпечили вирішення важливої науково-технічної задачі, яка полягала у розробленні основ синтезу мастильних композицій з структурним каркасом на основі агрегатних утворень карбонату кальцію з кальційовими милами жирних кислот - багатофункціональних високотемпературних олеомастил.

2. Вперше карбонатацією в середовищі нафтової оливи, вуглеводневого розчинника і промотора в присутності індивідуальних карбонових кислот, олій чи тваринних жирів синтезовано надлужний карбонат кальцію – компонент загусника олеомастил.

3. Ідентифіковано ультрадисперсні речовини, що утворюються в процесі карбонатації і запропонована модель утворення первинних структур загусника олеомастил. Доведено, що неорганічною складовою загусника є переважно композит типу ядро-оболонка з гідроксиду та карбонату кальцію, причому оболонка представлена виключно кальцитною модифікацією останнього.

4. Вперше створено прості надлужні високотемпературні олеомастила, що вирізняються відсутністю у складі загусника кислот-комплексоутворювачів, простотою техніко-технологічної реалізації та не містять додатки.

5. Проведено всебічні дослідження властивостей синтезованих олеомастил та їх співставлення з товарними комплексними сульфонатними мастилами. Показано, що за рівнем термічних, об'ємно-механічних, антиокиснювальних і трибологічних характеристик олеомастила не поступаються сульфонатним і переважають їх за біорозщеплювальністю.

6. Результати досліджень стали науковим підґрунтям для створення вітчизняних багатоцільових конкурентоздатних, екологічно безпечних мастил для вузлів тертя, що експлуатуються в умовах високих температур, швидкостей і навантажень. Розроблено технічні умови на мастило Oleogrease (ТУ У 19.2-00149943-568:2013) та технологічну карту на його виробництво на ТОВ

«Рімол». В ПАТ «Мар'янівський склозавод» з позитивним результатом проведено експлуатаційні випробування нового мастила.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нафтопродукти. Терміни та визначення: ДСТУ 3437-96. – [Чинний від 1997-08-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 1997. – 100 с. – (Національний стандарт України).
2. Великовский Д.С. Консистентные смазки / [Великовский Д.С., Поддубный В.П., Вайншток В.В., Готовкин Б.Д.]. – М. : Химия, 1966. – 264 с.
3. Ищук Ю.Л. Технология пластичных смазок /Ищук Ю.Л. – К. : Наукова думка, 1986. – 248 с.
4. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок / Ищук Ю.Л. – К. : Наукова думка, 1996. – 515 с.
5. Сеницын В.В. Подбор и применение пластичных смазок / Сеницын В.В. – М. : Химия, 1974. – 416 с.
6. Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам / Фукс И.Г. – М. : Химия, 1982. – 248 с.
7. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. Синтез свойства, применение, международные стандарты / Кламанн Д.; [под ред. Ю.С.Заславского.] – М.: Химия, 1988. – 487 с.
8. Polishuk A. T. A Brief History of Lubricating Greases / A. T. Polishuk . – Lima, Pennsylvania, 1998. – 992 p.
9. 2014 Grease Production Survey Report for calendar year 2013, 2012, 2011 and 2010 / NLGI Grease Technology Solutions, LLC // Missouri. – 2014. – P. 4.
10. Любінін Й. Сучасний стан та перспективи розробки, виробництва та застосування високотемпературних мастил / Й. Любінін, Л. Железний // IV науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній і нафтохімічній промисловості», 25-28 квітня 2012 р.: тези доп. – С.280.
11. Железний Л.В. Высокотемпературные пластичные смазки: состояние и перспективы производства в странах СНГ / Л.В. Железний, И.А. Любинин. // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2013. – №3. – С.21-30.

12. Coe Ch. Shouldn't Grease Upper Operating Temperature Claims Have a Technical Basis? / Ch. Coe // NLGISpokesman. – 2009. – V.72, No. 10. – P.20-28.

13. Подленных Л.В. Исследование структурообразования оксистеарата лития в процессе приготовления смазок: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 “Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів” / Л.В.Подленных. – М., 1982. – 24 с.

14. Ищук Ю.Л. Влияние состава дисперсной фазы на структуру и свойства олеогелей и пластичных смазок / Ю.Л. Ищук // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1983. – вып. 15. – С. 63-75.

15. Samman N. High temperature greases / N.Samman // NLGI Spokesman. – 2007. – V.70, No.11. – P.14-23.

16. Бакалейников М.Б. Свойства силикагелевых пластичных смазок на нефтяных маслах / М.Б. Бакалейников, В.В. Сеницын // Химия и технология топлив и масел. – 1967. – №3. – С. 50-52.

17. Minemoto M. Use of Urea Grease in High Temperature Industrial Service / M. Minemoto, H. Kinoshita // NLGI Spokesman. – 2007. – V.70, No. 11. – P.10-16.

18. Борисенко Л.И. Наноккомпозиты диоксидов кремния, титана и циркония – загустители пластичных смазок / [Борисенко Л.И., Мнищенко Г.Г., Железний Л.В., Борисенко Н.В.] // Поликомтриб-2009: Междунар. научно-техн.конф. – Гомель: ИММС НАНБ, 2009. : тезисы докл. – С.34-35.

19. Борисенко Л.И. Синтез наноккомпозитов диоксидов кремния, титана, церия и циркония и свойства смазок на их основе / [Борисенко Л.И., Мнищенко Г.Г., Железний Л.В., Борисенко Н.В.] // Поликомтриб-2011: Междунар. научно-техн.конф. – Гомель: ИММС НАНБ, 2011. : тезисы докл. – 49 с.

20. Пат. 99227 України, МПК С10М 125/02, С10М 125/10, С10М 125/26. Пластичне мастило / Борисенко Л.І., Мніщенко Г.Г., Борисенко М.Б., Картель М.Т., Железний Л.В., Любінін Й.А.: заявник і патентовласник Ін-т хімії поверхні води ім. О.О. Чуйка НАН України. – №а201107653; заявл. 17.06.2011;

опубл. 25.07.2012, Бюл. №14.

21. Пат. 74343 України, МПК С10М 113/00, С10М 125/30, С10М 133/00. Мاستило для вузлів тертя промислового обладнання / Поп Г.С., Железний Л.В., Богдачівська Л.Ю., Курбатова М.В.: заявник і патентовласник Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. – №201204178; заявл. 04.04.2012; опубл. 25.10.2012, Бюл. №20.

22. Пат. 101886017 Китай, МКИ С 10 М 169/00; С 10 N 30/10; С 10 N 50/10. Bentonite grease / Xinguo Chen, Hongbing Ji, Hui Zeng; China Nat Offshore Oil Corp; China Offshore Oil & Gas Dev & Utilization Company. – № 20101226368; заявл. 06.07.2010; опубл. 17.11. 2010. – 5 с.

23. Курбатова М.В. Влияние компонентного состава на свойства бентонитовых смазок / М.В. Курбатова, И.А. Любинин // Ж. «Трение и смазка в машинах и механизмах». – 2013. – № 3. – С. 18-22.

