Огляди. Рецензії

Геннадій Сіренко, Оксана Сав'як

РОСЛИННІ ОЛИВИ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНІ МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ І ПРИСАДКИ

Сировинна база

Сучасний стан використання рослинних олій як мастильних матеріалів — машинних олив, пластичних мастил, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), мастильних паст, брикетів і покриттів – періодично висвітлюється в публікаціях [1, с 152; 2, с 929; 3, 47с.; 4, с.733]. Дослідження хімії і технології рослинних олив як антифрикційних матеріалів та створення композиційних мастил на їх основі стимулює прогнозована вичерпаність розвіданих покладів вугілля, нафти та газу. Окрім того, мінеральні і синтетичні мастила, що використовує сучасна техніка, є потужними забруднювачами навколишнього середовища.

Базові мінеральні і синтетичні оливи, їх загущувачі і добавки спеціального призначення мають низьку швидкість біологічного розкладу і часто-густо токсичні [5, 248с.; 6, 376с.]. За даними [7, с.12] країни Західної Європи використовують – 5 млн. т мастильних олив, з яких – 50% перебувають в експлуатаційному режимі (кінцевий стан їх викиди відпрацьованих токсичних газів). – 14% піддають вторинній переробці, – 15% використовують як паливо, – 21% попадає у повітря, воду і землю у вихідному стані. Рослинного і тваринного походження оливи і жири як основи мастильних матеріалів стають конкурентноздатними до мастильних матеріалів, що отримані з нафти, газу, вугілля, з-за відновлюваності сировини, їх не токсичності і майже 100% біорозкладу

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 і споживачів практичним застосуванням рослинних олив, продуктів і відходів їх переробки як базових мастил і присадок до мінеральних олив [7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 16, с.188; 17, с.1; 18, с.143; 19, с.34].

Систематичні дослідження, які присвячені антифрикційним та іншим властивостям рослинних олив, присадок та пластичних мастил на їх основі, вельми не чисельні, і до того всього майже не вивчені механізми їх дії, процеси хімічної модифікації металевих поверхонь тертя та властивості плівок, що утворюються на таких поверхнях.

Сировинна база для отримання рослинних олив у світі, зокрема в Україні, дуже широка. З цією метою використовують плоди, кісточки, насіння олійних рослин і дерев, які належать різним ботанічним родинам. До олійних деревинних порід, які дають рідкі оливи, належать: маслини (оливки), тунгове дерево, сибірський кедр, грецький горіх і горіх лісовий, мигдальник, і які дають тверді оливи з температурою плавлення $t_{пл.} \geq 20^0$ С – кокосова та олійна пальми, дерево какао, воскове дерево, дерево авокадо тощо [3, 47с.] Рідкі оливи отримують з однолітніх олійних рослин: соняшника, ріпаку, рицини, суріпиці, льону-кучерявця, льону-межеумка (проміжного), гірчиці, рижію, сафлори та прядивних культур комплексного використання: бавовни, льону-довгунця (прядивного), коноплі тощо [2, с.929; 3, 47с.] Можливе використання оливи з ліцини, арахісу, сої, насіння кунжуту, а також з відходів сільськогосподарської сировини: плодових кісточок сливи, вишні, абрикосу, персика та з насіння томатів, винограду тощо [2, с.929; 3, 47с.]

До жирних олив рослинних відносять [10, 448с., 12, с.3; 39, с.3; 40, с.3; 41, с.3; 42, с.440]: абрикосову, арахісову, бавовняну, букову, виноградну, вишневу, гірчичну, горіхову оливи, оливу з насіння дині, кавуна і гарбуза, рицинову, кедрову, кокосову, конопляну, коріандрову, кукурудзяну, кунжутну, лляну, макову оливи, оливу какао, крамбе, ляллеманцеву, мигдальну, молочайну, оливкову, пальмову, пальмоядрову, перилову, персикову, ріпакову, рисову, соняшникову, сафлорову, сливову, соєву, суріпну, томатну, тунгову оливи та оливу з рижію тощо.

За [3, 47с.] вміст жирів у плодах та насінні олійних рослин складає (у %)

кокосової пальми	65-72
оливкового дерева	23-49
коноплі	30-38
соняшника	29-65
бавовни	17-29
рицини	58-70
льону	29-48
кунжуту	35-58
ріпаку	36-40

За [3, 47с] структура світового виробництва рослинних олив складає (у %):

соєва	28,8
пальмова і пальмоядрова	17,8
соняшникова	15,1
ріпакова	15,1
бавовняна	6,9
арахісова	5,5
кокосова	5,5
оливкова	2,7
рицинова, кукурудзяна, кунжутова та інші	2,7

За [16, с.188] об'єм світового виробництва рослинних олив у 1989 році досяг (млн. т):

соєва	15,5
пальмова	8,5
соняшникова	7,8
ріпакова	7,8
кокосова	2,7
пальмоядрова	1,2
інші	12,8

Прогноз виробництва показує, що на 2000 рік цей об'єм виріс у 1,5 рази.

На першому місці за виробництвом соєвої олії знаходяться Китай, США, Бразилія; значний об'єм ріпакової олії припадає на Україну, Західну Європу, Індію, Туреччину, а соняшникової олії – на Україну, Західну Європу та ПАР; 60 % світового виробництва пальмової, пальмоядрової та кокосової олій припадає на Малайзію, Філіппіни, Сінгапур і Таїланд [3, 47с.; 20, с.10, 12, 14, 17].

На продукти харчування і кормові добавки припадає 86% всього світового виробництва рослинних олій і лише 14% - на технічне використання, при цьому ~ 10% використовуються як спеціальні мастильні матеріали та рідке паливо [3, 47с]

За можливостями отримання, фізико-хімічними властивостями і цінами оптимальною як базовий мастильний матеріал є ріпакова олива [7, с.12; 9, с.1, 11, с.174]. 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% [3, 47с]. 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 [9, с.1]. Виробники прагнуть вирощувати ріпак із мінімальним вмістом ерукової кислоти.

Рослинні оливи виробляють холодним або гарячим пресуванням насіння, екстракцією або комбінованими методами [3, 47с.]. Для виробництва мастильних матеріалів використовують як вихідні оливи, так і після дистиляції жирних кислот, продукти хімічної переробки (складні ефіри, полімерні і сульфідовані сполуки, мила) та відходи рафінації – жирові гудрони і соапстоки [3, 47с.]. Для антифрикційних матеріалів використовують рафіновані і нерафіновані рослинні оливи. Механічну рафінацію здійснюють відстоюванням, центрифугуванням і фільтрацією (осади фузи теж використовують як мастильні матеріали при металообробці і прокатці сталей) [3, 47с.].

Хімічну рафінацію рослинних олив здійснюють або водою при 40 – 50°С (гідратація), або слабким розчином лугу (лужна рафінація) [3, 47с.].

