



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 65014

(13) C2

(51) МПК (2006)

C10M 115/00

C10M 101/04 (2006.01)

C10M 129/08 (2006.01)

C10M 137/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МАСТИЛЬНА КОМПОЗИЦІЯ "ГЛІРАПСОЛ-NS-MAPN"

1

(21) 2003043786

(22) 24.04.2003

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. №9, 2006р.

(72) Кириченко Віктор Іванович, Кириченко Людмила Мефодіївна, Свідерський Владислав Петрович

(73) Хмельницький національний університет

(56) UA 18077 A

UA 2000052732 (UA 59420 C2)

(57) Мاستильна композиція на основі суміші хімічно-модифікованих технічних рослинних олив (і, в першу чергу, ріпакової) з мінеральними оливами, яка відрізняється тим, що як базову оливу мاستильна композиція містить гліцеролізовану ріпакову

2

оливу "Глірапсол" і/або сульфیدовану до вмісту сірки в межах 0,2-2,5% мас. гліцеролізовану ріпакову оливу "Глірапсол-nS", а також хімічно з ними зв'язаний малеїновий ангідрид та присадку "трифеніл-фосфін-сульфід ТФФ-S + бензотриазол БТА" у співвідношенні компонентів композиції (в % мас.):

глірапсол і/або глірапсол-nS (n-0,2-2,5%)	25-92,5
малеїновий ангідрид	0,5-5,5
присадка-SPN "ТФФ-S+БТА"	0,25-2,5
мінеральна олива без присадок типу індустріальних (наприклад І-20А) або нафтових (наприклад № 5350)	решта.

Винахід відноситься до мاستильних матеріалів, зокрема, до мاستильних композицій на основі хімічно-модифікованих технічних рослинних олив.

Відома мاستильна композиція [2] на основі ріпакової оливи сульфідованої (РОС-п) із вмістом хімічно-зв'язаних сульфідних груп в межах $n=1-20\%$ мас. в суміші із мінеральними базовими оливами та з новими протизадирними присадками трифенілфосфітом (ТФФ) і бензотриазолом (БТА).

Відома мاستильна композиція [3] на основі ріпакової оливи сульфідованої РОС-п із вмістом: сульфідних груп в межах $n=1-10\%$ мас, а також хімічно конденсованого з ацильними залишками триацилгліцеридів оливи малеїнового ангідрида; згадану вже протизношувально-протизадирною присадкою композиція [4] на основі ТФФ - БТА.

Недоліками згаданих мастильних композицій є:

- недостатні антифрикційні властивості в парах тертя сталь-сталь;

- несприятливі в'язкісно-температурні характеристики, які виявляються в екстремальній різниці в'язкостей за температур v_{40} і v_{100} ($v_{40}\approx 230\div 300$, $v_{100}\approx 30\div 40$ ССт); прямі лінії цих характеристик в

логарифмічних координатах $\lg v = \lg T$ (метод Убеллодде-Вальтера) [1] мають дуже низькі значення коефіцієнта m даної залежності, тоді як для якісних мінеральних олив (індустріальних, нафтових) коефіцієнт $m=3,0-3,7$.

Причиною згаданих недоліків є недосконалість структури рослинних олив, (якщо їх розглядати як базові оливи) і, зокрема, ріпакової. Така недосконалість криється в гліцериновій компоненті триацилгліцеридів олив, а саме: 1) в надзвичайній "щільності" розміщення трьох високомолекулярних складно ефірних груп в гліцерині; 2) в наявності термодинамічно не стійкої групи похідної від вторинного гідроксиду (ОН) гліцерина (яка "затиснута" між двома ефірними групами від первинних гідроксилів).

В основу винаходу поставлена задача дослідження методів хімічної модифікації ріпакової оливи з метою суттєвого покращення властивостей оливи як базової для мастильних композицій. Нами запропонований і розроблений метод гліцероліза рослинних (і, в першу чергу, ріпакової) олив, який заключається у взаємодії триацилгліцеридно-ефірних груп із гліцерином за певних

(13) C2

(11) 65014

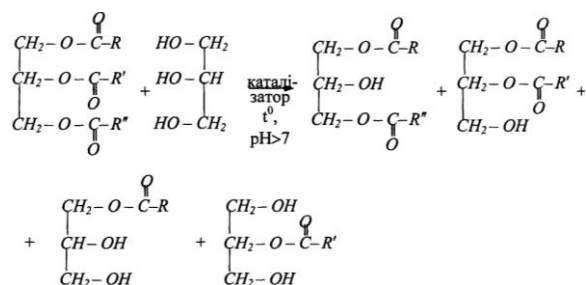
(19) UA

умов. При цьому має місце перерозподіл ефірних груп серед гідроксилів гліцерину:

- ефірні групи своєрідно "розріджуються", тобто триацил-ефіри перетворюються в ді-ацили та моно-ацили;

- певною мірою звільняються від ефірної структури вторинні (центральні) гідроксили гліцерина.