24. Уманская О.И Влияние физико-химических характеристик расширенного графита на свойства пластичных смазок / [О.И.Уманская, Р.Н.Абаджева, Ю.Л. Ищук и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 4. – С. 14-15.

25. А.с. 896060 СССР, С10М5/02. Загуститель нефтяных масел / В.А.Филатова. И.Л.Марьясин, А.Н.Антонов и др. (СССР). – № 2916323/23-04 ; заявл. 24.03.80; опубл. 07.01.82, Бюл. № 12.

26. Борисенко Л.И. Рецептурно-технологические факторы и свойства смазок на производных мочевины: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 “Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів” / Л.И. Борисенко. – Львов, 1991. – 24с.

27. Данилов А.М. Уреатные пластичные смазки / А.М. Данилов, А.В. Сергеева // ЦНИИТЭнефтехим. – Темат. сб., 1982. – 40с.

28. Пат. 78167 України, МПК С10М 169/00, С10М 169/04, С10М 169/06. Мاستило для шарнірів однакових кутових швидкостей автомобілів / Железний Л.В., Бутовець В.В., Борисенко Л.І., Міщук О.О., Венгер І.О., Мележик О.А., Нікулічев Ю.Г.: заявник і патентовласник Державне підприємство Український

наук.-досл. ін-т нафтопереробної промисловості «МАСМА». – №а200512855; заявл. 30.12.2005; опубл. 15.02.2007, Бюл. №2.

29. Wei Y. A Study on Structure and Mechanism of Diurea Grease / Y. Wei, Y. Lidan, Zh. Shanwei // NLGI Spokesman. – 2003. – V.67, No. 4. – P.14-19.

30. Борисенко Л.И. Свойства полимочевинных смазок на синтетической основе / Л.И. Борисенко, Ю.Л. Ищук // ХТТМ – 2004. – №6. – С. 45-46.

31. Железний Л.В. Високотемпературне мастило для шарнірів однакових кутових швидкостей автомобілів / [Л.В. Железний, Й.А. Любінін, І.О. Венгер, О.О. Міщук, А.П. Павловський] // Автомобильный транспорт. – 2008. – №3. – С.19-21.

32. Уманская О.И. Фторированный углерод – загуститель высокотемпературных пластичных смазок / О.И. Уманская, Р.Н. Абаджева, А.А. Янив // Нефтеперераб. и нефтехимия. – 1985. – Вып. 29. – С. 56-59.

33. Бакалейников М.Б. Фторуглерод как компонент высокотемпературных пластичных смазок / [М.Б.Бакалейников, И.В.Колесникова, Р.И.Кобзова и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 2. – С. 37-38.

34. Кобзова Р.И. Противоизносные и противозадирные свойства смазок на основе политетрафторэтилена / Р.И. Кобзова, Е.И. Выбойченко, В.А. Михеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1978. – № 2. – С. 16-17.

35. American Seal and Production. QMI products. Каталог продукції [Електронний ресурс] / Режим доступу до журн. <http://www.usseal.com/qmihome.htm>, вільний. – Назва з титул. екрану.

36. Sharma S.K. Higt Temperature Lubricants. Oils and Greases / S.K. Sharma, P. Vasudevan, U.S. Teweri // Tribology International. – 1983. – V.16, No.4. – P.213-230.

37. Ischuk Y.L. Composition of Lithium Complex Soap and its Role in the Formation of Grease Properties / Y.L. Ischuk, V.B. Bulgak, A.D. Stakhursky //NLGI Spokesman. – 1995. – V.59, No.1. – P.21-24.

38. Пат. 66178 Україна, МПК С10М169/04. Мастило для вузлів тертя промислового обладнання та транспортних засобів / Железний Л.В., Бутовець

В.В., Ленд'єл Й.В., Кравченко О.Р., Василькевич І.М.: заявник і патентовласник Державне підприємство Український наук.-досл. ін-т нафтопереробної промисловості «МАСМА». – №а20030087526; заявл. 11.08.2003; опубл.15.04.2004, Бюл.№4.

39. Пат. 67152 Україна, МПК С10М169/04. Мастило для пускових пристроїв автотракторної техніки / Железний Л.В., Іщук Ю.Л., Бутовець В.В., Кравченко О.Р., Шамкіна С.С. : заявник і патентовласник Державне підприємство Український наук.-досл. ін-т нафтопереробної промисловості «МАСМА». – №а20030077189; заявл. 30.07.2003; опубл. 15.06.2004, Бюл.№6.

40. Пат. 77133 Україна, МПК С10М169/06, С10М117/00, С10М143/00, С10М135/00, С10М129/10, С10М137/00. Мастило для вузлів тертя механізмів літальних апаратів / Іщук Ю.Л., Стахурський О.Д., Железний Л.В., Бутовець В.В., Кравченко О.Р., Ленд'єл Й.В., Македонський О.О., Булгак В.Б., Венгер І.О. : заявник і патентовласник Державне підприємство Український наук.-досл. ін-т нафтопереробної промисловості «МАСМА». – №а200507013; заявл. 15.07.2005; опубл. 16.10.2006, Бюл.№10.

41. Okaniwa T. Effects of Various Factors on Properties of Lithium Complex Greases / T. Okaniwa, H. Kimura // NLGI Spokesman. – 1997. – V.61, No.3. – P.18-24.

42. Железний Л. Мастило ЗУМ для буксових вузлів залізничного транспорту / [Л.Железний, Й.Любінін, О.Губарев, В.Танасевич та ін.] // Мастильні матеріали: 9 Міжнар наук.-техн. конф., 4-8 вересня 2006 р. : тези докл. – С.114.

43. Железний Л.В. Авиационная смазка для узлов трения, работающих в экстремальных условиях / [Л.В. Железний, И.А.Любинин, Н.А.Мартынюк, А.А.Мележик] // Техника машиностроения. – 2007. – №4. – С.5-8.

44. Наконечная М.Б. Многоцелевые комплексные кальциевые смазки серии Униол / [М.Б. Наконечная, М.И. Смертенко, П.Е. Недбайлюк, Н.С. Гошко] // Пластичные смазки: материалы научно-техн. конф. – Киев.: Наук. думка. – 1971. – С.102-104.

45. Шибряев С.Б. Комплексные кальциевые смазки для бурового оборудования/ [С.Б. Шибряев, Ч.В. Ибезиак, В.Л. Немец, И.М. Сайдахметов] // ХТТМ. – 2008. – №3. – С.34-36.

46. Крентковская О.Я. Комплексные кальциевые смазки на мылах 12-оксистеариновой кислоты / О.Я. Крентковская, Ю.Л. Ищук, В.В. Сеницын // сб. Пластичные смазки. – К.: Наукова думка, 1971. – С. 23-26.

47. Вайншток В.В. Пути повышения стабильности алюминиевых комплексных смазок / В.В. Вайншток, И.Ю. Левенто, Р.А. Левенто // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1989. – №9. – С.12-16.