Рафінади піддають адсорбційній очистці за допомогою активованого вугілля, бентонітів, кремнеземів тощо. Так, технологія рафінації ріпакової оливи включає [8, с.1]:

- видалення домішок (шламу – фосфатидів, слизу тощо) обробкою водою з додаванням лугу або кислоти при 90°С;
- нейтралізацію лугом з видаленням мила;
- адсорбційне очищення і фільтрація через активоване вугілля;
- дезодорацію водяною парою.

Фізико – хімічні властивості

Рослинні оливи класифікують на рідкі:
- невисихаючі (рицинова олія);
- напіввисихаючі (ріпакова, бавовняна, соняшникова, оливкова, кукурудзяна і соєва олії),
- висихаючі (лляна, конопляна, тунгова олії), та тверді: кокосова, пальмова, какао [3, 47с.].

Рослинні оливи являють собою складні ефіри гліцерину та вищих одноосновних карбонових кислот. У рослинних олив тригліцериди завжди з парним числом вуглецевих атомів в ацилатній групі.

У табл.1 приведений хімічний склад рослинних олив за насиченими жирними кислотами, а в табл.2 – за ненасиченими жирними кислотами [1, с.152; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с., 14, с.25; 15, с.40]. Як видно з табл. 1 і 2, основний хімічний склад олив складають пальмітинова, стеаринова,

олеїнова і лінолева кислоти. Крім того, пальмоядрова і кокосова оливи містять каприлову, капронову, лауринову і міристинову кислоти, а рицинова олива – рицинову кислоту, ріпакова олива – ерукову, ліноленову і гадолеїнову кислоти, лляна і соєва оливи – ліноленову кислоту.

У табл. 3 зведені фізико - хімічні властивості рослинних олив [1, с.152; 2, с.929; 3, 47с.; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с., 11, с.174; 12, с.3, 13, с.5]. Як видно з табл. 3, температура плавлення рослинних олив коливається від -23 до +30^{0}С (для ріпакової оливи від -15 до 4^{0}С), густина при 15^{0}С – від 905 до 974 кг/м^3 (для ріпакової оливи від 911 до 918 кг/м^3); температура деструкції – від 240 до 310^{0}С (для ріпакової оливи в межах 240-250^{0}С); число омилення від 170 до 258 мг КОН/г (для ріпакової оливи від 170 до 196 мг КОН/г); йодне число від 7,7 до 200 мг I_2/100г (для ріпакової оливи 94-106 мг I_2/100г), дистиляційне число – 25-54 (для ріпакової оливи 36,5). Рослинні оливи мають достатньо високу молекулярну масу в межах 850-940, що визначає їх низьку леткість навіть при глибокому вакуумі [12, с.3]. Для порівняння високов'язкий полібутен для сукцинімідних присадок має молекулярну масу 860, полібутен «тредкат-99» - 463 [23, с.210], а авіаційна олива МС-20 – 664 і вазелінова олива для приладів – 270 [24, с.113].

У жирах олив, окрім 95-97% гліцеридів, присутні воски, вільні жирні кислоти, спирти, мила, фосфатиди, вітаміни, барвники, ліпохроми, токофероли тощо [8, с.1; 9,с.1; 10, 448с., 11, с.174; 42, с.440]. Рослинні оливи нерозчинні у воді, малорозчинні у спиртах і добре розчиняються у хлороформі, чотирихлористому вуглеці, ацетоні, бензині, діетиловому ефірі, бензолі, сірковуглеці [3, 47с.].

Такі характеристики рослинних олив дають підстави для синтезу ефективних дисперсійних середовищ композиційних мастильних матеріалів [14, с.25, 15, с.40; 18, с.143; 25, с.100; 26, с.2] та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів і паст для механічної обробки металів [19, с.34; 27, с.2; 28, с.95].

Експлуатаційні властивості

Екологічні властивості

Екологічним властивостям мастильних матеріалів дають оцінку за біорозкладом і розчинністю у воді. Цим вимогам задовольняють синтетичні складні ефіри і рослинні оливи, а полігліколі, незважаючи на 90-100% біологічний розклад, мають 100% розчинність у воді. Рослинні оливи значно переважають нафтові оливи за екологічними властивостями.

(табл.4) [3, 47с.; 8, с.1; 16, с.188], які оцінені за розчинністю у воді, біорозкладом за 7 діб і за 21 добу, хімічним (ХПК) і біологічним (БПК) поглинанням кисню, співвідношенням ХПК/БПК тощо. Ці оцінки доповнюються перевіркою токсичності по відношенню до водних організмів і впливу на вищі рослини в ґрунтах.

Антифрикційні властивості

У роботі [2, с.929] на чотирикульовій машині тертя (число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань на одному ступені навантаження 10с, кульки з сталі ШХ-9; HRC 60-62; температура до 21°С)

Таблиця 1

Хімічний склад рослинних олив за насиченими жирними кислотами [1, с.152; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1, 10, с.448; 14, с.25, 15, с.40, 50, с.34]

Олива	Кислота, %									
	апр онова	Капр илова	Капр инова	Лаур инова	Мири стино ва	Паль Мітин ова	Стеар инова	Арахі нова	Бегс нова	Ліг оцер инов а
Маракова	-	-	-	-	0.5	2-4	1	0,5	1	1
Рицинова	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-
Пальмова	-	-	-	-	2	40-42	4-6	-	-	сліди
Пальмоядрова	0,5	4	5	50	15	7	2	сліди	-	-
Арахісова	-	-	-	-	-	10	3	3	2	2
Бавовняна	-	-	-	-	1	21	2	0,5	-	-
Соєва	-	-	-	-	сліди	7-10	3-5	0,5	-	-
Соняшникова	-	-	-	-	сліди	4-9	3-6	0,5	0,5	-
Льняна	-	-	-	-	-	6-7	3-5	сліди	-	сліди
Оливкова	-	-	-	-	-	7-16	1-3	-	-	-
Кукурудзяна	-	-	-	-	-	9-19	1-3	-	-	-
Кокосова	0.5	8	7	48	17	9	2	-	-	-
Суріпна	-	-	-	-	-	4-4,5	2	<1,8	0,5-0,6	0,6-1,0

досліджено протизадирні та антифрикційні властивості рослинних олив: оливкової, кукурудзяної, соняшникової, рицинової, а також з плодових кісточок сливи, вишні, абрикоса і насінні арахісу, ріпаку, томатів і винограду.

Таблиця 2

Хімічний склад рослинних олив за ненасиченими жирними кислотами
[1, с.152; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с ; 14, с.25; 15, с.40; 50, с 34]

Олива	Кислота, %						
	Пальмітолева	Олеїнова	Гадолеїнова	Ерукова	Рицинолева	Лінолева	Ліноленова
Ріпакова	сліди	15-60	2-7	5-60	-	15-20	7-9
Рицинова	-	7	-	-	80-88	3	-
Пальмова	-	38-41	-	-	-	8-12	-
Пальмоядрова	0,5	15	-	-	-	1	-
Арахісова	сліди	50	-	-	-	30	-
Бавовняна	0,5	29	-	-	-	45	1
Соєва	0,5	22-31	-	-	-	43-58	6-11
Соняшникова	сліди	14-35	-	-	-	50-75	0,1
Лляна	-	20-26	-	-	-	14-20	51-54
Оливкова	-	64-86	-	-	-	4-15	0,5-1
Кукурудзяна	-	26-40	-	-	-	40-55	1
Кокосова	0,2	7	-	-	-	1,3	-
Суріпна	-	15-32	-	38-50	-	15-21	8-10

Виконаний нами графічний аналіз результатів дослідження дозволив виявити деякі закономірності, які не були висвітлені авторами [2, с.929].