Тобто в перебігу гліцеролізу має місце утворення суміші моно- і ді-ацильних ефірних груп (таку суміш ми назвали "глірапсол" від терміну "гліцеролізована ріпакова олива") за схемою:



Як видно, гліцероліз веде: до "розрідження" ефірних груп в гліцериновій компоненті, вони стають енергетично стабільнішими та до виникнення певної кількості вільних гідроксильних груп OH⁻, які підвищують полярність і поляризуємість змащувального середовища в парах тертя. Отже, глірапсол - нова базова олива, яка має переваги перед самою ріпаковою і сульфидованою ріпаковою оливами:

- вона має позитивні функціональні характеристики: $t_{\text{СП}}=357^\circ\text{C}$;

$t_{\text{зам}}=-17,7^\circ\text{C}$, кислотне число - 4,61, в'язкість $\nu_{40}=38,3\text{сСт}$, $\nu_{100}=8,5\text{сСт}$;

- вона має добрі розчинні властивості і добре суміщується (змішується) зі всіма відомими мінеральними базовими оливами; зі всіма присадками, в т.ч. і запропонованою нами SPN-присадкою [4];

- вона показує задовільні триботехнічні характеристики, зокрема пляма зношування на чотирьохкульовій машині тертя (ЧКМТ) $d_{3\text{H}}=0,67$, коефіцієнт тертя $f=0,043$ по ГОСТ 9490-75;

- вона добре сульфидується в межах робочого вмісту сульфідних груп $n=1,0\div 10,0\%\text{мас.}$, хоча за високого вмісту S $n\approx 5\div 10\%\text{мас.}$ сульфидована олива глірапсол (яку називаємо "глірапсол-nS") виявляє досить несприятливу в'язкісно-температурну залежність, таку як і сульфитована ріпакова олива РОС-6÷РОС-8, коефіцієнт т графічної залежності $\lg v=\lg T$ - в межах 1,8-2,8;

- олива глірапсол добре змішується із сульфидованими оливами: глірапсол-nS і РОС-n (частіше мова йде про РОС-6), що важливо з точки зору використання її в процесах компаундування - створення мастильних композицій.

Крім того виробництво і використання олив глірапсол і глірапсол-nS сприяють вирішенню актуальної в Україні проблеми розширення сировинної бази паливно-мастильних матеріалів, зокрема, за рахунок такої поновлювальної сировини як ріпакова олива.

Стосовно вирішення проблеми підвищення змащувальних характеристик не тільки даної мас-

тильної композиції, а і багатьох інших на основі хімічно-модифікованих технічних рослинних олив (і в першу чергу, ріпакової), то нами встановлено, що цю проблему можна вирішувати з допомогою малеїнового ангідрида [3]. Використання саме малеїнового ангідрида оснований на його здатності вступати в реакції конденсації (типу реакцій Дільса-Альдера) із ненасиченими ацильними залишками молекул триацил-, ді- і моно-ацилів гліцеридів олив. Крім того, малеїновий ангідрид конденсується з молекулами олив ще і за рахунок сульфідних чи дисульфідних груп сульфидованих олив: РОС-6 [2] та глірапсол-nS, покращуючи їх експлуатаційні характеристики.

Звертаємо увагу на важливу обставину: випробуваннями, проведеними нами, доказано ще раз (перший раз три роки тому, результати випробувань викладені в заявці [3]), що малеїновий ангідрид в композиціях їх новими базовими оливами на основі ріпакової чи інших рослинних олив чинить виключно сприятливий вплив на якість композицій, покращуючи триботехнічні і, зокрема, антифрикційні їх показники (плями зношування $d_{3\text{H}}$, коефіцієнт тертя f тощо).

Загальновідомо, що самі базові оливи, взагалі, і на основі рослинних олив, зокрема, виявляють помірну якість за триботехнічними показниками. Наприклад,

-г лірапсол: $d_{3\text{H}}=0,55$; $f=0,056$;

- глірапсол-2S: $d_{3\text{H}}=0,62$; $f=0,068$.

Конденсація цих олив із малеїновим ангідридом вмістом 1,5% значно покращує значення $d_{3\text{H}}$ і f :

- глірапсол: $d_{3\text{H}}=0,36\text{мм}$; $f=0,043$;

- глірапсол-2S: $d_{3\text{H}}=0,40\text{мм}$; $f=0,046$.

Ще одне суттєве (хоча і традиційне) питання вирішували ми при створенні даної мастильної композиції, а саме: вибір ефективних протизношувально-протизадирних присадок. Відомою високоякісною універсальною S-P-N-присадкою є діалкілдітіо-фосфат цинка (ДАДФ-Зn) [4]. Вона відмінно зарекомендувала себе в складі нашої композиції, але вона не виробляється в Україні (ми використовували польський "Акорокс"). Для нас представляв практичний інтерес створення P-N-присадки шляхом хімічної модифікації розробленої нами раніше [2] присадки на основі трифеніл-фосфіна (ТФФ, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$), бензотриазола (БТА) і сульфитованої ріпакової оливи (РОС-n).

Модифікація даної присадки (ТФФ-БТА-РОС-n) запропонована нами, базується на чітко вираженій властивості ТФФ: вступати в реакцію із сульфуром

S_X^0 з утворенням нової сполуки три феніл-фосфінсульфіду (ТФФ-S), який, власне, і є головною компонентою нової присадки.

Метод одержання нової S-P-N-присадки є надзвичайно простим: в 100г глірапсоло (чи глірапсоло-1S) розчиняють 1,3г ТФФ при перемішуванні і нагріванні до 110°C , потім при $135-140^\circ\text{C}$ вносять 0,4г розмолотого сульфур (S_X^0) і нагрівають до повного розчинення і потім ще 0,5год. при 150°C ; при 110°C вносять 0,5г БТА, розчиняють і при 110°C нагрівають ще 0,5год. В 100г базової оливи

Як видно з таблиці заявлена мастильна композиція за антифрикційним ефектом і технічними характеристиками перевищує сульфидовану ріпакову оливу з присадками трифенілфосфіном і бензотриазолом.

Джерела інформації

1. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. - М. - Химия, 1998, - 488с.

2. Патент №18077А (Україна), МК И С10М1/28, С10М1/18. Мастильна композиція. - Опубл. 17.06.1997. - Оф. Бюл. "Промислова власність" - №5 - 1997.

3. Заявка на патент №2000052732 від 15.05.2000р. МКІ С10М1/28; МКІ С10М1/18. Мастильна композиція.

4. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. Изд-во МГУ, 1971, с.350.