48. Максимилиан А.П. Влияние рецептурно-технологических факторов на процесс образования комплексного алюминиевого мыла при получении комплексных алюминиевых смазок / [А.П. Максимилиан, Ю.Л. Ищук, Н.К. Маньковская, В.И. Лозовая] // ХТТМ. – 1985. – №9. – С.24-26.

49. Кобилянський Є.В. Синтез і властивості надлужних сульфонатної, алкілсаліцилатної і фенолятної систем та комплексні мастила на їхній основі: дис. доктора хім. наук: 02.00.13 / Кобилянський Євгеній Васильович. – К., 2011. – 327 с.

50. Пат. 4597880 США, МКИ C10M 105/22. One-Step Process for Preparation of Overbased Calcium Sulfonate Greases and Thickened Compositions / T.I.Eliades; Witco Corporation (New York, NY). – № 738242; заявл. 28.05.85, опубл. 01.07.86, НКИ 508/401. – 12 с.

51. Muir R.J. High Performance Calcium Sulfonate Complex Lubricating Greases / R.J. Muir // NLGI Spokesman. – 1988. – V.52, No. 4. – P. 140-146.

52. Комплексне надлужне алкілсаліцилатне мастило / [Т.В. Гуменецький, Є.В. Кобилянський, Г.Г. Кравчук, О.О. Папейкін, Ю.Л. Ищук] // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 289-294.

53. Кобилянський Є. Комплексні надлужні фенолятні мастила / Є.Кобилянський // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 117-121.

54. Focke R.H. Multi-Purpose Greases A New Dimension / R.H. Focke //

NLGI Spokesman. – 1994. – V.57, No. 10. – P. 14-20.

55. Железный Л.В. Влияние дисперсной фазы на смазочную способность высокотемпературных смазок / [Л.В.Железный, Е.В. Кобылянский А.А. Мележик, Н.А.Мартынюк] // Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007: материалы межд.научно-практ.конф. – Уфа, 2007. – С. 125-126.

56. Hudson L.K. Nanotechnology in Action: Overbased Nanodetergents as Lubricant Oil Additives // L.K.Hudson, J.Eastoe, P.J.Dowding // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 123-126. – P. 425-431.

57. Bearchell C.A. Overbased detergent particles: Experimental and molecular modelling studies / [C.A. Bearchell, D.M. Heyes, D.J. Moreton, S.E. Taylor] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V. 3, No. 1. – P. 4774-4783.

58. Peri J.B. An Electron Microscope Study of Certain Dispersions of Detergents in Oil / J.B. Peri // Am. Chem. Soc. Meeting. Division of Colloid Chemistry. – 1953. – No. 8. – P. 72-77.

59. Шинода К. Коллоидные поверхностно-активные вещества / [К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамуси, Т. Исемура]; [пер. с англ. под ред. А.Б.Таубмана, З.Н.Маркиной]. – М. : Мир, 1966. – 320 с.

60. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов – М. : Химия, 1982. – 400 с.

61. Dawson C. Production of the High-Basic Detergent Additives for Engine Oils / C. Dawson, A. Rarner, L. Roberts // Am. Chem. Soc. Div. Petrol. – 1959. – No. 3. – P. 45-50.

62. Мишунина И.И. Электронно-микроскопические исследования высокощелочных сульфонатов с различными катионами / [И.И. Мишунина, Л.В. Романютина, Р.В. Фиалковский, Н.П. Мысак] // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 7. – С. 33-34.

63. Марченко А.М. Определение размера коллоидных частиц высокощелочных сульфонатных присадок к маслам методом электронной микроскопии / А.М. Марченко, О.Л. Главати, С.М. Курило // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1986. – Вып. 30. – С. 30-32.

64. Marcovic I. Small-Angle Neutron Scattering Studies on Non-Aqueous Dispersions of Calcium Carbonate. P.2. Determination of the Factor for Concentric Spheres / I. Marcovic, R.H. Ottewill // Colloid and Polym. Sci. – 1986. – V. 264, No. 1 – P. 177-181.

65. Marcovic I. Small-Angle Neutron Scattering Studies on Non-Aqueous Dispersions of Calcium Carbonate. P.3. Concentrated Dispersions / I. Marcovic, R.H. Ottewill // Colloid and Polym. Sci. – 1986. – V. 264, No. 5. – P. 454-462.

66. Белов П.С. Коллоидное строение и эффективность комплексных салицилато-сульфонатных кальциевых присадок / [П.С. Белов, К.Д. Коренев, А.А. Засавицкая, И.М. Зерзева] // Синтез, технология и применение присадок к смазочным маслам : научн.-техн. конф., сент. 1992 г., Дрогобыч : тезисы докл. – М., 1992. – С.22-26.

67. Vačovský M. Studium struktury ropných Ca-sulfonátových prísad do motorových olejov / [M. Vačovský, A. Strauchová, J. Antalík, K. Miglierini et al.] // Ropa a uhlie. – 1986. – R. 28, No. 1. – S. 51 -60.

68. Романютина Л.В. Исследование структуры коллоидных дисперсий сульфонатных присадок с различным уровнем щелочности / [Л.В. Романютина, И.И. Мишунина, А.С. Журба и др.] // Коллоид. журн. – 1987. – Т. 49, № 1. – С. 188-192.

69. Романютина Л.В. Исследование свойств высокощелочных сульфонатов кальция / Л.В. Романютина, И.И. Мишунина // Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром. – 1986. – № 205. – С. 55-62.

70. Brooks V.W. Manufacture of Calcium Carbonate Dispersions in Lubrication Oil / V.W. Brooks, R.V. Sbilimkan // Colloid and Polym. Sci. – 1979. – V. 257, No. 9. – P. 981-983.

71. Романютина Л.В. Электронно-микроскопические исследования высокощелочных сульфонатных присадок / [Л.В. Романютина, И.И. Мишунина, А.С. Журба и Н.П. Мысак] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – Вып. 23. – С. 11-12.

73. Glavaty O.L. New Ideas About the Mechanism of Action of Detergent-

Dispersant (DD) Oil Additives / [O.L. Glavaty, A.J. Marchenko, G.G. Kravchook, E.V. Glavaty] // *Acta chimica Hungarica*. – 1984. – V. 116, No. 4. – P. 367-375.

74. Курило С.М. Роль структуры коллоидного карбоната в щелочных детергентно-диспергирующих присадках к маслам / С.М. Курило, О.Л. Главати // Синтез, технология и применение присадок к смазочным маслам : научн.-техн. конф., сент. 1992 г., Дрогобыч : тезисы докл. – М., 1992. – С.35-37.

75. Курило С.М. Структура и свойства среднещелочных полусинтетических и синтетических сульфонатных присадок / С.М. Курило, А.Н.Агаев // Синтез, технология и применение присадок к смазочным маслам : научн.-техн. конф., сент. 1992 г., Дрогобыч : тезисы докл. – М., 1992. – С.22-26.

