

**Мандзюк І.А.,
Присяжна К.О.**

Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна

E-mail: Ekaterina1601@i.ua

НОВИЙ КЛАС ОСНОВ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА ВИМОГАМИ “ЗЕЛЕНОЇ ТРИБОЛОГІЇ”

УДК 685.34042

Розглянуто можливість отримання нового класу основ мастильних матеріалів шляхом модифікації молекули природних жирів фрагментом ланки синтетичного полімеру – поліетилентерефталату. Показано розподіл електростатичного заряду в молекулах яловичого жиру і синтезованого ПЕТ-ацилгліцеролу. Встановлено взаємозв'язок між структурною ієрархією синтезованих основ і триботехнічними показниками.

Ключові слова: “зелені технології, природний жир, ПЕТ-ацилгліцерол, дипольний момент, триботехнічні властивості.

Вступ

Однією з основних вимог сьогодення є підвищення надійності та якості машин, обладнання, приладів. Такі машини і механізми можуть бути створені лише при вдалому вирішенні теоретичних і прикладних задач тертя, зношування і змащування, тобто задач трибології і триботехніки. Витрати на тертя, зношування і корозію в промислово розвинутих країнах складають близько 4,5% від ВВП, в Німеччині економічні втрати становлять близько 35 млрд євро щорічно, в США втрати енергії в промисловості і транспорті становлять 25%, для Канади енергетичні втрати на подолання тертя становлять 1,5 млрд євро і 4,5 млрд євро – від зношування деталей [1].

Для зменшення тертя та зношування деталей, з метою подовження терміну експлуатації машин і механізмів, використовують змащувальні матеріали. На сьогоднішній час домінують розвинути цивілізованого суспільства [2] є встановлення стабільної рівноваги соціуму з оточуючим середовищем, що не можливо без вирішення складних питань, в тому числі подальшого зниження енергетичних, матеріальних витрат, докорінного поліпшення охорони довкілля, підвищення якості життя. Це обумовило появу надзвичайно популярного напрямку удосконалення технологій, матеріалів, джерел енергії під назвами “зелені технології”, “зелена інженерія”, “зелена хімія”, “зелена енергетика”, “зелені продукти” т. ін. Під терміном “зелений” розуміється новий виток наукового мислення, який включає в себе погляди на екологічний баланс та принципи охорони навколишнього середовища.

Індустрія мастильних матеріалів в ракурсі нового мислення – “зеленої трибології” передбачає серед багатьох завдань: - екологічні аспекти виготовлення нових мастильних матеріалів із залученням відновлюваної сировини і біодеградації їх після закінчення життєвого циклу. Потенційною сировиною для створення екологічно безпечних мастильних матеріалів є рослинні олії, тваринні жири і синтетичні складні ефіри [3]. Їх позитивні характеристики: полярність молекул, низька летучість, вогнестійкість, відносна стабільність в'язкості від температури. Слід відзначити слабкі сторони природних жирів: низька морозостійкість, утворення кислих продуктів при гідролізі, низька стійкість до окислення.

Область технічного застосування рослинних масел продовжує розширюватися. обсяг виробництва продуктів на базі рослинних масел істотно зростає – тракторні оливи, оливи для харчової промисловості, індустриальні гідравлічні оливи, оливи для ланцюгових пил, редукторні оливи, різні для металообробки, масла для процесів формування металу, охолоджуючі оливи в трансформаторах; а також стапельні оливи, оливи для ливарних форм, моторні оливи для двотактних двигунів: в області пластичних мастил – індустриальні і для харчової галузі з використанням різних загусників – від органічних до комплексних алюмінієвих, літєвих і комплексних літєвих [3]. В той же час слід зосередити увагу на тому, що нафтові і синтетичні мастильні матеріали і їх компоненти являються екоотоксичними продуктами. Деякі поліциклічні ароматичні вуглеводні, відносяться до канцерогенних. Лабораторні дослідження показали, що відпрацьовані змащувальні матеріали являються досить токсичними для тварин, особливо для ембріонів та новонароджених тварин. Так, яйця віргінської американської куріпки та дикої качки виявились дуже вразливими до впливу відпрацьованих змащувальних матеріалів, навіть низька концентрація (від 0,003 мл до 0,015 мл) може призвести до загибелі 88 % ембріонів куріпки та 84 % ембріонів дикої качки [4]. Інші шкідливі ефекти проявляються у зниженні росту, появі вроджених дефектів (наприклад, підшкірний набряк, неповна осифікація, дефекти очей, головного мозку), а також підвищеному рівні смертності [4]. Проведенні дослідження підтвердили, що водорозчинні фракції змащувальних матеріалів є токсичними для водних організмів [5].

