

МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІПАКОВОЇ ОЛИВИ

Вступ

Мастильні матеріали на основі рослинних олив – це матеріали майбутнього, оскільки переваги їх перед мастилами мінерального і синтетичного походження наявні. Це перш за все, екологічна доцільність (висока швидкість біорозкладу), а також, як показали дослідження [1,2], високі антифрикційні та протизношувальні властивості. В наш час, коли постала проблема вичерпаності мінеральних ресурсів, питання про використання рослинних олив для технічних цілей стає все більш актуальним. Рослинні оливи є перспективними як самостійні мастильні матеріали, так і як дисперсійне середовище для композиційних рідких і пластичних мастил та рідких палив. За останні 10-15 років різко зросла зацікавленість науковців та споживачів практичним застосуванням рослинних олив, продуктів і відходів їх переробки як базових мастил і присадок до мінеральних олив.

Якщо розглянути економічну доцільність використання рослинних олив в якості мастильних матеріалів, то висока вартість деяких з них не задовольняє цих вимог. Комплексний аналіз властивостей рослинних олив як антифрикційних матеріалів виділяє ріпакову оливу і її хімічні модифікації як найбільш перспективні в тому числі за вартісним показником [3]. Окрім того, високий вміст ерукової кислоти в деяких сортах ріпакової оливи робить майже неможливим її використання в харчових цілях. Починаючи з 1987 року використання ріпакової оливи зростає на ≈ 300 тис. т на рік, а її кількість для технічних цілей зросла від 4 до 12%. При отриманні ріпакової оливи ≈ 1000 - 1200 л/га можна очікувати у найближчі 20-30 років заміни ≈ 40 -50% нафтових олив на продукти з ріпакової оливи.

Для покращення антифрикційних властивостей ріпакової оливи застосовують різні методи її модифікації. Нами для дослідження взята модифікована мастильна композиція [4] на основі осіреної ріпакової оливи та проведений структурний аналіз на основі ІЧ-спектроскопії.

Експериментальна частина

Авторами [5] запропонований простий метод хімічної модифікації ріпакової оливи, в основі якої лежить процес сульфидування її при нагріванні до 205 - 215°C . За модифікованим методом [5] композицію РОС-6-БФ готували наступним чином: у ріпаковій оліві розчиняли при 60 - 70°C $0,2$ г дифенілтіомочевини (ДФТМ) як каталітичної добавки, вносили мілко дисперсну сірку і нагрівали при перемішуванні до 195 - 200°C . Потім через $0,5$ год. повільного охолодження повторювали 3 цикли нагрівання до 195 - 200°C і витримки при цій температурі на протязі 10 хв. Охолоджували суміш і продували через неї азот.

Для дослідження взято ріпакова олива вихідна та хімічно-модифікована з вмістом 3,5 % та 6% S, ріпакова олива з 3,5% S, що відпрацьована на чотирикульовій машині тертя.

ІЧ-спектри зняті на спектрометрі VECTOR-22 фірми "BRUCER" в діапазоні частот 450-4500 cm^{-1} (пігулка KBr), розшифровка спектрів виконана за [6-8].

Результати та обговорення

В ІЧ-спектрі вихідної ріпакової оливи (виробництво фірми "Барва", м. Івано-Франківськ, 2003 р.)

Слабка смуга поглинання в області 3469 cm^{-1} вказує на можливий внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, а інтенсивні смуги в області 3008, 2925, 2854 cm^{-1} підтверджують наявність сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, навіть присутність хелатних утворень (слабка смуга в області 1654 cm^{-1} знову вказує на утворення хелатних сполук та водневі зв'язки). Смуга поглинання в області 1746 cm^{-1} вказує на присутність нормальних насичених складних ефірів, можливо α -дикетоноефірів, смуга в області 1712 cm^{-1} вказує на наявність насичених аліфатичних кислот (насичених одноосновних жирних кислот, що не містять електрофільних замісників, з розгалуженими ланцюгами).

Смуги в області "відбитків пальців" характерні для деформаційних коливань COO (1466 cm^{-1} , 1419, 1378 cm^{-1}) підтверджують наявність складних ефірів (1165, 1120, 1098 cm^{-1}) та відповідають деформаційним коливанням C-H (723, 620, 463 cm^{-1}).

Смуга в області 1241 cm^{-1} , можливо вказує на утворення епоксигрупи, це б вказувало на початок процесу окислення ріпакової оливи, проте ця смуга середньої інтенсивності, а підтверджен цих даних в інших частинах спектру не знайдено.

