ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.10, № 1 (2009) С. 189-192

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.10, № 1 (2009) P. 189-192

УДК 621.891.22; 678.019: 665.3

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Б.Л. Литвин

# Вплив каталізатора сульфідування на навантажувальну здатність мастильних наноплівок ріпакової оливи на металевих поверхнях

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

Досліджено навантажувальну здатність наноплівок ріпакової оливи на металевих поверхнях від типу каталізатора сульфідування. Показано, що мастила, які сульфідовані в присутності дитіодиморфоліну, надають металевим поверхням більшу навантажувальну здатність, ніж в присутності дифенілтіосечовини, при цьому ефект зростає зі збільшенням вмісту хімічно зв'язаного Сульфуру від 0 до 20%.

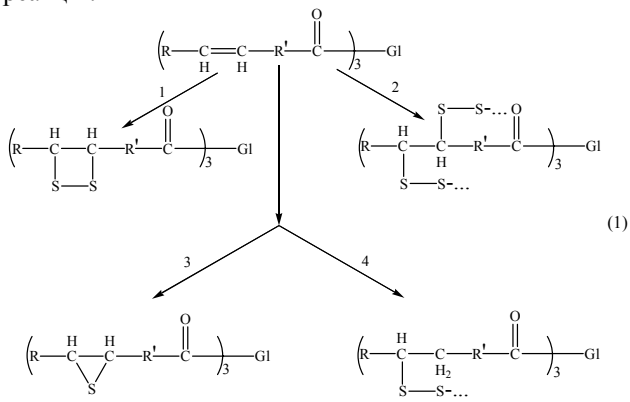
**Ключові слова:** зношування, навантажувальна здатність, ріпакова олива, Сульфур, сульфідування, сталь.

*Стаття поступила до редакції 23.05.2008; прийнята до друку 15.12.2008.*

## Вступ

У [1-3] запропонований простий і економічно доцільний метод хімічної модифікації ріпакової оливи, в основі якого лежить процес сульфідування її при нагріванні до 205-220$^0$C протягом 1,5-3 год. Такий метод дозволяє вирішити низку технологічних завдань: по-перше, усунути деякі суттєві недоліки ріпакової оливи як мастильного матеріалу (досить високу хімічну активність та недостатню в'язкість); по-друге, ввести в структуру оливи активні в зоні тертя сульфідні –S–, дисульфідні –S–S– і полісульфідні групи і отже надати оливі властивості сульфатної присадки. Кінетика та тривалість даного процесу залежить від вмісту сірки, яка вводиться в ріпакову оливу, та типу каталізатора сульфідування. Сульфідування структури ріпакової оливи дозволяє використовувати хімічно-модифіковану оливу як дисперсну фазу нових мастил, як присадку до базових мастил (нафтових та синтетичних) та як, разом з поліглікольями, компонент водних колоїдних систем мастильно-охолоджувальних технологічних засобів [4,5].

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




(1)

де Gl – гліцеринові залишки тригліцеридів оливи.

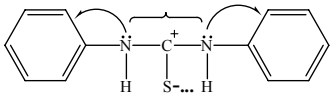
Залежно від масової частки сірки, що вводиться під час сульфідування оливи, можна передбачити утворення продуктів, які відрізняються в'язкістю. Так, введення більше 12% сірки приводить до утворення дуже в'язких, а потім і квазітвердих продуктів (до 25%) за рахунок зшивання кислотних залишків, як площинними так і просторовими сульфідними чи полісульфідними групами. Вплив вмісту зв'язаного Сульфуру на властивості ріпакової оливи приведено в [6,7]. Антифрикційні властивості багатокомпонентних композицій на основі сульфідованої ріпакової оливи вивчено в [8-11]. Метою роботи було дослідження впливу вмісту Сульфуру та типу каталізатора сульфідування

ріпакової оливи на навантажувальну здатність наноплівок на стальних поверхнях.

# I. Експериментальна частина

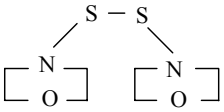
**1. В якості каталізаторів (0,1-3,2%) сульфідування ріпакової оливи взяті:**

- дифенілтілсечовина (ДФТС):




(2)

- дитіодиморфолін (ДТДМ):




(3)

З додаванням каталізатора сульфідування ріпакової оливи (без такого каталізатора процес проходить за 210-220$^0$С із значною оксидаційною деструкцією) підвищується селективність реакції і понижується температура до 185-190$^0$С в присутності ДФТС (процес вели за 195-200$^0$С) та 175-185$^0$С в присутності ДТДМ (процес вели за 180-185$^0$С), а отже зменшується термооксидаційна деструкція гліцеридів оливи.