Аналізуючи нові, сучасні тенденції розвитку триботехніки, слід зауважити на те, що одним із ефективних напрямків реалізації концепції “зеленої трибології” є розробка нових складів мастильних

матеріалів на природних екологічно безпечних жирах, здатних до біодеградації. Особливу вагомість таким науковим дослідженням надає використання технологій рециклінгу вторинної сировини [6, 7].

Мета і постановка задачі

Мета роботи полягала у вивченні структури і триботехнічних властивостей модифікованих природних жирів за рахунок прищеплення олігомеру поліестеру (поліетилентерефталату).

Виклад матеріалів досліджень

В якості об’єктів досліджень розглядали вихідну сировину – природні жири рослинного – ріпакову олію та тваринного походження – яловичий жир. За розробленою технологією [8], синтезовані проміжні сполуки ацилгліцероли природних жирів, з яких синтезовані ПЕТ-ацилгліцероли жирів. Останні розглядалися в якості базової основи консистентних мастил. Для оцінки структурних характеристик синтезованих сполук використовували ІЧ-спектроскопію, диференційну скануючу калориметрію. Триботехнічні характеристики мастильних матеріалів визначали на ЧШМ 1 у відповідності до [9], на стенді МАСТ 1.

З точки зору хімічної будови природні жири є сполуками, які отримують за реакції між гліцеролом і аліфатичними карбоновими кислотами з утворенням естерів – ацилгліцеролів. За розробленою технологією рециклінгу відходів ПЕТ пляшок нами отримані проміжні сполуки – рециклати (олігоестери ПЕТ) при сполученні яких з природними жирами, отримані ПЕТ-ацилгліцероли:

За допомогою комп’ютерного моделювання з використанням емпіричних методів розрахунку (методу молекулярної механіки) отримано геометричний образ синтезованих сполук. Наведені зображення (рис. 2, рис. 3) свідчать про відмінність будови ПЕТ-ацилгліцеролів від будови вихідних жирів за геометричною формою макромолекул та розміщенням їх у просторі. Розрахунки величини дипольного моменту для вихідного яловичого жиру і ПЕТ-ацилгліцеролу з яловичого жиру показали значну різницю, для молекули жиру – 4,22D; для ПЕТ- ацилгліцеролу – 9,43D. Розподіл електростатичного заряду в молекулах яловичого жиру і синтезованого ПЕТ-ацилгліцеролу наведено на рисунках 4-5 (штрихова вертикальна лінія – напрямок вектору дипольного моменту; червоне – від’ємний потенціал, зелене – позитивний потенціал).

Направлення сумарного дипольного моменту відносно горизонтальної площини, яку можна вважати площиною тертя, та розподіл електростатичного потенціалу наглядно показує орієнтацію молекул мастильних матеріалів в адсорбованому шарі на поверхні металу. Саме специфічна будова синтезованих сполук – ПЕТ-ацилгліцеролів дає можливість адсорбуватись їм паралельно поверхні металу. Привертає на себе увагу та обставина, що для молекули ПЕТ-ацилгліцеролу на відміну від жиру, по відношенню до горизонтальної площини спостерігається велика кількість диполів, розподілених по довжині прищепленої олігомерної молекули ПЕТ.