На рис.1 показана залежність навантажувальної здатності діаметра плями зносу d від осьового навантаження на 3 кульки N одинадцяти рослинних олив. Як видно з рис. 1, всі лінії за формою є обернені Z- криві, що дозволяє виділити два навантаження заїдання N_I і N_{II} і, відповідно, дві ділянки, що характеризують антифрикційні та протизносні властивості, що пов'язані з в'язкістю, сорбційною активністю та хімічною взаємодією 1-го порядку в об'ємі самого мастила (I) та з хімічною взаємодією

мастила з металевою поверхнею, завдяки чому утворюються полімери тертя, а на поверхні формуються багатошарові плівки (II). Задир І в

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості рослинних олив
[1, с.152; 2, с.929; 3, 47с.; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с.; 11, с 174, 12, с.3; 13, с.5; 50, с.34]

Олива	Температура плавлення (застигання), ^{0}С	Густина при 15^0 С, кг/м^3	Температура деструкції, ^{0}С	Молекулярна маса	Число омилення, мг КОН/г	Йодне число, мг I_2/100г	Диспергуюче число
Ріпакова	-15...-4	911-918	240-250	850-940	170-196	94-106	36,5
Рицинова	-18...-10	959-974	240-250	850-940	175-191	80-90	33,5
Лляна	-20...-18	930-936	-	-	188-192	170-200	-
Соняшникова	-19...-8	921-926	240-250	850-940	188-194	119-136	25
Соєва	-23...-20	922-934	-	-	191-194	114-137	-
Конопляна	-2...+2	905-930	-	-	191-198	100-116	-
Оливкова	-6...+4	914-919	240-310	850-940	189-196	75-88	54
Пальмова	+22...+30	921-947	-	-	196-206	34-61	-
Кокосова	+20...+28	923-938	-	-	253-258	7,7-10	-
Кукурудзяна	-15...+2	922-926	240-250	850-940	-	-	-
Арахісова	-3...+3	911-929	240-250	850-940	-	83-108	53
Виноградна	-20...-10	909-956	240-250	850-940	-	-	-
Томатна	-12...-7	920-929	240-250	850-940	-	-	-
Абрикосова	-22...-12	915-921	240-250	850-940	-	-	-
Сливова	-8...-5	915-920	240-250	850-940	-	-	-
Вишнева	-20...+16	921-929	240-250	850-940	-	-	-
Суріпна	-8...-6	-	240-250	850-940	-	105-122	-

присутності рослинних олив відрізняється від задиру при мащенні сталевих кульок мінеральними оливами: для перших діаметр плями зносу змінюється від 0,35-0,55мм до 0,65-0,85мм, коефіцієнт тертя від 0,06-0,10 до 0,09-0,14, а для других діаметр плями зносу – від 0,45-0,55мм до 3-4мм,

коефіцієнт тертя – від 0,07- 0,09 до 0,48-0,55 [29, с.42], що характеризує вже настання металевого контакту.

У табл. 5 зведені результати розрахунків за рис. 1 і роботи [2, с.929]. Навантажувальній здатності олив дано оцінку за критичним навантаженням на одну кульку в теоретичній точці контакту N_{iI} і N_{iII} (Н) та навантажуванням на одну кульку при зварюванні $N_{из}$ (Н); протизносним властивостям дано оцінку за індексом зношування кульок з сталі ШХ-15, який являє собою середній діаметр плями зносу від N_1 до N_{iI} ($\bar{d}_I$, мм) та від $N_{i\,I+I}$ до N_{iII} ($\bar{d}_{II}$, мм) при ступінчатому підвищенні навантаження; антифрикційним властивостям дано оцінку за індексом антифрикційності середнього коефіцієнта тертя ($\bar{\mu}_I$, $\bar{\mu}_{II}$) за попередньою схемою.

Таблиця 4

Екологічні характеристики олив [3, 47с ; 8, с.1; 16, с.188; 49, с.36]

Характеристики	Нафтова олива	Синтетичний складний ефір	Полі-етиленгліколь (М=300)	Рафінад ріпакової оливи
Розчинність у воді, %	0,01	0,01	100	0,1
Біорозклад (%):				
через 7діб	25	82	-	98
через 21 добу	45	94	100	100
Поглинання кисню (10^6, мг/л)				
хімічне	2,0-2,9	2,5	1,9	2,6-2,7
біологічне	0,45	-	-	1,5
ХПК:БПК	4,4-6,4	-	-	1,7-1,8

Таблиця 5

Антифрикційні, протизносні та протизадирні властивості рослинних олив

№ лінії на рис.1	Олива	Навантажувальна здатність, Н			Індекс зношування, мм		Індекс антифрикційності	
		N_{iI}	N_{iII}	$N_{из}$	$\bar{d}_I$	$\bar{d}_{II}$	$\bar{\mu}_I$	$\bar{\mu}_{II}$
1	ріпакова	258	517	820	0,39	0,82	0,087	0,076
2	вишнева	258	648	730	0,43	0,93	0,108	0,122
3	соняшникова	205	578	648	0,41	0,91	0,102	0,107

Продовження таблиці 5

№ лінії на рис 1	Олива	Навантажувальна здатність, Н			Індекс зношування, мм		Індекс антифрикційності	
		N_{II}	N_{III}	$N_{із}$	d_I	d_{II}	μ_I	μ_{II}
4	томатна	164	517	578	0,37	0,90	0,098	0,122
5	рицинова	205	459	578	0,43	0,96	0,068	0,105
6	оливкова	205	517	578	0,43	0,87	0,085	0,100
7	кукурудзяна	205	517	578	0,41	0,82	0,089	0,103
8	абрикосова	164	517	578	0,43	0,80	0,106	0,120
9	сливова	324	459	578	0,46	0,95	0,093	0,105
10	виноградна	258	459	578	0,47	0,81	0,108	0,117
11	арахісова	258	459	517	0,44	0,83	0,089	0,106

Комплексна оцінка цих властивостей олив дозволяє виділити такі ряди

за N_{II} сливова > ріпакова, вишнева, виноградна, арахісова > соняшникова > рицинова > оливкова, кукурудзяна > томатна, абрикосова;

за N_{III} вишнева > соняшникова > ріпакова, томатна, оливкова, кукурудзяна, абрикосова > рицинова, сливова, виноградна, арахісова,

за $N_{із}$ ріпакова > вишнева > соняшникова > томатна, рицинова, оливкова, кукурудзяна, абрикосова, сливова, виноградна > арахісова;

за d_I томатна < ріпакова < соняшникова, кукурудзяна < вишнева, рицинова, оливкова, абрикосова, арахісова < сливова, виноградна,

за d_{II} абрикосова, виноградна < ріпакова, кукурудзяна, арахісова < оливкова < томатна, соняшникова < вишнева, сливова, рицинова;

за μ_I рицинова < оливкова, ріпакова, кукурудзяна, арахісова < сливова < томатна < соняшникова < вишнева, абрикосова, виноградна;

за μ_{II} ріпакова < оливкова < кукурудзяна, рицинова, сливова, арахісова, соняшникова < виноградна, абрикосова, вишнева і томатна.