**2. Технологія приготування композиції**:

- **при низькій концентрації сірки** (1-8%): до ріпакової олії при 60-70$^0$С додавали каталітичну добавку, потім до суміші вносили високодисперсну сірку і нагрівали при перемішуванні (30-35 об./хв. мішалки) до 180-200$^0$С. Поява піни при 165-170$^0$С свідчить про початок інтенсивного сульфідування, після чого нагрівання ведуть повільніше з приростом температури на 10-15$^0$С за 20 хв.; через 0,5 год. повільного охолодження повторюють цикл нагрівання до 180-200$^0$С і витримки при цій температурі t±5$^0$С на протязі 10 хв. Масу охолоджують до 100$^0$С і продувають через неї азот на протязі 10 хв.
- **при високій концентрації сірки** (8-25%): сульфідування ведуть практично за приведеною вище методикою, але в три етапи нагрівання до 180-200$^0$С, причому на першому етапі розчиняють каталізатор, потім 1/3 сірки в ріпаковій оливи, а решту сірки (2/3) вносять ще в два етапи порівну.

**3. Триботехнічні випробування.** Дослідження антифрикційних властивостей олив при мащенні пари тертя сталь-сталь проведені на чотирикульовій машині тертя [12,13]: кульки діаметром 12,70 ± 0,02 мм (калібровані) із сталі ШХ15 хімічного складу: C = 1,00 $^{+0,10}_{-0,05}$ %; Mn = 0,28 $^{+0,12}_{-0,13}$ %; Si = 0,25 ± 0,10 %; Cr= 1,48 $^{+0,17}_{-0,18}$ %, загартованої (~ 850 °С) з низьким відпуском (4 год., 150-200 °С) з твердістю кульок HRC 62-66 [14-16]. Час випробувань – 1 хв. на кожному ступені навантаження; число повторних дослідів на одному ступені навантаження – 5. Вимірювали діаметри плями зношування на 3-х кульках одного випробування та будували у логарифмічних координатах залежність середнього діаметра плями зносу $d_з$ від нормального навантаження на три кульки N [Н]. За різким перегином кривої $d_з$ = f (N) визначали критичне навантаження на три кульки $N_{(кр.)}$ та розраховували навантажувальну здатність на 1 кульку за формулою:

$$N_{i(кр.)} = 0,41\ N_{(кр.)}. \quad (4)$$

Оцінку гідродинамічних ефектів при випробуваннях, розрахунки товщин наноплівок на сталевих поверхнях тертя та залежності цих товщин від навантаження і температури приведено в [17,18].

# II. Результати та обговорення

На рис.1 приведена залежність навантажувальної здатності наноплівок сульфітованої ріпакової оливи від вмісту Сульфуру при каталізації дифенілтіосечовиною (1) та дитіодиморфоліном (2). Криві залежності y = f (x): $N_{i(кр.)} = f(C_S)$, де $C_S$ – вміст Сульфуру (%) в хімічно-модифікованій ріпаковій оливі, описуються функціями:

- для ДФТС

$$y=0,0315x^4–1,2282x^3 +12,568x^2 + 14,727x+185,3; \quad (5)$$
$$R^2= 0,9718$$

- для ДТДМ

$$y=0,0284x^4–1,0641x^3+9,4043x^2+43,533x+182,75; \quad (6)$$
$$R^2=0,9815,$$

де $R^2$ – коефіцієнт апроксимації. За (5), (6) залежності $N_{i(кр.)} = f(C_S)$ описуються поліномом

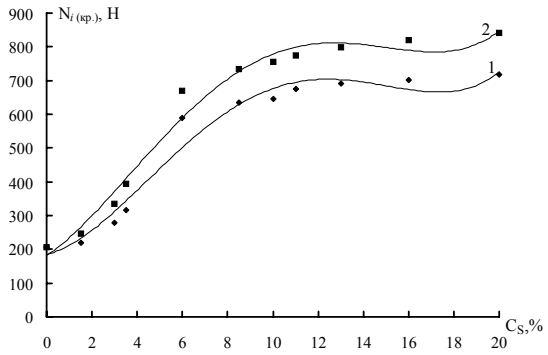



**Рис. 1.** Вплив вмісту Сульфуру та типу каталізатора на навантажувальну здатність ріпакової оливи, сульфідованої в присутності каталізатора: 1 – дифенілтіосечовина, 2 –

четвертого порядку з високим $R^2$ = 97,18% (5) та $R^2$ = 98,15% (6).