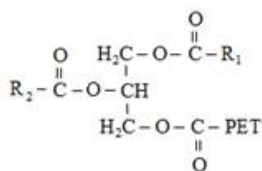


Рис. 1 – Схематична форма синтезованих ПЕТ-ацилгліцеролів

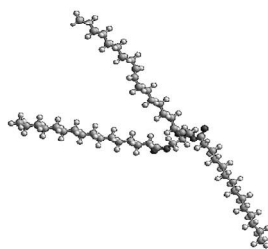


Рис. 2 – Оптимізована геометрична форма молекули яловичого жиру

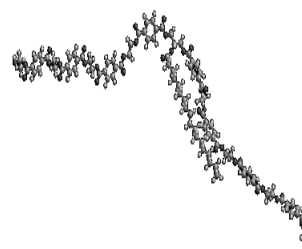


Рис. 3 – Оптимізована геометрична форма молекули ПЕТ1,3-ацилгліцеролу на основі яловичого жиру

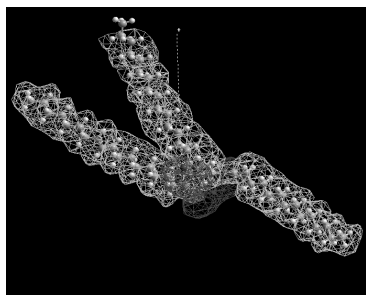


Рис. 4 – Модель молекули яловичого жиру та розподіл електростатичного потенціалу

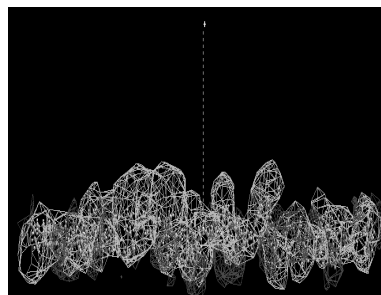
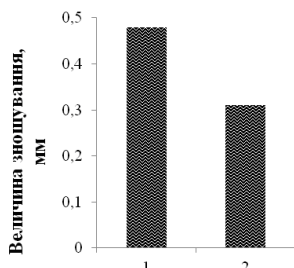


Рис. 5 – Модель молекули яловичого жиру та розподіл електростатичного потенціалу

л

На прикладі яловичого жиру на стенді МАСТ 1, за зміною плями зношування кульок за навантаження 150 Н (рис. 6) наглядно спостерігається зменшення зношування для основ отриманих з нього. Для ПЕТ-ацилгліцериду зносостійкість зростає на 33 % у порівнянні з вихідним жиром. Вимірювання моменту тертя (рисунки 7, 8) підтверджує утворення проміжної, стабільної плівки на поверхні тертя. На графіку видно, що при змащуванні вузла тертя вихідним жиром момент тертя (коефіцієнт тертя) після 1500 с починає зростати майже на 60 %. Спостерігається, нестабільність роботи пари тертя (пилкоподібний характер кривої), збільшення коефіцієнту тертя.



1 – вихідний жир; 2 – ПЕТ-ацилгліцерол 1/2,20/80
Рис. 6 – Величина зношування для яловичого жиру та його похідних



Рис. 7 – Характер зміни моменту тертя кульок в середовищі яловичого жиру

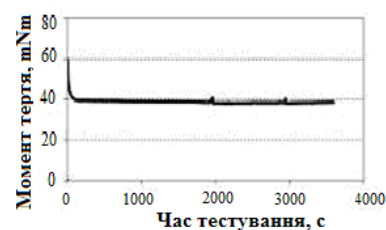


Рис. 8 – Характер зміни моменту тертя кульок в середовищі ПЕТ-ацилгліцеролу яловичого жиру

Стабільний момент тертя зафіксований у випадку змащування ПЕТ-ацилгліцеролом.

Результати циклу досліджень з визначення зміни триботехнічних властивостей в залежності від послідовного ускладнення досліджуваної системи: натуральний жир – синтезована основа, з привитим полімером (ПЕТ-ацилгліцерол) – мастильний матеріал з синтезованої основи, що містить пакет присадок Irgalube (BASF) наведено в таблиці 1. Результати досліджень наглядно демонструють якісну позитивну зміну триботехнічних характеристик досліджених мастильних речовин з ускладненням їх структурної будови. Перехід від вихідних жирів: яловичого жиру і ріпакової олії до синтезованих, на їх основі та відходів ПЕТ, сполук (ПЕТ- ацилгліцерол) забезпечує покращення, як показників зношування так і зменшення схильності до зварювання.