Оцінки (в балах) за місцем оливи в ряду ефективності дали такі результати:

ріпакова	13
кукурудзяна, арахісова	22
соняшникова, оливкова	23
вишнева	24
рицинова, сливова	25
виноградна, томатна	26
абрикосова	28

Таким чином, ріпакова олива є явним лідером серед рослинних олив за антифрикційними властивостями.

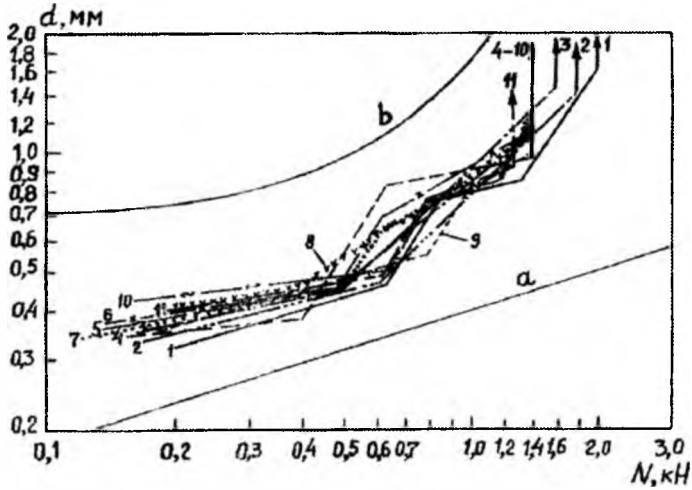

Рис. 1. Навантажувальна здатність рослинних олив при випробуваннях на ЧКМТ:

1 – ріпакова (——); 2 – вишнева (—— ··· ——); 3 – соняшникова (—— · ——); 4 – томатна (— — —); 5 – рицинова (—— · ——); 6 – оливкова (—— * ——); 7 – кукурудзяна (·····); 8 – абрикосова (□□□□□□); 9 – сливова (- - -); 10 – виноградна (—— ~ ——); 11 – арахісова (—— — ——); а – лінія пружної деформації за Герцем; b – лінія зношування без мащення

Дослідженнями [3, 47с.; 15, с 40] показано, що ріпакова олива за навантажувальною здатністю до заїдання і зварювання переважає такі рослинні оливи, як соняшникова, кукурудзяна, рицинова, оливкова і арахісова (табл. 6). У роботі [3, 47с] приведені порівняльні антифрикційні

характеристики рафінаду ріпакової оливи та нафтової оливи SN 150: при відношенні в'язкостей при 40 і 100^0C 4,4 для ріпакової оливи і 5,6 для нафтової оливи навантажувальна здатність становила 533 і 410 Н, а навантаження зварювання 574 і 451 Н відповідно. Механізм мастильної дії рослинних олив автори [3, 47с.] пояснюють утворенням на поверхнях тертя міцних плівок з вільних жирних кислот, спиртів, складних ефірів, що входять у склад олив.

Таблиця 6

Антифрикційні властивості рослинних олив

Олива	Навантаження заїдання на 1 кульку, N_i, Н		Навантаження зварювання на 1 кульку $N_{пр}$, Н		Індекс задиру J_3	
	[3]	[15]	[3]	[15]	[3]	[15]
Ріпакова	324	322	820	820	43,5	44,7
Соняшникова	324	322	648	648	35,4	36,3
Кукурудзяна	324	322	578	578	35,0	35,9
Рицинова	258	257	578	578	34,7	36,1
Оливкова	324	-	578	-	33,1	-
Арахісова	324	-	578	-	32,0	-

Тут виявлені певні закономірності:

- реологічні властивості олив визначаються їх молекулярною масою і ступенем ненасиченості молекул тригліцеридів;
- температура плавлення кислот і їх гліцеридів зростає з молекулярною масою і зменшується із збільшенням ступеня ненасиченості їх молекул;
- в'язкість зростає з молекулярною масою і знижується із збільшенням ступеня ненасиченості їх молекул.

Все це впливає на механізми мастильної дії рослинних олив.

Автори [21, с.105; 22, с.101] стверджують, що за теплотами адсорбції як характеристиками енергії зв'язку адсорбованих молекул з металевою поверхнею тертя (досліджені нафтова, рицинова оливи, олеїнова, рицинова і стеаринова кислоти, цетиловий спирт і цетиламін) можна визначити ефективність протизносної дії присадок. За даними цих авторів нами розрахований коефіцієнт кореляції між теплотами адсорбції і зносом на ЧКМТ, який становив $r_{1,2}$= -0,681, що менше критичного [30, с.30]:

$$|r_{1,2}| < r_{кр}\{\alpha=0,05; f=N-2=7-2=5\}=0,754.$$

що не дає підстав прийняти нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції, тобто надійного лінійного зв'язку між цими величинами не існує з ймовірністю p=1- α=0,95. Що находить пояснення в адсорбції ПАР при терті на металевих поверхнях, покритих оксидами і адсорбційною водою.

В'язкісно - температурна характеристика

Рослинні оливи мають добрі в'язкісно-температурні властивості і не потребують додаткового введення в'язкісних присадок типу полібутенів, полізобутиленів і поліметакрилату тощо. Так, індекс в'язкості ріпакової оливи сягає 167 [14, с.25], рафінаду ріпакової оливи 214, а нафтенової оливи SN 150 [3, 47с]. Щоби такий нафтеновій оливі досягнути індексу в'язкості 214, необхідно додати до 7% в'язкісної присадки.

У табл. 7 приведена кінематична в'язкість ріпакової і мінеральних олив. Як видно з табл. 7, в'язкісно-температурні характеристики ріпакової оливи і її хімічної модифікації наближені до мінеральних.

Таблиця 7

В'язкісно –температурна характеристика олив [14, с.25, 52, с.173]

Олива	Кінематична в'язкість ($мм^2/с$) при температурі (^0C)		
	20	60	100
Ріпакова	101	22	6,5
Сульфідована ріпакова олива			
3,5% S	751	120	30
6%S	1030	135	40
Авіаційна МС-20	1105	91,35	20,7
Приладна МВП	33,6	9,0	4,3
Авіаційна МС-14	672	61,0	14,9
Індустріальна І 20А	84,1	12,8	4,7
Турбінна Т-22	100 8	14,9	5,0

Хімічна модифікація

Зниження ненасиченості молекул рослинних олив досягають димеризацією, відома реакція полімеризації, яка приводить до отримання двоосновних кислот [3, 47с], реакцією переетерифікації [10, 448с] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміною ацильних груп складного ефіру (ацидоліз). Можливі обмінні реакції між гліцеридами.

Підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олив можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та окисленням її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [3, 47с].

Окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка рослинних олив з утворенням складних ефірів, моно- та дикарбонових кислот тощо.

Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олив є введення в їх структуру трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окислення [3, 47с., 5, 248с].

У роботах [4, с.733; 14, с.25; 15, с.40, 18, с.143, 19, с.34; 25, с.100, 26, 28, с.95; 51, с.49] розглянута технологія сульфідування ріпакової оливи, властивості отриманих продуктів та створення композиційних матеріалів на їх основі.

На рис. 2 приведені результати дослідження [55, с.926] зношування кульок з сталі ШХ-15 при випробуваннях на ЧКМТ (діаметр кульок 12,7 мм, число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань 10с) при мащенні аргоном (1), вазеліновою оливою (2), повітрям (3), розчином сірководню (4), сірководнем (5), порошком елементарної сірки в атмосфері аргону (6), розчином ди-трет-бутилтетрасульфіду (7), фтористим воднем (8), суспензією елементарної сірки (9). Як видно з рис. 2, зношування сталі в аргоні і повітрі наближено до зношування у вакуумі; зношування сталі у присутності сірки залежить від її агрегатного і хімічного стану: сірководень > розчин сірководню > розчин ди-трет-бутилтетрасульфіду > суспензія елементарної сірки > порошок елементарної сірки в аргоні.

У роботі [56, с.60] розглянуто вплив трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl ефірів фосфорної та тіофосфорної кислот у нафтеновій оливі (6 ммоль на 100г оливи) на зношування сталі ШХ-9 на ЧКМТ (діаметр кульок 12,7 мм, число обертів верхньої кульки 600 за хв.).

На рис. 3 показані збірні криві діаметра зношування кульок від навантаження (властивості досліджених ефірів фосфорної і тіофосфорної кислот та результату трибовипробувань на ЧКМТ приведені в табл. 8).

Як видно з рис.3 та табл.8, критичне навантаження, що витримує нафтенова олива, значно зростає у присутності ефірів фосфорної кислоти. Ще більше навантаження витримує олива з ефірами, що містять трихлорметильну групу, при цьому зміна довжини алкільних радикалів в алкоксигрупах або в трихлоралкогрупах практично не впливають на навантажувальну здатність. Аналогічні результати спостерігаються і з

ефірами тіофосфорної кислоти, що містить тіольну та тіонну сірку. Різниця полягала в тому, що введення трихлорметильної групи в сфіри

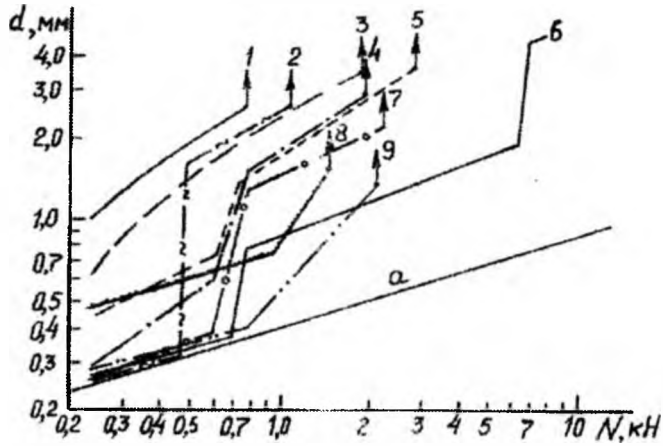

Рис.2 Залежність середнього діаметру плями зносу кульок зі сталі ШХ-15 при випробуванні на ЧКМТ у середовищі:

1-аргон; 2- вазелінова олива; 3- повітря; 4- розчин сірководню;

5- сірководень,6- порошок елементарної сірки в аргоні;

7- розчин ди- трет-бутилтетрасульфіду; 8- фтористий водень;

9- суспензія елементної сірки; а- лінії пружної деформації за Герцем

кислоти дають менший ефект, ніж у випадку ефірів фосфорної кислоти. При зростанні вмісту сірки в триалкілфосфітах і триалкілфосфатах критичне навантаження знижується. Кращі результати були отримані в ефірах з тіольною сіркою, ніж з тіонною. Ще більше зниження ефекту спостерігається для ефіру, що містить обидва типи сірки.

Механізм дії протизадирних присадок, що містять фосфор, пояснюють утворенням на поверхнях тертя проміжних плівок з фосфату заліза [57], а тих, що містять сірку, - утворенням плівок меркаптиду заліза [57, с.1] з наступним утворенням сульфіду заліза [58, с 104]. Дослідження антифрикційних властивостей сульфідів показало, що протизносні властивості зростають з пониженням міцності зв'язку S-S, а протизадирні властивості зростають з пониженням міцності зв'язку C-S [58, с.104].

Протизадирні присадки, що містять хлор, утворюють при терті з металом проміжні плівки хлористого або хлорного заліза, кристали яких мають шарову будову, що зменшує тертя в контакті і збільшує навантажувальну здатність поверхонь тертя [59, с.369].

Отримані результати необхідно врахувати при введенні елементів S, P, Cl в молекулу рослинних олив.

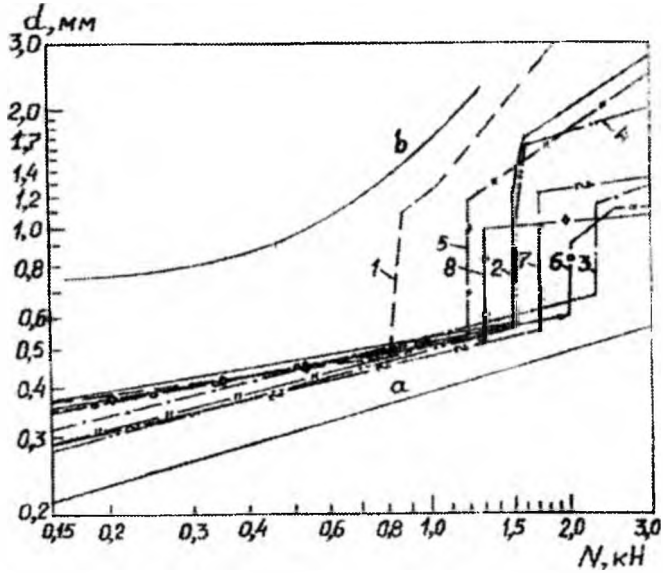

Рис.3 Залежність середнього діаметру плями зносу кульок зі сталі ШХ-9 від осьового навантаження при випробуваннях ефірів з фосфорної та тіофосфорних кислот у нафтеновій оливі [56, с.60]:

1- без добавки;

2- $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OPO(OC_2H_5)_2$; 3- $CCl_3(CH_2)_4OPO(OC_2H_5)_2$;

4- $CH_3(CH_2)_4SPO(OC_2H_5)_2$; 5- $CH_3(CH_2)_3OPS(OC_2H_5)_2$;