76. Главати О.Л. Физико-химические основы получения присадок к маслам типа коллоидных дисперсий / О.Л. Главати, А.И. Марченко, Г.Г. Кравчук // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1983. – Вып. 25. – С. 16-22.

77. Боренко Л.В. Коллоидное строение и эффективность моюще-диспергирующих присадок к маслам / [Боренко Л.В., Лашхи В.Л., Фукс И.Г. и др.] // *Химия и технология топлив и масел*. – 1986. – № 1. – С. 44-46.

78. Лашхи В.Л. Коллоидно-химические аспекты действия присадок к моторным маслам / В.Л. Лашхи, И.Г. Фукс, Л.В. Боренко; под ред. И.В.Петрянова-Соколова // *Усп. коллоид. химии* – Ташкент: Фан, 1987. – С. 289-301.

79. Marcovic I. Small-Angle Neutron Scattering Studies on Non-Aqueous Dispersions of Calcium Carbonate. P.I. The Guinier Approach / [I. Marcovic, R.H. Ottewill, D.J. Cebula, I. Field et al.] // *Colloid and Polym. Sci.* – 1984. – V. 262, No. 8. – P. 648-656.

80. Cunningham I.D. Synthesis and characterization of calixarene-stabilised calcium carbonate overbased detergents / [I.D. Cunningham, J-P. Courtois, T.N. Danks, D.M. Heyes, D.J. Moreton, S.E. Taylor] // *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*. – 2003. – V. 229. – P. 137-147.

81. Bearchell C. A. Experimental and molecular modelling studies of

overbased particles / [C. A. Bearchell, T. N. Danks, D. M. Heyes, D. J. Moreton, S. E. Taylor] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 5197-5207.

82. Griffiths J.A. Atomistic simulation of overbased detergent inverse micelles / J.A. Griffiths, D.M. Heyes // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 2418-2424.

83. Tobias D. J. Molecular dynamics simulations of a calcium carbonate/calcium sulfonate reversed micelle in solution / D.J. Tobias, M.L. Klein // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, No. 16. – P. 6637–6648.

84. Кравчук Г.Г. Синтез и механизм действия алкилсалицилатных присадок: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 02.00.13 “Нафтохімія і вуглехімія” / Г.Г. Кравчук – К., 1988. – 18 с.

85. Bearchell C.A. Molecular modelling studies of calcium carbonate and its nanoparticles / C.A. Bearchell, D.M. Heyes // *Mol. Simul.* – 2002. – Vol. 28. – P. 517-538.

86. Cizaire L. Chemical analysis of overbased calcium sulfonate detergents by coupling XPS, ToF-SIMS, XANES, and EFTEM / [L. Cizaire, J-M. Martin, Th. Le Mognet, E. Gresser] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2004. – V. 238, No.1-3. – P. 151–158.

87. Bandyopadhyaya R. Modeling of CaCO₃ nanoparticle formation during overbasing of lubricating oil additives / R. Bandyopadhyaya, R. Kumar, K.S. Gandhi // *Langmuir.* – 2001. – V. 17. – P. 1015-1029.

88. Roman J-P. Formation and structure of carbonate particles in reverse microemulsions / [J-P. Roman, P. Hoornaert, D. Faure, C. Biver, F. Jacquet, J-M. Martin] // *J Colloid Interface Sci.* – 1991. – V. 144, No. 2. – P. 324–339.

89. Abou El Naga H.H. Synthesis of basic and overbasic sulfonate detergent additives / [H.H. Abou El Naga, W.M. Abd El-Azim, S.A Bendary, N.G. Awad] // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 1993. – V. 32, No. 12. – P. 3170–3173.

90. Кобилянський Є.В. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів / Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтшулер // *Катализ и нефтехимия.* – 2005. – №13. – С. 1-8.

91. Кобилянський Є.В. Мікрореактори і нанореактори в хімічній технології / Є.В.Кобилянський, Ю.Л.Іщук, М.А.Альтшулер // VI міжнар. наук.-техн. конф. “АВІА-2004”: Доп. – Київ, 2004. – Т. 4. – С. 41.3 – 41.6.

92. Кобилянський Є. Наночастинки і нанотехнології в мастильних матеріалах / Є. Кобилянський, М. Альтшулер // III міжнар. наук.-техн. конф. “Поступ в нафтопереробній і нафтохімічній промисловості”: Тези доп. – Львів, 2004. – С.92-94.

93. Главати О.Л. Физико-химические основы получения присадок к маслам типа коллоидных дисперсий / О.Л. Главати, А.И. Марченко, Г.Г. Кравчук // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – Вып. 25. – С.16-22.

94. Главати О.Л. Строение мицелл высокощелочных салицилатных присадок к маслам / [Главати О.Л., Курило С.М., Кравчук Г.Г. и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 5. – С. 37-38.

95. Главати О.Л. Оценка эффективной вязкости и сольватации коллоидных дисперсий CaCO_3 , липофилизированных анионными ПАВ / [О.Л. Главати, С.М. Курило, Г.Г. Кравчук, С.Ю. Ладченко] // Коллоид. журнал. – 1989. – Т.51, № 2. – С.365-367.

96. Пат. 3242079 США, МКИ С10М159/20, С10М159/24. Basic Metal-Containing Thickened Oil Compositions / R.L.McMillen; The Lubrizol Corporation. – № 185521; заявл. 06.04.62; опубл. 22.03.66, НКИ 252-33. – 7 с.

97. Пат. 3372115 США, МПК С10М159/20, С10М159/24. Basic Metal-Containing Thickened Oil Composition / R.L. McMillen; The Lubrizol Corporation. – № 535693; заявл. 21.03.66; опубл. 05.03.68, НКИ 252-33. – 6 с.

98. Louisfert J. Differentiation of Calcium Carbonates by Infrared Absorption Spectra / J.Louisfert, T. Pobeguine. – Comptes Rendus Chimie. – 1952. – V. 253. – P. 287-289.

99. Sawada K. The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates / K. Sawada // Pure and Applied Chemistry. – 1997. – V.69, No.5. – P.921-928.

100. Shropshire J.A. Crystal Structure Effects in the Adsorption of Calcium Sulfonate on CaCO_3 / J.A. Shropshire // J. Colloid. Interf. Sci. – 1967. – V. 25, No. 31. – P. 389-391.

101. Пат. 4261840 США, МКИ С10М 003/34. Grease Composition and Preparation Thereof / J.T.Gragson; Phillips Petroleum Company. – № 030965; заявл. 17.04.79; опубл. 14.04.81; НКИ 508/401; 508/397. – 6 с.

102. Пат. 3730895 США, МКИ С 10 М 5/22. Corrosion Inhibiting Compositions / М.К.Наммонд; The Atlantic Richfield Company. – № 82800; заявл. 21.10.70; опубл. 01.05.73; НКИ 252-18. – 6 с.

103. Пат. 1547376 Великобритания, МКИ С 10 М 5/22. С 10 М 7/38. Lubricants and Process for Producing Lubricating Greases / Brunello Huiti; Snam Progetti. – № 19760010111; заявл. 12.03.76; опубл. 13.06.79; ЕКИ С 10 М 5/ 00, С 10 М 159/ 24. – 5 с.

