

УДК 665.765-404.9:621.892.8

Ю.В. Велігорська, О.О. Папейкін, Л.В. Железний

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ОЛЕОМАСТИЛ НА КАРБОНОВИХ І ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТАХ

Державне підприємство “Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості ”МАСМА”, м. Київ

Представлені результати досліджень хімічного складу та властивостей олеомастил, виготовлених з використанням карбонів та дикарбонів кислот в якості органічного компонента загусника. Виявлено, що загущуюча здатність жирової основи різна, але всі олеомастила характеризуються низкою позитивних властивостей. Особливістю цих мастил є високі трибологічні та антиокиснювальні характеристики.

Введення

Серед широкого спектра високотемпературних мастил низкою позитивних характеристик відрізняються комплексні сульфонатні. Їм властиві високі захисні, адгезійні та трибологічні характеристики, механічна та колоїдна стабільність, але для покращення антиокиснювальних властивостей в їхньому складі необхідне застосування відповідних присадок [1]. Крім того, комплексні сульфонатні мастила не завжди відповідають жорстким вимогам біорозщеплюваності до сучасних мастил.

В останні десятиліття світове виробництво надлужних сульфонатів як миючих та диспергуючих присадок до моторних олів невпинно зросло. Однак, в останній час намітилася стійка тенденція до заміни, де це можливо, продуктів, вироблених з нафтохімічної сировини, на ПАР природного походження. Підвищена зацікавленість до олій та жирів для промислових потреб, є відповіддю на нестабільність нафтового ринку, економічні проблеми та екологічні негаразди.

Станом на сьогодні високий рівень екологічності мають гідратовані кальційові мастила (солідоли). Однак, низька верхня температурна межа застосування цих мастил (70°C) звужує область їх застосування. На наш погляд, назрілим і перспективним є розроблення нового покоління ма-

стил з верхню температурною межею застосування вище 150°C, складовою загусника яких є речовини, що отримуються з відновлювальної природної сировини. Нами проводяться науково-дослідні роботи зі створення технології виготовлення мастил, загусники яких є нанодисперсії карбонату кальцію, що стабілізовані органічними речовинами, у тому числі одержаними з сільсько-господарської сировини. Ці мастила отримали загальну назву “олеомастила”.

У даній роботі надані результати досліджень будови структурного каркасу та властивостей олеомастил, виготовлених із застосуванням стеарату, ацетату та адипінату кальцію в якості органічного компонента загусника.

Експериментальна частина

Мастила виготовляли за технологією, що включає такі стадії:

- розчинення розрахункової кількості карбонів чи дикарбонів кислот в нафтовій оліві і вуглеводневому розчиннику;
- солюбілізація розрахункових кількостей гідроксиду кальцію і промотора у вуглеводневому розчині кислот;
- карбонатація емульсії з утворенням надлужного компонента мастила;
- видалення вуглеводневого розчинника та промотора із суспензії надлужного компонента

мастила в оливі;

– термомеханічне оброблення мастила.

В якості дисперсійного середовища мастил використана нафтова олива, що містить 72,0 мас.% парафіно-нафтонових вуглеводнів, 21,6% легкої та 4,7% середньої ароматики, а також 1,7% смол. Показник penetрації модельних зразків мастил – $280 \pm 5 \text{ м} \cdot 10^{-4}$.

Для дослідження структури загусника олеомастил 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 за Бреггом-Брентано.

Для визначення верхньої температурної межі застосування олеомастил скористалися методом термогравиметричного аналізу (ТГА). Для дослідження застосовували термогравиметричний аналізатор Discovery TGA фірми TA Instruments (США).

Антиокиснювальну стабільність мастил визначали за ГОСТ 5734 «Смазки пластичные. Метод определения стабильности против окисления». Сутність методу полягає в окисненні мастила, нанесеного тонким шаром на мідну пластинку (каталізатор), і визначенні концентрації вільних кислот чи лугів, що змінюється у результаті протікання окиснювальних процесів. Критерієм стабільності мастил до окиснення є зміна їх кислотного числа. Температура досліджень – 150°C .

Механічну стабільність олеомастил оцінювали за зміною величини їх об'ємно-механічних характеристик після механічного руйнування. Застосовували методику ASTM D 1831 «Standard Test Method for Roll Stability of Lubricating Grease (Стандартний метод визначення стабільності мастил на роликовому стенді)» з деякими змінами: 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 [2].