6- $CCl_3(CH_2)_4SPO(OC_2H_5)_2$; 7- $CCl_3(CH_2)_4OPS(OC_2H_5)_2$;

8- $CCl_3(CH_2)_4SPS(OC_2H_5)_2$; a- лінія пружної деформації за Герцем;

b- лінія зношування при сухому терті

Таблиця 8

Властивості досліджених ефірів фосфорної і тіофосфорної кислот [56, с 60]

№ кривої на рис.3	Сполука (добавки до нафтенової оливи)	Критичне навантаження на ЧКТМ, Н	Температура кипіння, C^{O} (мм рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	-	800	-	-	-
2	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2OP(OC_2H_5)_2$ ‖ O	1500	85-88(3)	1,0164	1,4150
3	$CCl_3(CH_2)_4OP(OC_2H_5)_2$ ‖ O	2270	155-156(2)	1,2685	1,4580
4	$CH_3(CH_2)_4SP(OC_2H_5)_2$ ‖ O	1500	145-146(6)	1,0434	1,4575
5	$CH_3(CH_2)_3OP(OC_2H_5)_2$ ‖ S	1200	135-136(3)	1,0412	1,4505
6	$CCl_3(CH_2)_4SP(OC_2H_5)_2$ ‖ O	2000	165-167(2)	1,2892	1,4940
7	$CCl_3(CH_2)_4OP(OC_2H_5)_2$ ‖ S	1700	153-154(4)	1,2647	1,4873
8	$CCl_3(CH_2)_4SP(OC_2H_5)_2$ ‖ S	1300	-	-	-

Використання олив

Загальні питання використання рослинних олив як мастильних матеріалів розглянуто в роботах [36, с.4; 44, с.275; 46, с.22, 47, с.12Е, 48, с.4, 49, с.6; 50, с.34].

У роботі [1, с.152], наведені приклади використання рослинних олив як мастильних матеріалів:

- пальмової оливи у складі МОГЗ – для прокатки металів;
- рицинової оливи після дегідратації та обробки P_2O_5 для синтезу антифрикційної і протизносної присадки для черв'ячних передач;
- ріпакової оливи і оливи з сурепиці у сульфідованому вигляді – для антифрикційних присадок;
- бавовняної оливи у вихідному, гідрованому або сульфідованому вигляді – для багатофункціональних присадок;

• соєвої оливи – для протизносних і антифрикційних присадок

У роботі [37, с 741] приведені порівняльні з нафтеновими оливами показники мастильних властивостей, в'язкісно-температурної характеристики, холодостійкості та низької корозійної активності ріпакової оливи, що дозволили її рекомендувати для вузлів тертя Разом з тим відзначається низька стабільність при гідролізі та дії тепла на ріпакову оливу.

У патенті [31] для безперервного лиття виробів з алюмінію і його стопів запропонована мастильна композиція на основі 65-95% гліцеринтриолеату, 5-35% рослинної оливи (ріпакової, кукурудзяної, рицинової, соняшникової, лляної, тунгової, оливкової, кунжутної), 0,05-1% інгібітору окислення 2,6-ди-трет-бутил-п-крезолу або його суміші з пропілгаллатом, 0,01-2% інгібітору корозії міді – 2-меркаптобензотіазолу та бактерицидних речовин – суміші 4-(2-нітробутил) морфоліну і 4,4(2-етил-нітрометилену)

У роботі [32, с.685] дана порівняльна оцінка антифрикційних властивостей нафтової оливи HD 90, що застосовується для коробки передач, та рослинних олив. Виявлено, що за протизадирними, протизносними та противтомними властивостями пальмова, кокосова, соєва оливи та олива земляного горіха у 1,8-2,9 рази перевищують нафтову оливу HD 90. Особливу ефективність виявлено для легкої фракції пальмової оливи з антиоксидантами.

У роботах [33, с 132; 48, с.7] дана порівняльна оцінка антифрикційних властивостей гудрону соняшникової, кісточкової та бавовняної олив та кісткового жиру з нафтовою оливою И-12А . Виявлено, що досліджені гудрони рослинних олив мають кращі протизносні і протизадирні властивості у всьому діапазоні досліджених навантажень порівняно з мінеральною оливою И-12А. Додавання у малов'язке мінеральне масло суміші жирових гудронів суттєво знижує коефіцієнт тертя і поліпшує якість металевих поверхонь контакту [48, с.7].

У якості протизадирних і протизносних присадок та композицій мастильних матеріалів досліджені антифрикційні властивості рослинних олив [34, с.174].

У роботі [35, с.891] досліджені властивості ріпакової оливи з присадками, що підвищують її антиокислюючу стабільність, що дозволило розробити мастильні композиції, які значно підвищили (порівняно з нафтовими мастилами) строк роботи гідравлічних систем, трансмісійні і ланцюжкові передачі

В якості антифрикційних присадок до мастильних олив запатентована присадка на основі сульфітованої суміші 25-75% тригліцеридів рослинних олив і 25-75% ненасичених складних ефірів парафіну, наприклад ефіри ненасиченої кислоти C_{18-22} і ненасиченого спирту C_{18-22} або складного ефіру рослинних олив (переважно ріпакової оливи) [38].

У патенті [43] запропонована екологічно чиста базова олива для гідравлічних рідин з покращеними в'язкісними і низькотемпературними характеристиками. Базова олива містить суріпну або соєву оливу, 0,5-5% антиоксиданту, вибраного з групи метоксифенолу, етоксифенолу, бутилгідрокситолуолу, метоксигідрохінону та інші або неопентилгліколей з монокарбоновою кислотою C_5-C_{10} або жирних кислот суріпної і соєвої олив, а в роботі [45, с.70] – вихідні рослинні оливи (переважно ріпакова олива) або їх синтетичні ефіри. При порівняльних випробуваннях нафтових та рослинних олив в гідравлічних системах при 50^0С, тиску 20-36 МПа і часі випробувань 1800 год відмічено зниження в'язкості (індекс в'язкості знизився від 180 до140) і зростання зносу для нафтових олив і відсутність цих змін для рослинних олив – індекс в'язкості залишився на рівні 210-220 [53, с.281]

У патенті [26] з метою підвищення антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі сульфідованої (1-20% сірки) ріпакової оливи за технологією [14, с.25] або її сумішей з мінеральними оливами у співвідношенні від 10:90 до 80:20 додатково введено 0,1-3,2% дифенілтіосечовини, 0,1-1,7% трифенілфосфіну, 0,1-1,7% бензтриазолу. В цій композиції оптимальний вміст сірки в хімічно зв'язаному вигляді в структурі сульфідованої ріпакової оливи складає 6,5-8,5%, дифенілтіосечовини 1,7-2,45%, трифенілфосфіну 0,1-0,9%, бензтриазолу 0,7-1,26% [15, с.40]. Органічні добавки, що містять трибохемоактивні елементи S, P, N добре розчинялися в сульфідованій ріпаковій оливі або її суміші з мінеральними оливами [19, с.54].