104. Tai C.Y. Polymorphism of CaCO_3 precipitated in a constant-composition environment / C.Y.Tai, F.B.Chen // AIChE Journal. – 1998. – V. 44, № 8. – P. 1790-1798.

105. Пат. 4824584 США, МКИ С10М 105/12. One-Step Process for Preparation of Thixotropic Overbased Calcium Sulfonate Complex Thickened Composition / R.J.Muir, K.L.Mulrooney; Witco Corporation. – № 108629; заявл. 15.10.87; опубл. 25.04.89; НКИ 508/401. – 9 с.

106. А.с. 1171423 СССР, МКИ С 01 F 11/18. Способ получения золя карбоната кальция / О.Л.Главати, Г.Г.Кравчук, В.Т.Скляр (СССР). – № 3533029/23-26; заявл. 04.01.1983; опубл. 07.08.1985, Бюл. № 29.

107. Пат. 4560489 США, МКИ С10М 001/40. High Performance Calcium Borate Modified Overbased Calcium Sulfonate Complex Greases / R.J.Muir, W.Blokhuis; Witco Chemical Corporation. – № 531841; заявл. 14.09.83; опубл. 24.12.85, НКИ 508/158. – 21 с.

108. Muir R. High Performance Sulfonate Thickened Lubricating Grease / R. Muir // San Antonio: NPRA Preprint. – 1987. – Annual Meeting. – P.1.

109. Mackwood W. Calcium Sulfonate Complex Grease. The Next

Generation Food Machinery Grease / W. Mackwood, R. Muir, W. Dunn // NLGI Spokesman. – 2003. – V. 67, No. 2. – P. 17-22.

110. Кобылянский Е.В. Исследование профатеритного и прокальцитного механизмов карбонатации при получении сверхщелочных смазок / Е.В. Кобылянский, В.А. Волошинец, А.Е. Кобылянский // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 2. – С. 29-32.

111. Курило С.М. Механізм структуроутворення в надлужних пластичних мастилах / [С.М.Курило, О.Л.Главаті, Г.Г.Кравчук, Є.В.Кобилянський, Л.М.Дугіна, Й.В.Ленд'єл] // Доповіді АН УРСР. – 1991. – № 6. – С. 130-133.

112. Кобылянский Е.В. Строение сверхщелочных сульфонатных смазок / [Е.В.Кобылянский, Г.Г.Кравчук, О.А.Македонский, Ю.Л.Ищук] // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – №2. – С. 34-37.

113. Кобилянський Є.В. Електронно-мікроскопічні дослідження тиксотропних систем на базі комплексного надлужного сульфонату кальцію / [Є.В.Кобилянський, Ю.Л.Ищук, Л.М.Дугіна, О.О. Македонський, Т.В.Родіонова] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2001. – № 4. – С. 105-107.

114. Makedonsky Oleg. Structure and Physico-Chemical Properties of Overbased Calcium Sulfonate Complex Greases / Oleg Makedonsky, Evgen Kobulyansky, Yury Ishchuk // Eurogrease. – 2003. – No. 4. – P. 5-23.

115. Поп Г.С. Новітні уявлення щодо перебігу процесу карбонатації в мікроемульсії / Г.С. Поп // Катализ и нефтехимия. – 2012. – №20. – С. 35-37.

116. Поп Г.С. Необычная структура мицелл оксиэтилированного диизонилфенола / [Г.С. Поп, Н.И. Лебовка, В.В. Манк, Л.В. Немировская, С.М. Курило, Н.И. Мищенко] // Коллоид. журнал. – 1993. – Т.55, №6. – С.96-102.

117. Поп Г.С. Исследование структуры мицелл и межмицеллярного взаимодействия в водных растворах оксиэтилированного диизонилфенола методом малоуглового рассеяния нейтронов / [Г.С. Поп, В.М. Гарамус, Н.И. Мищенко, Ю.М. Останевич] // Коллоид. журнал. – 1994. – Т.56, №3. – С.416-421.

118. Pop G.S. Inner structure of oxyethylated diisononylphenol in water / G.S. Pop, N.I. Mischenko, S.M. Kurilo // *Journale de Physique IV* – 1993 (dec.). – V. 3. – P. 129-132.

119. Главати О.Л. Фізико-хімія диспергуючих присадок к маслам / О.Л. Главати – К. : Наукова думка, 1989. – 184 с.

120. Kobylyansky E. Nanotechnologies in Lubricating Materials – Ideas and Prospects / E.Kobylyansky, Yu.Ishchuk, M.Altshuler, O.Makedonsky // *Eurogrease*. – 2004. – No.4. – P. 5-13.

121. Meyer H.W. Freeze-fracture studies on lipids and membranes / H.W. Meyer, W. Richter // *Micron*. – 2001. – V. 32, No. 6. – P. 615-644.

122. Kumar A. Overbased Calcium Sulfonate Greases For Extreme Environment / A. Kumar, St. Humphreys, B. Mallory // *Greasetech India*. – 2012. – V. XIV, No 3. – P. 5–12.

123. Iwasaki M. The Case Studies of Industrial of Calcium Sulfoante Complex Grease in Japan / M. Iwasaki, Y. Kimura, H. Youda // *NLGI Spokesman*. – 2009. – V.73, No.4. – P. 22-27.

124. Zhang R. Development and characterisation of higt performanse overbased calcium oleate complex grease / R.Zhang // *Eurogrease*. – 2009, No.4. – P. 15-24.

125. Пат. 59891 Україна, 7С10М 121/04, С10М 123/06. Мастило і спосіб його одержання / Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Лопатюк В.В., Дугіна Л.М., Желєзний Л.В., Кравчук Г.Г., Ленд'єл Й.В.: заявник та патентовласник ДП Український наук.-досл. ін-т нафтопереробн. пром-ті «МАСМА». – № 20021210752; заявл. 28.12. 02; опубл. 15.03.05, Бюл. № 3

126. Пат. № 82620 Україна, МПК С10 М169/00, С10 М155/00. Мастило для вузлів тертя промислового обладнання і транспортних засобів / [О.О.Папейкин, Л.В.Желєзний, Є.В.Кобилянський, Ю.Л.Іщук, М.А.Мартинюк]; заявник и патентовласник ДП Український наук.-дослід. ін-т нафтоперероб. пром-ті “МАСМА”. – № а 200700727; заявл. 24.01.07; опубл. 25.04.08, Бюл. № 8.

127. Папейкин А.А. Алкилсалицилатная смазка / А.А.Папейкин, Л.В.Железный, Е.В.Кобылянский // Междунар. науч.-практ. конф. “Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007”: Тез. докл. – Уфа, 2007. – С.140-142.

128. Кобылянский Є.В. Дослідження структури мастил методами електронної мікроскопії / [Є.В.Кобылянский, О.О.Папейкін, А.В.Івахнік, Ж.В.Колбасіна, Т.В.Родіонова, О.В.Полякова] // Нафтова і газова промисловість. – 2009. – № 3. – С. 49-51.