Як видно з рис. 1, ріпакова олія, сульфідована в присутності каталізатора дитіодиморфоліну (крива 2), надає мастильним наноплівкам, що знаходяться на контактних поверхнях сталі ШХ15, більшу навантажувальну здатність, ніж у присутності дифенілтіосечовини, при цьому ефект зростає зі збільшенням вмісту хімічно зв'язаного Сульфуру від 0 до 20%. Максимальна навантажувальна здатність $N_i$(кр.) = 645-675 Н (для ДФТС) та $N_i$(кр.) = 755-773 Н (для ДТДМ) при вмісті 10-11% Сульфуру, що, ймовірно, пов'язано з утворенням полімерної структури за рахунок зшивання кислотних залишків, як площинними, так і просторовими сульфідними та

полісульфідними групами.

## Висновки

1. Встановлено, що навантажувальна здатність наноплівок ріпакової оливи залежить від типу каталізатора сульфідування.

2. Встановлено, що мастила, які сульфідовані в присутності дитіоморфоліну, надають металевим поверхням більшу навантажувальну здатність, ніж в присутності дифенілтіосечовини.

3. Максимальна навантажувальна здатність мастильних наноплівок ріпакової оливи досягається при вмісті у композиції Сульфуру 10-11%.

***Сіренко Г.О.*** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
***Кузишин О.В.*** – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії, магістр;
***Литвин Б.Л.*** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії.

[1] Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. Мастильна композиція: *Пат. 18077А (Україна), МКІ С10М1/28; С10М1/18. - №95031240.* – Заявл. 20.03.95. – Опубл. 17.06.97. – Бюл. “Промислова власність”. - №5. – 1997.

[2] Л.М Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Темат. зб. наук. праць техн.ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування»*, сс. 143-145 (1996).

[3] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи// *Наук. зб:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського»*, **8**, сс. 25-39 (1998).

[4] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи// *Наук. зб:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського»*, **8**, сс. 40-47 (1998).

[5] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун. Дослідження трибомеханічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально-протизадирних її властивостей // *Праці Міжнародного симпозіуму “Трибофатика”*, **2**, сс. 733-738 (2002).

[6] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав’як, О.В. Шийчук. Вплив концентрації сірки на властивості ріпакової оливи // *Проблеми трибології*, **2**, сс. 139-146 (2005).

[7] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів // *Полімерний журнал*. **28(**1), сс.69-78 (2006).

[8] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8 (3), сс. 641-650 (2007).

[9] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Протизносні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари бронза – сталь // *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 172-177 (2008).

[10] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Антифрикційні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари ароматичний поліамід – сталь // *Полімерний журнал*, 30 (4), сс. 338-344 (2008).

[11] О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак та ін. Зношування металічних і полімерних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Вісник Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника*. Сер. Хімія, VI, сс. 46-55 (2008).

[12] Г.А.Сиренко, А.С.Смирнов. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // *Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки»*. **215**, сс.38-42 (1969).

[13] Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов. Специализированные машины трения // *Применение полимерных материалов.* Картя Молдовеняскэ, Кишинев, сс. 33-36 (1975).

[14] Р.К. Мозберг. *Материаловедение: Учеб. пособие*. – 2-е изд., перераб. Высш. шк., М. 448 с. (1991).

[15] Ю.М. Лахтин. *Материаловедение: Ученик для машиностроительных вузов*. – 2-е изд. перераб. и доп. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. Машиностроение, М. 493 с. (1980).

[16] Ю.А.Геллер. *Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи*. – 5-е изд., допол. и перераб. Металлургия, М. 384 с. (1983).

[17] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівок мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунок товщини плівки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(3), сс.508-514 (2005).

[18] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівок мастильних матеріалів: залежність товщини плівок мінеральних олив від навантаження і температури // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7 (3), сс.593-600 (2006).

H.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, B.L. Lytvyn

# Influence of Sulfidizing Catalyst on Loading Capacity of Lubricating Nanofilms of Rape Oil on Metal Surfaces

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,*
*57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Loading capacity of lubricating nanofilms of rape oil on metal surfaces has been investigated. It is shown that the character of catalyst influences the loading capacity of lubricating nanofilms of rape oil on metal surfaces