У патенті [3] запропонована концентрат-паста, яка отримана на основі неповного (30-65%) лужного гідролізу суміші ріпакової оливи і продуктів її сульфідування в межах 6-8% з додаванням мінеральної оливи. Концентрат-пасту запропоновано використати як мастило для обробки металів тиском (штампування, волочіння, прокатка тощо) і у вигляді водної емульсії – для обробки металів різанням [19, с.34].

У відкритих вузлах тертя сільськогосподарських, лісозаготівельних і будівельних машин і агрегатів використовують кальцієві пластичні мастила на основі ріпакової оливи, досягаючи їх ефективної роботи від –20 до $+80^0$С при мінімальному зношуванні і захисту від корозії [9, с.1].

Рослинні оливи рекомендовані використовувати у виробництві пластичних мастил для реборд коліс і стрілкових переводів на залізничних дорогах і трамвайних лініях, для мащення кабелів систем подачі в гірничій справі, вузлів підвісних канатних доріг, привідних агрегатів у тунелебудуванні [50, с.34].

Комбіновані мастильні матеріали готують на основі суміші рослинних і нафтових олив та синтетичних рідин при їх сумісності. Для відкритих зубчатих передач використовують мастильний матеріал на основі суміші рицинової і високов'язкої нафтової олив, риб'ячого жиру і ще низки добавок [50, с.34]. Така мастильна композиція стійка до дії вологи, працездатна у широкому діапазоні температур і має антикорозійні властивості. Масляні композиції на основі рослинних олив застосовують у якості консерваційних мастил [50, с.34].

Рослинні оливи широко використовують в МОТЗ і технологічному мащенні для металообробки. Відомий мастильний матеріал для витягування металевого дроту зі сплавів Ti, Nb, Ta, який містить рослинну та нафтову оливи з добавкою 1-10% порошку графіту [50, с.34].

Як протизносні і протизадирні присадки використовують 3% порошку сірки та 2,5-5% сульфідованої рицинової оливи, які додають до пластичних мастил на основі нафтових олив, загущених літієвими і натрієвими милами та силікагелем [5, с.69].

На відміну від нафтової оливи у системах рослинна олива – наповнювач виявлено взаємний вплив дисперсійного середовища і наповнювача: додавання до рицинової оливи 5-30% порошку слюди, графіту, дисульфіду молібдену приводить до збільшення навантаження до задиру і зменшення зносу при зростанні концентрації наповнювача, при цьому ефективність наповнювача зменшується в рядах:

- при концентрації 5%: слюда > MoS_2 > графіт;
- при концентрації 30% : MoS_2 > слюда > графіт [5, 248с.].

Мастила для приладів з покращеними протизносними властивостями готують на полярних оливах, наприклад на рициновій оливі [5, с.64], а добавка олеїнової кислоти до нафтової оливи зменшує коефіцієнт тертя, а збільшує зношування сталі [5, с.59].

Для отримання пластичних мастил застосовують продукти переробки рослинних олив: саломаси, технічний стеарин, олеїн, 12-оксистеаринову кислоту, частіше – рицинову, ріпакову і бавовняну оливи. Для суміші нафтенових і рослинних олив найбільше придатні для загущення літієві мила, при цьому мастила, що отримані на рициновій і соєвій оливах, мають кращі властивості, ніж на пальмовій і бавовняній

оливах [3, 47с]. Для нафтових дисперсійних середовищ ефективні загущувачі – кальцієві мила, що отримані з дистильованих жирних кислот бавовняної оливи [54, с.144].

Висновки

1. Застосування рослинних олив та їх відходів і хімічних модифікації як альтернативи нафтовим оливам і синтетичним рідинам для виробництва рідких олив, присадок, пластичних мастил та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів дозволяє вирішувати складні технічні та екологічні проблеми.
2. Найбільш раціональним є використання рослинних олив (і в першу чергу ріпакової оливи) як дисперсійні середовища, їх мила як загущувачі, а їх хімічні модифікації — як ефективні протизадирні і протизносні добавки. Перспективними в останньому є введення у склад жирних кислот і гліцеридів рослинних олив трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, N.
3. На базі ріпакової оливи (вихідної або сульфідованої) та суміші її з мінеральними оливами можливе створення ефективних рідких і пластичних мастил, паст та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів

1. Виноградова И.Е. Противоизносные присадки к маслам – М.: Химия, 1972. – С.152.
2. Крачун А.Т., Морарь В.Е., Крачун С.В. Исследование смазочных свойств некоторых растительных масел // Трение и износ. – 1990 - Т. 11. - №5. – С 929.
3. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Бандасаорв Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. М.: ЦНИИТЭИМС, 1992. – 47с.
4. Дослідження трибетехнічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально – і протизадирних їх властивостей / В. Кириченко, Л. Кириченко, В. Свідерський, Г. Сіренко, В. Ковтун // Праці симпозіуму «Трибофатика» – 23-27 вересня 2002р., Тернопіль. – Тернопіль: Терноп. держ техн ун-т ім.. І. Пулюя, 2002. – С.733.
5. Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам. – М.: Химия, 1982. – 248с.
6. Синицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. – М.: Химия, 1969. – 376с.
7. Hadlington S. // Chem. Brit. – 1991. – Vol. 27. - №1. - P.12.
8. Hubmann A. // Mineraloltechnik. – 1989. – Bd. 34, Nr.10. - S.1

9. Ihrig H. // Mineraloltechnic. – 1990. – Bd. 35, Nr.8. - S.1.
10. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. – М.: Пищепром, 1974. – 448с
11. Bisht R.P.S., Sivasankaran G.A., Bhatia V.K. // J. of Scientific and Indust. Research. – 1989. – Vol. 48, N4. – C.174.
12. Щербаков В.Г. Биохимия и товароведение масличного сырья. – М.: Пищепром, 1974, 1991. – С.3
13. Краткая химическая энциклопедия /Под ред. И.Л. Кнунянца. - М.: Химия, 1963. – Т.2. – С.5.
14. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М. Міхновського «Хімія і хімічна технологія мастильних матеріалів». - №8. – 1998. – С.25.
15. Кириченко Л.М.,Сіренко Г.О. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно - модифікованої ріпакової оливи // Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М. Міхновського «Хімія і хімічна технологія мастильних матеріалів». - №8. – 1998. – С. 40.
16. Von Moller U.J. // Tribologie und Schmierungstechnik. – 1990. – Bd. 37, Nr.4. – S.188.
17. Bhatia V.K., Alka Chandhry, Sivasankaran G.A. // JAOCS. – 1990. – Vol. 67, N1. – P.1.
18. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно – модифікованої ріпакової оливи // Зб. наук. праць Технол. ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування». – Хмельницький: Технол. ун-т Поділля, 1996. – С.143.
19. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун //Проблеми трибології. – № 1. – 2002. – С.34.
20. Vries R.J. // Perform. Chem. – 1988. – Vol.3, N2. – C.10, 12, 14, 17.
21. Groszek A.I. // ASLE Trans. – 1962. – Vol.5. – P.105
22. Rowe C.N. // ASLE Trans. – 1966. – Vol.6. – P.101.
23. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – К.: Техніка, 1978. – С.210.
24. Антифрикционные свойства кремнийорганических жидкостей и нагрузочная способность граничных слоев при трении алифатических и ароматических полиамидов / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д.