129. Папейкин О.О. Рентгеноструктурний аналіз комплексних надлужних алкілсалицилатних мастил / О.О.Папейкін, Є.В.Кобылянский, В.І.Штомпель // IV міжнар. наук.-техн. конф. “Поступ в нафтопереробній і нафтохімічній промисловості”: тези доп. – Львів, 2007– С.143-144.

130. Папейкин О.О. Дослідження будови комплексних надлужних алкілсалицилатних мастил / [О.О.Папейкин, Є.В.Кобылянский, Т.В.Родіонова, О.В.Полякова] // II міжнар. наук.-техн. конф. “Проблеми хімотології”: тези доп. – Київ, 2008. – С. 200-202.

131. Macwood W. Calcium Sulfonate Grease One Decade Later // W. Macwood, R. Muir // NLGI Spokesman. – 1999. – V. 63, No. 5. – P. 24-37.

132. Schlobohm Sr. J. Steel Mill Greases: Evaluation and Analysis / Sr. J. Schlobohm, H. Faci, B. Cisler // NLGI Spokesman. – 2005. – V. 69, No. 8. – P. 8-13.

133. Kimura Y. Study of Synthetic Oil Based Calcium Sulfonate Complex Greases / [Y. Kimura, K. Takemura, J. Araki, H. Kojima] // NLGI Spokesman. – 2006. – V. 70, No. 9. – P. 20-26.

134. Папейкін О.О. Структура, властивості та технологія одержання алкілсалицилатних мастил: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 “Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів” / О.О. Папейкін – Львів, 2011. – 21 с.

135. Zhelezny Leonid. Influence of the Nature of a Dispersed Phase on Antiwear Properties of High Temperature Greases / Leonid Zhelezny, Yevgen

Kobylyansky, Oleg Mishchuk // Chemistry and Chemical Technology. – 2007. – V.1, No.2. – P.97-101.

136. Kumar A. Choosing a Multi-Purpose Grease: Lithium Complex or Calcium Sulfonate? / A. Kumar, Royal Manufacturing // Machinery Lubrication. – 2014. – No 2. – P. 34–35.

137. Kobylyansky E.V. Lubricating Properties of Thixotropic Systems Based on Overbased Calcium Sulphonate / E.V.Kobylyansky, O.A.Mishchuk, Yu.L. Ishchuk // Lubrication Science. – 2004. – V.16, No.3. – P. 293-302.

138. Kobylyansky E.V. Resisting Oxidation / E.V.Кobylyansky, L.V.Zhelyezny, Yu.L.Ishchuk // Lubes'n'Greases. – 2005. – V.11, No.9. – P.14-18.

139. Кобилянський Є.В. Антиокисні властивості надлужних мастил / [Є.В.Кобилянський, Л.В.Железний, Ю.Л.Іщук, О.О.Папейкін] // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 1. – С. 101-104.

140. Papeykin O.O. Resisting Corrosion / [O.O.Papeykin, E.V.Kobylyansky, L.V.Zhelyezny, O.R.Kravchenko, Yu.L.Ishchuk] // Lubes'n'Greases. – 2006. – V.12, No.11. –P. 44-50.

141. Кобилянський Є.В. Трибологічні властивості сульфонатних мастил / Є.В.Кобилянський, О.О.Македонський // Нафтова і газова промисловість/ – 2007. – № 5. – С. 56-59.

142. Железный Л.В. Противоизносные свойства высокотемпературных смазок / [Л.В.Железный, А.В.Богайчук, Е.В.Кобылянский, О.А.Мищук] // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 6. – С. 28-31.

143. Kobylyansky E. The Overbased Lubricating Grease: Regularities and Peculiarities of Properties / E.Kobylyansky, O.Mishchuk, Yu.Ishchuk // Chemistry and Chemical Technology. – 2011. – V.5, No.2. – P.231-239.

144. Железный Л.В. Метод оценки антиокислительной стабильности смазок / [Л.В. Железний, В.В. Бутовец, Ю.Г. Никуличев, И.В. Лендьял, Ю.Л. Ищук] // Мир нефтепродуктов. – 2006. – № 6. – С. 28-30.

145. Кобылянский Е.В. Защитные свойства комплексных сверхщелочных фенолятных смазок / Е.В.Кобылянский, Ю.Л.Ищук // Материалы, технологии, инструменты. – 2007. – Т.12. – С.31-35.

146. Ischuk Yu.L. A Quantitative Rapid Method to Evaluate Protective Properties of Greases Under Dynamic Conditions / Yu.L. Ischuk, A.R. Kravchenko // NLGI Spokesman. – 1992. – V.56, No. 9. – P. 12-358 – 16-362.

147. Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект: [монография] / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, И.А. Любинин. – К.: Атика-Н, 2012. – 292 с.

148. “Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності” : ДСТУ 4247:2003. – [Чинний від 29.10.03]. – К. : Держспоживстандарт України, 2003. – 14 с. – (Національний стандарт України).

149. Kumar A. What You Should Know About Environmentally Friendly Lubricants / Kumar A., Royal Manufacturing // Machinery Lubrication. – 2012. – No 12. – P. 14–15.

150. Pickle J. The Advantages and Disadvantages of Biodegradable Lubricants / J.Pickle, Noria Corporation // Machinery Lubrication. – 2012. – No 2. – P. 28-29.

151. Mobarak H.M.The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications / [H.M. Mobarak., E. Niza Mohamad, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, K.A.H. Al Mahmud, M. Habibullah, A.M. Ashraful] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 33. – P. 34-43.

152. Sukirno. Anti-wear properties of bio-grease from modified palm oil and calcium soap thickener / [Sukirno, Ludi, Rizqon, Bismo, Nasikin] // Agric Eng Int: CIGR Journal. – 2010. – Vol. 12, No 2. – P. 64-69.

153. Nehls E. Additive Systems for Biodegradable Greases / E. Nehls, T. Habereeder // Eurogrease. – 2009. – No 2. – P. 11-18.

154. Kumar A. How Friendly Are Bio-Based Greases with Other Greases? / A. Kumar, B. Mallory // NLGI Spokesman. – 2013. – Vol. 77, No 2. – P. 34-47.

155. Madius C. Bio-Greases / What everyone wants but nobody buys / C. Madius // Lube Magazine. – 2014. – No 120. – P. 17-18.

156. Eastwood J. EC Dangerous Preparations Directive – Application to Grease and Ingredients / J. Eastwood, H. Ridderikhoff, M. Williams // Eurogrease. – July/August 2002. – No 4. – P. 15-21.

157. McGuire N. K. Bio-Based Greases: Back to the Future / N. K. McGuire, K. Nancy // Tribology and Lubrication Technology. – May 2014. – P. 36-47.

158. Commission Decision of 24 June 2011 on establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel to lubricants (2011/381/EU) // Official Journal of the European Union. – 2011. – 29/06/2011. – P. L169/28-L169/39.