Антизадирні властивості олеомастил, а саме: показник навантаження зварювання (Pз) визначено за ГОСТ 9490. Протизношувальні властивості (діаметр плями зношування) олеомастил визначено за методикою ASTM D 2266. У порівнянні з ГОСТ 9490 в методиці ASTM D 2266 передбачена на 22% нижча частота обертання, що зменшує вірогідність рідинного (гідродинамічного) режиму тертя, сприяє режиму граничного тертя і механохімічного зношення поверхонь тертя. Випробування здійснювали на машині тертя типу Falex FB Wear Test Machine. Характеристики мастил досліджені за наступними параметрами чотирикульової пари тертя:

- частота обертання – 1200 хв^{-1} ;
- навантаження – 392 Н (40 кгс);
- температура випробування – 25°C ;

– термін випробування – 1 год.

Характеристика протизношувальних властивостей мастил, а саме: діаметр плями зношування (Scar Diameter, D4Bs) – усереднене значення діаметра плям зношування сталевих куль.

Результати та їх обговорення

Олеомастила, як і сульфонатні та саліцилатні мастила, відносяться до так званих надлужних мастил. Термін надлужний використано для означення дисперсій, що вміщують надлишок гідроксиду металу, понад того, який необхідний для нейтралізації диспергуючого агента. Автори [3] 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. 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 формується компенсуючий гідроксидний шар (OH^-). Поступово відбувається молекулярно-кінетичне переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливорозчинними ПАР.

В інших роботах [4] стверджується, що, оскільки наноемульсійний «реактор» є системою високодинамічною, то будь-яке переміщення ультрадисперсних частинок твердої фази з емульсії в олеофазу маловірогідне. Автором висловлене припущення, що після досягнення певного розміру адсорбційно-сольватного шару емульсії, відбувається його миттєва перебудова з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізаційним шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому може сприяти підвищена сорбційна активність CaCO_3 і здатність ПАР утримуватись на його поверхні за рахунок хімічних зв'язків.

Відомо, що карбонат кальцію існує в чотирьох модифікаціях: 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 автори [1] пояснюють високим ступенем асоціації між цими паралельними пластинками.

Для встановлення природи ультрадисперсних речовин, утворених в процесі карбонатації в інвертних мікроемульсіях олеомастил, застосовували метод рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми олеомастил на стеараті, ацетаті та адипінаті кальцію зображені на рис. 1, незначною мірою 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 $2\theta, 13^\circ$. Інші дифракційні піки відносяться до $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 17,78, 28,42, 33,85, 47,08 та $50,84^\circ$. Масовий вміст $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$, розрахований з використанням програми Match! V.1.9a, складає для мастила на стеараті кальцію 59/41, на ацетаті – 57/43, на адипінаті – 56/44.

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. 1 не спостерігаються.

Рис. 1. Дифрактограми олеомастил на стеараті (1), адипінаті (2) та ацетаті кальцію (3)

Отже, РФА вказує на існування у складі загусника олеомастил тільки двох кристалічних фаз – кальциту та гідроксиду кальцію. Методика синтезу CaCO_3 оснований на взаємодії дисперсії гідроксиду кальцію з вуглекислим газом у нафтовій оливі. Зважаючи на це, не викликає сумніву, що неорганічна фаза загусника є композит типу ядро-оболонка. Ядро – це $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а оболонка – карбонат кальцію у формі кальциту.

Це явище подібне тому, яке спостерігають у системах надлужних сульфонатних мастил, де кальцит є домінуючою кристалічною формою [1].

На рис. 2 наведена залежність втрати маси олеомастил від температури. Горизонтальна ділянка на кривих свідчить про стійкість мастил до хімічних перетворень у діапазоні температур $0-300^\circ\text{C}$. При цьому не виключені фізичні перетворення, фазові переходи тощо. Вертикальний уступ на графіках у діапазоні $350-500^\circ\text{C}$ вказує на інтенсивне хімічне розкладання олеомастил.