В ІЧ-спектрі осірненої ріпакової оливи (3,5% S), як і у вихідній ріпаковій оливі, знайдено смуги поглинання в області 3469, 2926, 2854, 2681 cm^{-1} – отже присутні сильні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки.

В області 1846 та 1777 cm^{-1} смуги поглинання вказують на наявність ароматичних кілець.

Смуга в області 1745 cm^{-1} вказує на наявність нормальних насичених складників ефірів. В області "відбитків пальців" знаходимо деформаційні коливання груп COO – слабка смуга 1237 cm^{-1} вказує на похідні тіомочевини, смуги поглинання області 1165¹, 1120 cm^{-1} підтверджують наявність складних ефірів. Смуга в області 967 cm^{-1} вказує також на присутність ароматичного кільця. Слід звернути увагу на дуже слабкі смуги поглинання в області 620 та 584 cm^{-1} , які характерні для вторинних зв'язків S-C.

ІЧ- спектр осірненої ріпакової оливи зі вмістом 6% S подібний до спектру ріпакової оливи з 3,5% S, проте в деяких областях спектру спостерігається зміщення. Смоги поглинання в області 3469, 2927, 2854 cm^{-1} - вказують на наявність сильних внутрішньо молекулярних зв'язків.

На відміну від спектру ріпакової оливи з 3,5% S для спектру ріпакової оливи з 6,0 % S в області 1844 та 1744 cm^{-1} смуг поглинання не спостерігається. Смога поглинання в області 1748 cm^{-1} вказує на насичені складні ефіри – ця смога зміщена порівняно з попереднім спектром. Слабка смога в області 1586 cm^{-1} вказує на присутність ароматичного кільця, цей факт підтверджує смога 967 cm^{-1} . Смоги в області 1465, 1417, 1377- відповідають деформаційним коливанням групи COO.

Характерною є смога в області 3469 cm^{-1} , що вказують на присутність похідних тіомочевини – вона є більш інтенсивною, ніж для ріпакової оливи +3,5%S. Смоги в області 1164 та 1120 cm^{-1} , вказують на наявність складних ефірів. Вторинні зв'язки C-S підтверджують смоги в області 620 - 584 cm^{-1} (дуже слабкі).

Після проведення випробувань на чотирикульовій машині тертя (кульки діаметром 12,7 мм із сталі ШХ-15, твердістю HRC 62-65), було знято спектрограму з осірненої ріпакової оливи з вмістом 3,5 %S. Спектр показав невелике зміщення смуг поглинання. Це пояснюється як стійкістю осірненої ріпакової оливи, так і недовготривалим дослідженням, оскільки збільшення тривалості випробування можливо більше впливає на зміну структури мастильного матеріалу.

Висновки

Дослідженням встановлено структурний склад ріпакової оливи за допомогою ІЧ- спектроскопії. Підтверджено наявність атомів сірки в кислотних залишках осірнених ріпакових оливах, а отже і ефективність сульфидування, як методу модифікації ріпакової оливи. Знайдено залишки каталізатора в осірнених ріпакових оливах. Підтверджено вплив тривалості випробувань на ЧКМТ на зміну структури мастил.

1. Фукс И.Г., Евдокимов А. Ю., Джомалов А. И., Лунса А. Растительные масла и животные жиры – сырье для приготовления товарных смазочных материалов // Химия и технология топлив и масел. -1992., №4. – С. 34-39.
2. Крачун А.Т., Морарь В.Е., Крачун. С.В. Исследование смазочных свойств некоторых растительных масел // Трение и износ. – 1990., Том 11, №5 – С. 929-932.
3. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки // Вісник Прикарпатського університету.-2002.- №3.-С.117-142.
4. Мастильна композиція: Пат. 21510А (Україна), МКІ С10 М 5/07/ Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерській (Україна). – Оф. Бюл. "Промислова власність", 1998. – № 2.– 2 с.

5. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи. // Бюлетень тов-ва ім.М. Міхновського – 2001. – С. 25-47.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.-М.: Изд-во ин. лит., 1963.-590с.
7. Литвин Б. Л., Романюк А. Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин.-Івано-Франківськ: Тисювіт, 2003.-117с.
8. Пентип Ю.А., Волков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.:Мир, 2003.-С. 200-310.

Savjak O. The lubricants on the basic of rape-oil. Lubricants on the basic of rape-oil are prospected. Therefore the creating of new lubricant materials on this basic is expedient. Investigation IR-spectrums of modern lubricants on the basic of rape-oil and IR-spectrums of these lubricants after test. Litr.8.