159. Green Public Procurement and the European Ecolabel. [Електронний ресурс] / European Commission, DG Environment-G2, B-1049, Bruxelles // Режим доступу до журн. http://ec.europa.eu/environment/ecolable/product/green_supplier_en.htm, вільний. – Назва з титул. екрану.

160. www.eco-label.com

161. Поп Г.С. Мастильні матеріали з рослинних олій / Г.С. Поп // Хімічна промисловість України. – 2006. – №5. – С. 22-29.

162. Поп Г.С. Стан, перспективи виробництва та застосування палив і мастильних матеріалів із рослинних олій / Г.С. Поп // Зб. "Катализ и нефтехимия". – К., 2003. – №12. – С.21-26.

163. Сіренко Г. О. Дослідження рослинних олій у якості мастильних матеріалів / Г. О. Сіренко, О. Л. Сав'як // Полімерний журнал НАН України. – 2006. – № 28(1). – С. 69-78

164. Reddy J.E. Overbased Calcium Carboxylates as Grease Precursors / [J.E.Reddy, A.L.DeVera, M.E.Hopkins, J.I.Ford] // NLGI Spokesman. – 2006. – Vol.70, №.8. – P. 8-17.

165. Пат. 0092404 США, МКИ C10M 129/26. Overbased metal carboxylate complex grease and process for making / R.Zhang, J.I.Ford, M.E.Hopkins; OMGAMERICAS, INC., Westlake. – № 12/995680; заявл. 22.04.2009; опубл. 28.12.2010, НКІ 508/460. – 9 с.

166. Нефтепродукты. Методы испытаний : Ч. 1, 2. Масла, смазки, присадки: Ч. 3, 4. – М.: Стандарты. – 1987.

167. Смазки: Ч. 1,2. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – ч. 1 – 240 с., ч. 2 – 272 с.

168. Термография. Методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та, 2005. – 19 с.

169. Дайер Дж. Приложения адсорбционной спектроскопии органических соединений / Дж. Дайер; пер. с англ. – М.: Химия, 1970. – 162 с.

170. Жданов Г.С. Основы рентгеновского структурного анализа / Г.С. Жданов – Москва-Ленинград : Гостехиздат, 1940. – 448 с.

171. Воюцкого С.С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. С.С. Воюцкого – М.: Химия, 1974. – 224 с.

172. Пат. WO 2006023054, МКИ С 07 G 99/00; С 07 G 99/00. Overbased Calcium Salicylate Greases / Olson W., Muir R., Mack-Wood W.; Chemtura Corp. [US]; Crompton Co/CIE. – № WO2005US22345; заявл. 22.06.05; опубл. 02.03.06. – 22 р.

173. Пат. 4368130 США, МКИ С 10 М 001/40. Process of Preparation Grease Composition / Gragson J.T. (США); Phillips Petroleum Company (США). – № 198518; заявл. 20.10.80; опубл. 11.01.83, НКИ 508/401; 508/397. – 6 с.

174. Пат. 3816310 США, МКИ С 10 М 5/24. Method for Preparing Highly Basic Grease and Rust Inhibitors / Hunt M.W. (США); The Continental Oil Company. - № 124592; заявл. 12.03.71; опубл. 11.06.74; НКИ 252/32,7. – 17 с.

175. Мельник Д.Т. Гомогенізація комплексних літійових мастил / Д.Т.Мельник, Л.В.Железний, О.Д.Стахурський // Мастильні матеріали: 8 Міжнар наук.-техн. конф., 4-8 вересня 2003 р.: тези докл. – С.140.

176. Железний Л.В. Новые высокотемпературные сверхщелочные смазки на жировом сырье / Л.В.Железний, Ю.В.Велигорская, А.А.Папейкин, И.А. Венгер // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2012», (Уфа, 22-25 мая 2012 г.) – С. 122-123.

177. Железний Л.В. Високотемпературні надлужні мастила на відновлюваній жировій сировині / Л.В. Железний, Ю.В. Велигорська, Л.В.

Сачук // Матеріали 4-ої міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології», (24-28 вересня 2012 р.). – Одеса: «Астропринт», 2012.-С. 119-120.

178. Велігорська Ю.В. Структура та властивості високотемпературних олеомастил / Ю.В. Велігорська, О.О. Папейкін, І.О. Венгер, Л.В. Железний // Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (Київ, 6-10 жовтня 2014 р.). – К.: НАУ, 2014 – С.133-134.

179. Велігорська Ю.В. Структура і властивості олеомастил на карбонових та дикарбонових кислотах / Ю.В.Велігорська, О.О.Папейкін, Л.В.Железний // Ж. «Вопросы химии и химической технологии». – Дніпропетровськ: № 3, 2014. – С. 102-106.

180. Пат. № 106326 Україна, МПК С10М113/00. Пластичне мастило / Железний Л.В., Велігорська Ю.В., Папейкін О.О., Венгер І.О.; заявник та патентовласник Железний Л.В., Велігорська Ю.В., Папейкін О.О., Венгер І.О. – № 201310521; заявл. 29.08.2013; опубл. 11.08.2014, Бюл. №15.

181. Пат. № 102055 Україна, МПК С10М113/10. Пластичне мастило / Железний Л.В., Велігорська Ю.В., Папейкін О.О., Венгер І.О.; заявник та патентовласник Железний Л.В., Велігорська Ю.В., Папейкін О.О., Венгер І.О. – № 201213300; заявл. 22.11.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. №10.

182. Железний Л.В. Олеосинтез, колоїдна структура і властивості надлужних тиксотропних пластичних систем / Л.В. Железний, Ю.В. Велігорська, О.О. Папейкін, І.О. Венгер // Український хімічний журнал. – 2014. – Т.80, №10. – С. 121-127.

183. Велігорська Ю.В. Будова структурного каркасу та трибологічні характеристики олеомастил / Ю.В.Велігорська, О.О.Папейкін, Л.В.Железний, М.В.Борисенко // Зб. «Наукові праці Донецького національного технічного університету». Серія: Хімія і хімічна технологія– Донецьк, Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет», випуск 1 (20), 2013. – С. 178-185.

184. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир. - 1978 - 656 с.

185. Общий каталог SKF. 2006.- 1129 с.

186. Велигорская Ю.В. Трибологические характеристики высокотемпературных сверхщелочных смазок на жировом сырье / Ю.В.Велигорская, О.А.Мищук, А.А.Папейкин, Л.В.Железный // Ж. «Трение и смазка в машинах и механизмах». – М.: ООО «Издательство Машиностроение», №4, 2013. – С. 17-20.

187. Железный Л.В. Трибологические характеристики высокотемпературных сверхщелочных смазок на жировом сырье) / Л.В.Железный, Ю.В.Велигорская, О.А.Мищук, А.А.Папейкин // Сб. докладов всероссийской научно-технической конференции с участием иностранных специалистов Проблемы машиноведения: трибология – машиностроению, (Москва, 29-31 октября 2012 г.). – М.: «ИМАШ РАН», 2012. – С. 20-22.