Таблиця 1

Триботехнічні характеристики досліджуваних матеріалів

| Матеріал | Критичне навантаження, $P_{кр}$ (Н) | Навантаження зварювання, $P_{зв}$ (Н) | Індекс задирання, ІЗ | Показник зношування, ПЗ, (мм) | Коефіцієнт тертя, k |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------|
| Яловичий жир | 696 | 1166 | 447 | 1,0 | 0,15 |
| Ріпакова олія | 519 | 1303 | 276 | 1,0 | 0,15 |
| ПЕТ-ацилгліцерол яловичого жиру 1/2, 25/75 | 735 | 1381 | 545 | 0,9 | 0,10 |
| ПЕТ-ацилгліцерол яловичого жиру 1/2, 35/65 | 823 | 1842 | 613 | 0,9 | 0,11 |
| ПЕТ-ацилгліцерол ріпакової олії 1/2, 25/75 | 823 | 1646 | 510 | 0,86 | 0,08 |
| ПЕТ-ацилгліцерол ріпакової олії 1/2, 35/65 | 1098 | 2067 | 607 | 0,84 | 0,10 |
| Змащувальний матеріал на основі ПЕТ-ацилгліцеролу яловичого жиру 1/2, 25/75 | 900 | >3400 | 818 | 0,53 | 0,08 |
| Змащувальний матеріал на основі ПЕТ-ацилгліцеролу яловичого жиру 1/2, 35/65 | 1235 | >3400 | 720 | 0,61 | 0,08 |
| Змащувальний матеріал на основі ПЕТ-ацилгліцеролу ріпакової олії 1/2, 25/75 | 980 | 3087 | 750 | 0,45 | 0,07 |
| Змащувальний матеріал на основі ПЕТ-ацилгліцеролу ріпакової олії 1/2, 35/65 | 1166 | 3283 | 760 | 0,57 | 0,08 |
| Літол-24 | 657 | 1235 | 301 | 1 | 0,17 |
| ЦИАТИМ-201 | 696 | 1303 | 360 | 0,89 | 0,2 |
| Divinol Fett R2 | 519 | 1235 | 388 | 0,87 | 0,2 |
| P - 113 | 920 | 3010 | 260 | 0,89 | - |

Мікрофотографії плям зношування кульок досліджених на машині тертя ЧШМ-1 в різних мастильних середовищах наведено на рис. 9. На знімку (рис. 9а) , при терті без мастильного матеріалу ($P=60Н$) видно наявність кратерів, обумовлених зчепленням металевих поверхонь з ознаками холодного зварювання. У випадку використання в якості мастила яловичого жиру спостерігається граничний режим тертя з вирівнюванням поверхні тертя за рахунок згладжування мікронерівностей.