Температура крапання олеомастил на стеараті кальцію, визначена у відповідності з ASTM D 566, складає 305°C , а на адипінаті та ацетаті кальцію перевищує 350°C . Враховуючи це та спираючись на результати ТГА, можна вважати верхньою температурною межею застосування олеомастила на стеараті кальцію – $250-280^\circ\text{C}$, а інших двох – $300-320^\circ\text{C}$. Для прикладу, верхня температура межа, що визначена за аналогічною ме-

тодікою, високотемпературного бентонітового мастила на тому ж дисперсійному середовищі не перевищує 200°C .

Рис. 2. Залежність втрати маси олеомастил на стеараті (1), адипінаті (2) та ацетаті кальцію (3) від температури (криві ТГА)

Основні характеристики, що впливають на ефективність та термін роботи мастил у вузлі тертя за високих температур, наступні [5].

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 змашувальної 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 кисню повітря. Іншими словами, це здатність мастила опиратися хімічній зміні свого вихідного складу. Втрата цієї здатності призводить до розкладання базової оливи, загусника та присадок, підвищенню випаровуваності та в'язкості. Продукти окиснення руйнують структуру мастила, погіршують його пластичність, підвищують термозміцнення.

3. Трибологічні властивості. Це дуже 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.

Деякі властивості модельних олеомастил наведені у таблиці у порівнянні з товарним комплексним сульфонатним мастилом Total Ceran HV (Франція).

Як свідчать дані таблиці, за показником колоїдної стабільності, тобто здатності мастил опиратися виділенню з них оливи і тривалий час зберігати свою колоїдну структуру, всі досліджені

мастила знаходяться на одному рівні, властивому надлужним мастилам. Вони мають високий ступінь досконалості структурного каркасу мастила тобто, що визначається формою, розмірами і однорідністю його структурних елементів.

За рівнем стійкості до агресивної дії кисню серед олеомастил ефективними виявилися мастила на стеариновій та дикарбоновій адипіновій кислотах. Відомо [6], що солі жирних кислот (мила) є каталізаторами окиснення. Стеарат кальцію у складі мастил прискорює 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 олеомастилах карбоксилатні групи карбонових кислот надійно зв'язані з сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок кальциту і тому не здатні виявляти каталітичну активність. Крім того, агрегативна стійкість тиксотропної системи сприяє ефективності дії природних інгібіторів нафтової оливи і утруднює проникнення молекул кисню в об'єм мастила.

Для мастила на ацетаті кальцію характерна низька антиокиснювальна стабільність, що проявляється у зміні кислотного числа, на порядок вищий, ніж у інших мастилах. Зумовлено це, мабуть, специфікою структури структурного каркасу мастила, що полегшує дифузію кисню в його об'єм та збільшує адсорбцію природних інгібіторів на поверхні кристалів кальциту, що призводить до інтенсифікації окиснювальних перетворень.

Висока стійкість до окиснення мастила Total

Ceran HV обумовлена наявністю в його складі спеціальних інгібіторів окиснення. Ці сполуки вводяться до складу мастила через його недостатню стабільність до окиснення, пов'язану з каталізуючою дією сульфатної сірки.

Вплив природи органічного компонента загусника на механічну стабільність олеомастил, як свідчать дані таблиці, проявляється по-різному. У мастилі на стеариновій кислоті за час випробувань не змінюються об'ємно-механічні характеристики, мастило на оцтовій кислоті – дещо ущільнюється, а мастило на адипіновій – майже у 2 рази розріджується. Це пов'язано зі змінами у структурному каркасі мастила, що призводять до зменшення сил зв'язку між окремими його частинками, а саме: кристалами кальциту та гідроксильними групами дикарбонової кислоти.

На рис. 3 наведені трибологічні характеристики олеомастил у порівнянні з мастилом Total Ceran HV (Франція).

Значення P₃ (рис. 3,а) для всіх мастил перевищує 3000 Н, що свідчить про їх високі антизадирні властивості. Треба відмітити, що для досягнення певного рівня P₃ у складі мастил застосовують сірковмісні добавки або наповнювачі. Часто це негативно позначається на антикорозійній чи антиокиснювальній стійкості мастила. Така тенденція виявлена, наприклад, у сульфатних мастилах, що містять сірку у складі компонентів загусника. Тому в товарних комплексних сульфатних мастилах типу Ceran HV обов'язково присутні інгібітори корозії та окиснення.