188. Железный Л.В. Вплив природи загусника на трибологічні характеристики надлужних мастил / Железный Л.В., Велигорська Ю.В. // Зб. тез доповідей VI науково-технічної конф. «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості», (Львів, 25-28 квітня 2011 р.). – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2012. – С. 173.

189. Vipper A.B. Tribological Performance and Mechanism of Action of Overbased Detergents / [A. B. Vipper, S. J. Cook, A. K. Karaulov, D. J. Moreton, et al.] // Lubrication Science. - 1997. - V. 9, No. 2. - P. 207-217.

190. Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Grease (Four-Ball Method): ASTM D 2596-97.- [It is entered V. 05.01].:ASTM D International. Petroleum Products Lubricants and Fossil Fuels 2003. - P.959-963.

191. Міщук О.О. Особливості структури сталевих поверхонь тертя в умовах нерівноважного механохімічного активування / О.О. Міщук, М.П.Цаплій / Проблеми тертя та зношування. Наук.-техн. зб.-К.:НАУ.-2011.- №56.-С.151-165.

192. Цаплій М.П. Дослідження кінетики мікроструктури перетворень контактної зони тертя під впливом мастильного матеріалу / М.П. Цаплій, О.П.Космач, Ю.В. Велігорська, О.О. Міщук // Вісник інженерної академії України. – К.: НАУ, № 3-4, 2012. – С. 150-154.

193. Железний Л.В. Определение механической стабильности высокотемпературных антифрикционных смазок / [Л.В. Железний, Н.А.Мартынюк, А.А. Папейкин, М.В. Курбатова, И.А.Любинин] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – №5. – С. 34-36.

194. Процишин В.Т. Дослідження впливу адгезійних характеристик високотемпературних мастил на їх захисні властивості / В.Т. Процишин, І.М. Картун, О.А. Мележик, Ю.В.Велігорська, Л.В.Железний // Ж. «Вопросы химии и химической технологии». – Дніпропетровськ: № 4, 2014. – С. 71-75.

195. www.stle.org

ДОДАТОК 1

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. директора
ДП „Укр НДІПІ „МАСМА”

[Signature]
“ 18 ” 2013 р.



МАСТИЛО OLEO GREASE

Технічні умови

ТУ У 19.2-00149943-568:2013

Літера О

(Уведено вперше)

*Дата надання чинності з 18.12.2013
Чинні до 18.12.2016*

ПОГОДЖЕНО

ТОВ «НВП Рімол»
Лист № 1105-01
від 05.11 2013 р.

РОЗРОБЛЕНО

Завідувач відділу мастил
ДП „Укр НДІПІ „МАСМА”
[Signature] Л.В. Железний
“ 25 ” 2013 р.

Завідувач лабораторії стандартизації
ДП „Укр НДІПІ „МАСМА”
[Signature] Н.О. Харченко
“ 25 ” 2013 р.

Старший науковий співробітник
ДП „Укр НДІПІ „МАСМА”
[Signature] Ю.В. Велігорська
“ 25 ” 2013 р.

Старший науковий співробітник
ДП „Укр НДІПІ „МАСМА”
[Signature] О.О. Папайкін
“ 25 ” 2013 р.

ДОДАТОК 2

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ТОВ «ІВІРІМОЛ»

НАУКОВО ВИРОБНИЧЕ
ПІДПРИЄМСТВО

19 грудня

Ідентифікаційний
код 38320673

Т.С. Рожков

2013р.



ТЕХНОЛОГІЧНА КАРТА

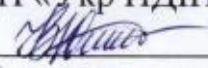
на дослідне виробництво мастила Oleogrease

згідно з ТУ У 19.2-00149943-568:2013

РОЗРОБНИК

Старший науковий співробітник

ДП «Укр НДІП «МАСМА»

 Ю.В. Велігорська

21 листопада 2013р.

ДОДАТОК 3



ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «Рімол»
Т.С. Рожков
23 грудня 2013р.

АКТ
упровадження дослідної партії мастила Oleogrease

Члени комісії у складі директора ТОВ «Рімол» Рожкова Т.С., начальника ОТК Хмілевського В.П., завідувача НДЦ мастильних матеріалів Железного Л.В., завідувача відділу мастил Папейкіна О.О., ст. наукового співробітника Велігорської Ю.В. склали цей акт про упровадження дослідної партії мастила Oleogrease.

У період з 19 по 22 грудня 2013 року на обладнанні ТОВ «НВП Рімол» за технічною картою виготовлено дослідну партію мастила Oleogrease у кількості 500 кг.

Мастило закладено у металеві барабани по 17,0 кг кожний. Якість відповідає вимогам ТУ У 19.2-00149943-568:2013.

Мастило надано для проведення експлуатаційних випробувань на ПАТ «Мар'янівський склозавод» для підшипників кочення коліс вагонеток дільниці відпуску склотари.

Від ДП УкрНДІНП «МАСМА»:

Завідувач НДЦ мастильних матеріалів

Л.В. Железний

Завідувач відділу мастил

О.О. Папейкін

Ст. науковий співробітник

Ю.В. Велігорська

Від ТОВ «Рімол»

Директор ТОВ «Рімол»

Т.С. Рожков

Начальник ОТК ТОВ «Рімол»

В.П. Хмілевський

ДОДАТОК 4

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

Заступник директора
ПАТ «Мар'янівський склозавод»



С.С. Холодніцький

ПРОТОКОЛ

Експлуатаційних випробувань мастила OLEOGREASE
ТУ У 19.2-00149943-568:2013 в обладнанні ПАТ «Мар'янівський склозавод»

смт. Мар'янівка

19 серпня 2014 р.

Комісія у складі:

Від ПАТ «Мар'янівський склозавод»

Холодніцький С.С.	- голова комісії, заст. директора
Понамарчук В.П.	- головний інженер
Яворський А.С.	- головний механік
Виногородський М.В.	- головний енергетик

Від ДП НДІННП «МАСМА»

Кочірко Б.Ф.	- заст. директора
Велігорська Ю.В.	- старший науковий співробітник

Склали цей протокол про те, що було проведено ревізію підшипників
кочення коліс вагонеток дільниці відпуску склотари:

1. На момент огляду термін експлуатації обладнання склав дев'ять місяців (з 24 грудня 2013р.).

2. За час експлуатації візків з зразками дослідного мастила OLEOGREASE відмов у роботі не виявлено.

3. Стан мастила задовільний.

4. За результатами ревізії підшипників кочення коліс вагонеток рекомендуємо:

4.1. Продовжити випробування мастила OLEOGREASE у складі підшипників кочення коліс вагонеток.

4.2. рекомендувати мастило OLEOGREASE до застосування у підшипниках кочення коліс вагонеток.



[Signature] С.С. Холодніцький

[Signature] В.П. Понамарчук

[Signature] А.С. Яворський

[Signature] М.В. Виногородський

[Signature] Б.Ф. Кочірко

[Signature] Ю.В. Велігорська