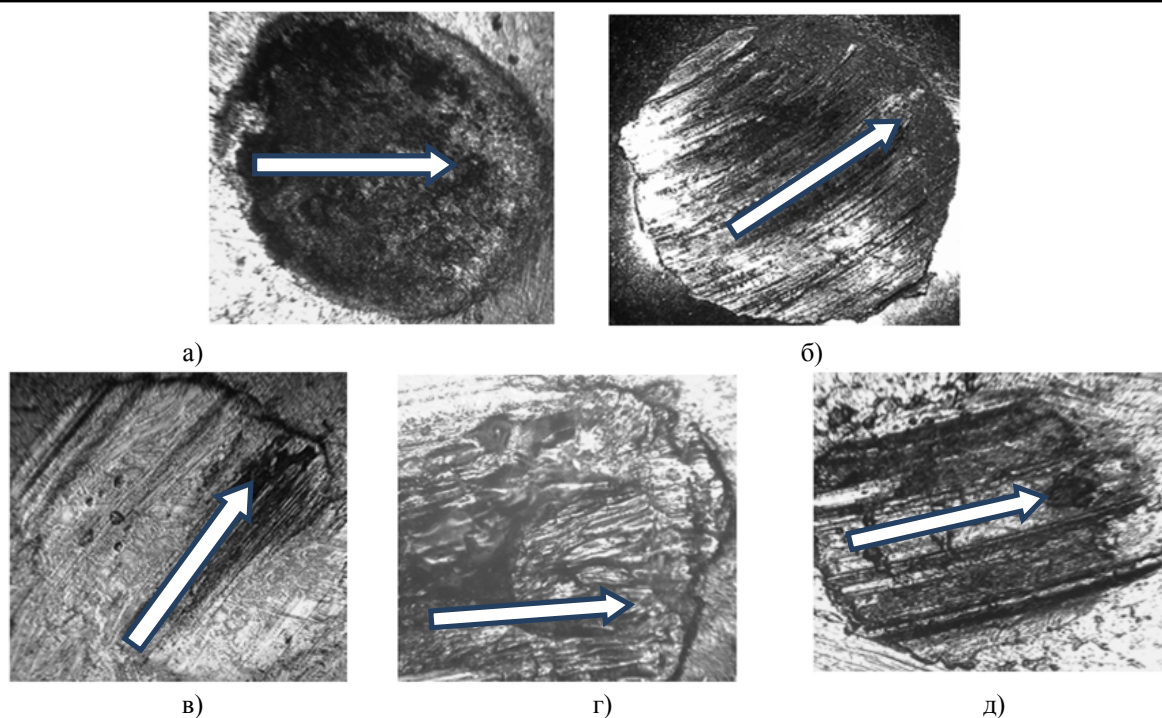


Рис. 9 – Пляма зношування кульки при $R_{кр}$ для різних мастильних матеріалів, стрілкою зазначено напрям руху: а) без мастила; б) яловичий жир; в) синтезована основа ГЛЯ 1/2, 35/65; г) мастило на основі ГЛЯ 1/2, 35/65; д) Літол-24

На поверхні плями видно наявність двох доріжок заїдання обумовлених зчепленням металевих поверхонь, що можна пояснити проривом півки мастильного матеріалу в локальній зоні тертя за зазначеної величини навантаження – 696Н (таблиця 1). Вигляд плями зношування при терті з синтезованою основою (рис. 9в) свідчить про наявність ознак пластичної деформації тонкого шару металу у зоні тертя, що проявляється в утворенні валику маси металу попереду кульки при її русі. Величина пластичних деформацій ще недостатня для досягнення схоплювання, зварювання металевих поверхонь. Пластичні деформації металу є свідченням утворення в зоні контакту проміжного шару, обумовленого явищами адсорбції мастильного матеріалу на активних центрах металевої поверхні. Саме, відмічена нами раніше, велика кількість диполів, пояснює надзвичайно високий ступінь адгезії ПЕТ-ацилгліцеридів до поверхні тертя, що дозволяє утримуватись мастильній півці на поверхні металу при великих напругах зсуву і обумовлює значне покращення триботехнічних характеристик (таблиця 1).

При використанні змащувального матеріалу, отриманого з синтезованих основ і присадок цільового призначення на плямі зношування явно видно напливи шару металу, обумовлені його пластичною течією. Як відомо [10] за рахунок пластичних деформацій у зоні контакту відбувається вирівнювання поверхні тертя, зростає площа контакту, що обумовлює зменшення зношування і коефіцієнту тертя. У випадку випробувань промислового відомого мастила загального призначення Літол-24, на площі плями зношування можна спостерігати ділянки схоплювання металевих поверхонь з утворенням кратерів за рахунок виривання металу. Це означає, що за даної величини навантаження $R_{кр}=1235Н$ і швидкостей відбувається руйнування півки мастильного матеріалу Літол-24, а саме нафтової оливи, вона не встигає відновлюватись і утворювати адсорбційний шар на поверхні контакту.