Герасимов, Н.Д. Журавлев // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С.113.

25 Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем /В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В.В.Ковтун // Зб. «Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах». – Хмельницький: Технол. ун-т Поділля, 2002. – Т.1. – С.100.

26. Пат. 18077А (Україна), МКИ С 10М1/28, С10М 1/18. Мастильна композиція / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. - №95031240 Заяв. 20.03.95. Опубл. 17.06.97. – Оф. бюл. «Промислова власність» - №5. – 1997.

27 Пат. 37362А (Україна), МКИ С10М1/28, С10М1/18. Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів. Опубл. 5.03.99.

28. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування // Вісник Технол. ун-ту Поділля, 2001. Ч.1.- №3 - С.95.

29. Кутьков А.А., Сиренко Г.А., Щеголев В.А. Жидкое стекло как смазочный материал для подшипников качения и зубчатых передач // Труды Новочерк. политехн. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки» - 1969.- №215. –С.42

30 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. 280с.

31. Пат. №4775418 (США), МКИ В28В 7/36. Отделяющие составы, содержащие глицерин-триолеат и растительное масло / Bohaychick Sohn, Lansdale Willie. – Заяв. №893728, 06.08.86. – Опубл. 4.10.88.

32. Odi-Owec Steven. Tribological properties of some vegetable oils and fats //Lubric. Eng. – 1989. – Vol.45. –N11. –P.685.

33. Боледзюк М.В., Гологан В.Ф. Смазочные материалы на основе гудронов растительных масел и технических жиров // Матер. докл. всесоюз. науч.-техн. конф. «Трибология и повторные ресурсы». – Кишинев, 20-22.09.89. – Кишинев. – С.132

34. Bisht R.P.S., Sivasakarah G.A., Bhatic V.K. Vegetable oils as lubricants and adolitives // J. Sci and Ind. Res. – 1989. – Vol. 48. - №4. – P.174.

35. Lappo Moki Eero, Stenmore Cieri, Linden Karl – Erik. Lubricating oil from rapessed oil // Biomass Energy and Ind.: 8 – th Eur. Conf. – Lisbon, 9-13.10.89. – Vol.2. – London – New York, 1990. – P.891.

36. Natural oils to the rescul // Ind. Lubr. and Tribol. – 1990. – Vol.42 N5. – P.4.
37. Schmilrtoffe von Acker Einsafr und Eigenschften von pflanzlichen Ölen und Fetten // BD i Baumaschinendiensf. – 1991. – Bd.27. – Nr.9. -S. 741.
38. Пат. №4970010 (США), МКИ С10М 135/06. Производные растительных масел как присадки к смазочным маслам / Erickson Frank, Anderson Robert E., Landis Phillips. – Заяв. №282014, 09.12.88. – Опубл.13.11.90.
39. Голдовский А.М. Теоретические основы производства растительных масел. – М., 1958. –С.3.
40. Белобродов В.В. Основные процессы производства растительных жиров. – М., 1966. –С.3.
41. Руководство по методам исследования, технохимическому и учету производства в масло -жировой промышленности. – Т.5. –Л., 1969. – С.3.
42. Белобродов В.В., Зайцев А.С. Масла растительных БСЭ. –Т.15. –1974. –С.440.
43. Заявка №3927155А (ФРГ), МКИ С10М 169/04, С10N40/08. Экологически чистое базовое масло для гидравлических жидкостей / Bongardt Frank, Schmid Karl, Wüst Reinold. – Заяв.№Р39271552, 17.08.89. – Опубл.27.02.91.
44. Селезненко Л.В., Лендьел И.В. Растительные масла из семян, выращенных на экологически загрязненных территориях - сырье для смазочных материалов // Тез. докл. 7 нефтехим. симпозиума, Киев, 15-20 окт. 1990. Киев, 1990. –С.275.
45. Lustav Adolf. Rapsöl oder Synthetische Ester. Trend ru umweltschonenden Hydraulikölenl Horscheid // Ind. – Ans. – 1991. – Bd.113. – Nr9. –S.70.
46. Worgetter Manfred. Schmierstoffe und pflam renölbasis // Forderungsdienst. – 1991. – Bd. 39. – Nr1. – S.22.
47. Pauve Ian I., Blase Melvin G. Development, technical difficulties and economic flasibility of cramle Deseal high temperature erucic acid lubricants // Amer. Inst. Chem. Eng. Summer Nat. Meet., Penver Colo. – Aug. 21-24, 1988. – Extend. Abstr. – S.I., s. a. – P.12E.
48. Иванов В.Е., Золотовицкий Я.М. Структурирование смазочных композиций отходами переработки растительных масел // Химия и технология топлив и масел. – 1990. - №4. –С.7.
49. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения // Химия и технология топлив и масел. – 1992. - №6. –С.36.

50. Растительные масла и животные жиры – сырье для приготовления товарных смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов, А. Лукса // Химия и технология топлив и масел. – 1992. - №4. – С.34.
51. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський // Тез. доп. Між нар. наук.-техн. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин». – 17-19.10.2001. – м. Хмельницький. – Хмельницький: Техн. ун-т Поділля, 2001. – С.49.
52. Чередниченко Г.И., Фройштетер Г.Б., Ступак П.М. Физико – химические и теплофизические свойства смазочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – С.173.
53. Lappalainen E., Vilenius M., Jokinen K. Hydraul. Pneum. Mech. Power. 1984. –Vol.30. N358. – P.281.
54. Теория и практика рационального использования горюче-смазочных материалов в технике / А.А. Джамалов, А.Ю. Евдокимов, М.Ю. Юнусов, Д.Д. Рузиева // Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. – 21-23.05.1991. – г.Челябинск. –Челябинск, 1991. – С.144.
55. Павенко Г.Ф. Смазывающие свойства химически активных продуктов, образующихся из органических сульфидов и галогенуглеродов в условиях граничного трения // Трение и износ. – 1990. – Т.11. -№5. – С.926.
56. Химическое модифицирование поверхностей трения / Н.И. Санин, Е.С. Шепелева, А.О. Мянник, Б.В. Клейменов // Новое о смазочных материалах. – М.: Химия, 1967. – С.60.
57. Godfrey D. //ASLE Trans. – 1965. – Vol. 8. – P.1.
58. Allum K.G., Forbes E.S. // J. Inst. Petrol. – 1967. – Vol. 53. – P.104.
59. Furey M.J. // Wear. – 1966. – Vol.9. – P.369.

Sirenko H., Savjak O. Vegetable oils as an alternative lubricants and additives. Investigation of lubricating properties of vegetable oils, rape-oil and sulphide rape-oil. It is shown, that the most effective is sulphide rape-oil. Fig 3, Tabl. 8. Litr.59.