В олеомастилах високі значення P₃ досягну-

Властивості надлужних мастил

Показник	Кислота – компонент загусника			Total Ceran HV	Метод випробування
	стеаринова	оцтова	адипінова		
Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	1,8	2,6	3,13	2,15	ГОСТ 7142
Стійкість до окиснення при 150 ⁰ С, 10 год, мг КОН /г	3,9	31,9	2,8	1,1	ГОСТ 5734
Механічна стабільність. Зміна межі міцності на зсув при 20 ⁰ С. Індекс руйнування, %	0	6	52	0	ASTM D 1831 модифікований МАСМА

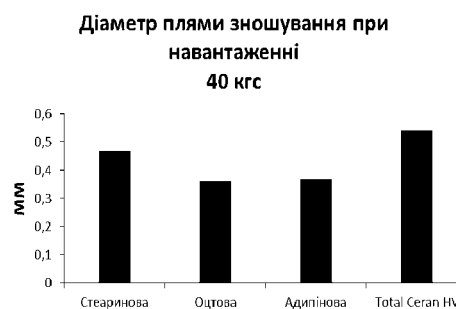
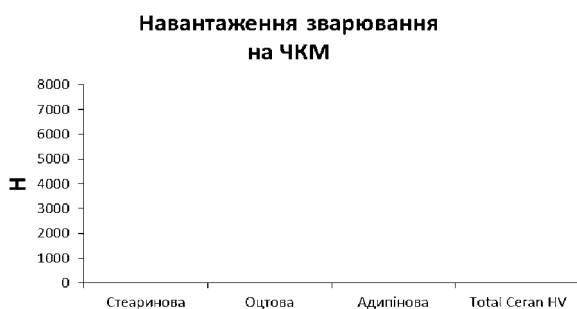


Рис. 3. Антизадирні (а) та протизношувальні (б) властивості олеомастил

то тільки за рахунок системи загусника без введення поліфункційних додатків. Максимальним значенням показника навантаження зварювання відрізняються мастила на ацетаті та адипінаті кальцію. За цим показником вони значно переважають закордонний аналог.

На рис. 3,б наведені значення D4Vs при 25°C. Відно, що цей показник у олеомастил мінімальний і переважає D4Vs мастила Total Ceran HV.

Згідно з встановленою нами сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок типу ядро-оболонка їх можна уявити собі як групу мініатюрних кульок. Ці кульки, мабуть, розділяють дві металічні поверхні за наявного відносного руху між ними, легко посуваються вздовж поверхні тертя, забезпечують їй захист, запобігають прямому контакту між поверхнями, ефективно зменшують тертя та зношування, що підтверджується результатами наших досліджень. Значення органічного компонента загусника карбонових та дикарбонових кислот у цьому процесі полягає у формуванні на поверхні металу граничного мастильного шару та участь у хімічних перетвореннях на поверхні тертя.

Висновки

Розроблено нове покоління високотемпературних антифрикційних мастил, складовою загусника яких є речовини, що можуть отримуватися з відновлювальної природної сировини.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в олеомастилах загусник є композитом типу ядро-оболонка, причому оболонка надана виключно кальцитною модифікацією карбонату кальцію.

Агрегативна стійкість тиксотропної системи

олеомастил забезпечує високий рівень їх антиокиснювальних властивостей, колоїдної та механічної стабільності.

За рівнем трибологічних характеристик олеомастила відповідають необхідному рівню для антифрикційних мастил і не поступаються кращим представникам надлужних комплексних сульфонатних мастил.

Оскільки олеомастила не містять додатків, усі їх позитивні властивості забезпечуються системою загусника.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Muir R.J. High performance calcium sulfonate complex lubricating grease // NLGI Spokesman. – 1988. – Vol.52. – № 4. – P.140-146.]
2. *Определение* механической стабильности высокотемпературных антифрикционных смазок / Железний Л.В., Мартынюк Н.А., Папейкин А.А. и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – № 5. – С.34-36.
3. *Кобилянський Є.В., Ішук Ю.Л., Альтишулер М.А.* Основи нанотехнологій мастильних матеріалів // Катализ и нефтехимия. – 2005. – № 13. – С.1-8.
4. *Пон Г.С.* Новітні уявлення щодо перебігу процесу карбонатації в мікроемulsії / Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 20. – С.35-37.
5. *Samman N.* High temperature greases // NLGI Spokesman. – 2007. –Vol.70. – № 11. – P.14-23.
6. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965. – 375 с.

Надійшла до редакції 22.04.2013