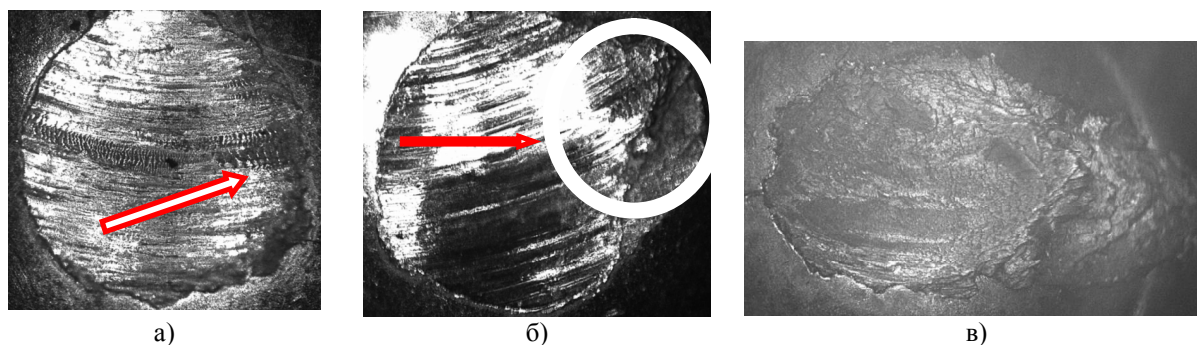


Рис. 10 – Пляма зношування кульки при $R_{зв}$ для різних мастильних матеріалів а) яловичий жир; б) синтезована основа ГЛЯ 1/2, 25/75 (колом виділена ділянка крихкого руйнування); в) Літол 24

Більш наглядно різниця у поведінці досліджених мастильних матеріалів та характеру зношування металевої поверхні проявляється при навантаженнях зварювання (рис. 10).

На плямі зношування при дослідженні яловичого жиру спостерігається доріжка зношування металевої поверхні – зношування при заїданні. Для плями зношування при терті з синтезованою основою ПЕТ-ацилгліцерол, поверхня гладка, відбулося вирівнювання нерівностей за рахунок пластичних деформацій і утворення наклепу металу. Підвищена рухомість пластичного шару металу обумовлює вихід з глибинних шарів металу на поверхню дислокацій та їх концентрацію у частині наклепаного матеріалу. За рахунок цього відбувається підвищення твердості та крихкості металу у наклепаному шарі. На рисунку 10б у правому верхньому куті видно злом металу при крихкому руйнуванні.

У випадку досліджень Літолу-24, на плямі зношування видно локальні ділянки зварювання і значне пластичне деформування поверхні металу.

Висновки

Проведені дослідження наглядно демонструють можливості нового напрямку розробки основ мастильних матеріалів з природної сировини шляхом прищеплення до молекул жиру олігомерів різної хімічної природи в різній кількості, тим самим регулюючи реологічні, адгезивні, триботехнічні властивості мастил.

Література

1. Czichos Horst. Tribologie Handbuch / Horst Czichos, Habig Karl Heinz. – Wiesbaden : Vieweg+Teunberg Verlag, 2010. – 785 p.
2. Assenova E. Green Tribology and Quality of Life / E. Assenova, V. Majstorovic, A. Vencel, M. Kandeva // International Journal of Advanced Quality. – 2012. – Vol. 40, № 2. – P. 1-2.
3. Топливо, смазочные материалы, технические жидкости / В. В. Остриков, С. А. Нагорнов, О. А. Клейменов, В. Д. Прохоренков, И. М. Курочкин, А. О. Хренников, Д. В. Доровских. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 304 с.
4. Byrne C. J. Effect of the Water-soluble Fractions of Crude, Refined and Waste Oils on the Embryonic and Larval Stages of the Quahog Clam / C. J. Byrne, J. A. Calder // Marine Biology. – 1977. – № 40. – P. 225-231.
5. MacLean M. M. The Comparative Toxicity of Crude and Refined Oils to *Daphnia magna* and *Artemia* / M. M. MacLean, K. G. Doe. – Ontario : Environment Canada, Environmental Protection Directorate, Environmental Technology Center, 1989. – 236 p.
6. McManus M. C. Life-cycle assessment of mineral and rapeseed oil in mobile hydraulic systems / M. C. McManus, G. P. Hammond // Journal of Industrial Ecology. – 2004. – № 7. – P. 163-177.
7. Herrmann C. Ecologically benign lubricants - Evaluation from a life cycle perspective / C. Herrmann, J. Hesselbach // Clean - Soil, Air, Water. – 2007. – № 35(5). – P. 427-432.
8. Декл. патент 60710А Україна, МПК⁷ C 08 J11/00. Спосіб переробки відходів поліетиленерефталату / Мандзюк І. А., Голоджко В. М., Іванішена Т. В. (Україна) ; заявник і патентовласник Хмельницький державний університет. – № 2003021112 ; заявл. 07.02.03 ; опубл. 15.10.03, Бюл. № 10. – 3 с.
9. DIN 51350. Стандарт Німеччини. Testing of lubricants – Testing in the four-ball tester – Parts 1-5. – Publ. 2015-03-01. – Berlin : German National Standard, 2015. – 33 p.
10. Фукс И. Г. Добавки к пластичным смазкам / И. Г. Фукс. – М. : Химия. – 1982. – 248 с.

Поступила в редакцію 10.03.2017

Mandziuk I., Prisyazhna K. New class lubricants materials on demand “Green Tribology”

The work is devoted to studying the structure and tribotechnical properties of modified natural fats are by grafting oligomer polyester (polyethylene terephthalate). Using computer modeling using empirical methods of calculation (the method of molecular mechanics) received a geometric image of the synthesized compounds that indicate the difference between the structure of PET-acylglycerol the structure of the initial fats by the geometrical shape of macromolecules and their placement in space. Measuring friction torque confirming the formation of intermediate, stable film formed on the PET-acylglycerol surface friction.

Tribological studies confirm that formulations designed lubricants based PET-acylglycerol containing additives target yield performance characteristics tribotechnical prevailing indices of industrial oils Litol-24 TsIATIM-201, Divinol Fett R2, R-113. On average, the critical load performance lubricants developed than for industrial oils rise to 45%, the value of the load welding tubs - 60%; wear rates are reduced by 54%, coefficients of friction - reduced 2 times.

Keywords: “green technology”, natural fat, PET-acylglycerol, dipole moment, tribotechnical properties.

References

- 1 Czichos Horst, Habig Karl Heinz. Tribologie Handbuch, Wiesbaden: Vieweg+Teunberg Verlag, 2010, 785 p.
- 2 Assenova E., Majstorovic V., Vencel A., Kandeveva M. Green Tribology and Quality of Life, Journal of Advanced Quality, 2012, Vol. 40, No 2, pp. 1-2.
3. Ostrikov V. V., Nagornov S. A., Klejmenov O. A., Prohorenkov V. D., Kurochkin I. M., Hrennikov A. O., Dorovskih D. V., Toplivo, smazochnye materialy, tehnicheckie zhidkosti, Tambov: Izd-vo Tamb. gos. tehn. un-ta, 2008, 304 p.
- 4 Byrne C. J., Calder J. A. Effect of the Water-soluble Fractions of Crude, Refined and Waste Oils on the Embryonic and Larval Stages of the Quahog Clam, Marine Biology, 1977, No 40, pp. 225-231.
- 5 MacLean M. M., MacLean, K. G. The Comparative Toxicity of Crude and Refined Oils to *Daphnia magna* and *Artemia*, Ontario: Environment Canada, Environmental Protection Directorate, Environmental Technology Center, 1989, 236 p.
- 6 McManus M. C., Hammond G. P. Life-cycle assessment of mineral and rapeseed oil in mobile hydraulic systems, Journal of Industrial Ecology, 2004, No 7, pp. 163-177.
- 7 Herrmann C., Hesselbach J. Ecologically benign lubricants - Evaluation from a life cycle perspective, Clean - Soil, Air, Water, 2007, No 35(5), pp. 427-432.
8. Dekl. patent 60710A Ukraïna, MPK7 S 08 J11/00. Sposib pererobki vidhodiv polietilentereftalatu / Mandzjuk I. A., Golonzhko V. M., Ivanishena T. V. (Ukraïna) ; zajavnik i patentovlasnik Hmel'nic'kij derzhavnij universitet. – № 2003021112 ; zajavl. 07.02.03 ; opubl. 15.10.03, Bjul. № 10. – 3 p.
- 9 DIN 5135 Testing of lubricants – Testing in the four-ball tester – Parts 1-5. – Publ. 2015-03-01. – Berlin : German National Standard, 2015. – 33 p.
10. Fuks I. G. Dobavki k plastichnym smazkam, M.: Himija, 1982, 248 p.