



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87852** (13) **U**

(51) МПК (2014.01)

**C10M 115/00**

**C10M 101/04** (2006.01)

**C10M 129/08** (2006.01)

**C10M 137/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 09224**

(22) Дата подання заявки: **22.07.2013**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.02.2014**

(46) Публікація відомостей **25.02.2014, Бюл.№ 4**  
про видачу патенту:

(72) Винахідник(и):

**Кириченко Віктор Іванович (UA),  
Кириченко Людмила Мефодіївна (UA),  
Свідерський Владислав Петрович (UA)**

(73) Власник(и):

**ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ,  
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький,  
29016 (UA)**

## (54) МАСТИЛЬНА КОМПОЗИЦІЯ "ГЛІРАПСОЛ-nS-MAPN"

(57) Реферат:

Мастильна композиція на основі суміші хімічно-модифікованих технічних рослинних олив (і, в першу чергу, ріпакової) з мінеральними оливами. Як базову оливу мастильна композиція містить гліцеролізовану ріпакову оливу "Глірапсол" і/або сульфидовану 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 "трифенілфосфін-сульфід (ТФФ-S) + бензотриазол (БТА)".

UA 87852 U



Корисна модель належить до мастильних матеріалів, зокрема до мастильних композицій на основі хімічно-модифікованих технічних рослинних оливо.

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

Відома мастильна композиція [3] на основі ріпакової оливи сульфидованої РОС-п із вмістом: сульфідних груп в межах  $n=1-10$  % мас, а також хімічно конденсованого з ацильними залишками триацилгліцеридів оливи малеїнового ангідриду; згадану вже протизношувально-протизадирною присадкою є 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 Убелодде-Вальтера) [1] мають дуже низькі значення коефіцієнта  $m$  даної залежності, тоді як для якісних мінеральних оливо (індустріальних, нафтових) коефіцієнт  $m=3,0 \div 3,7$ .

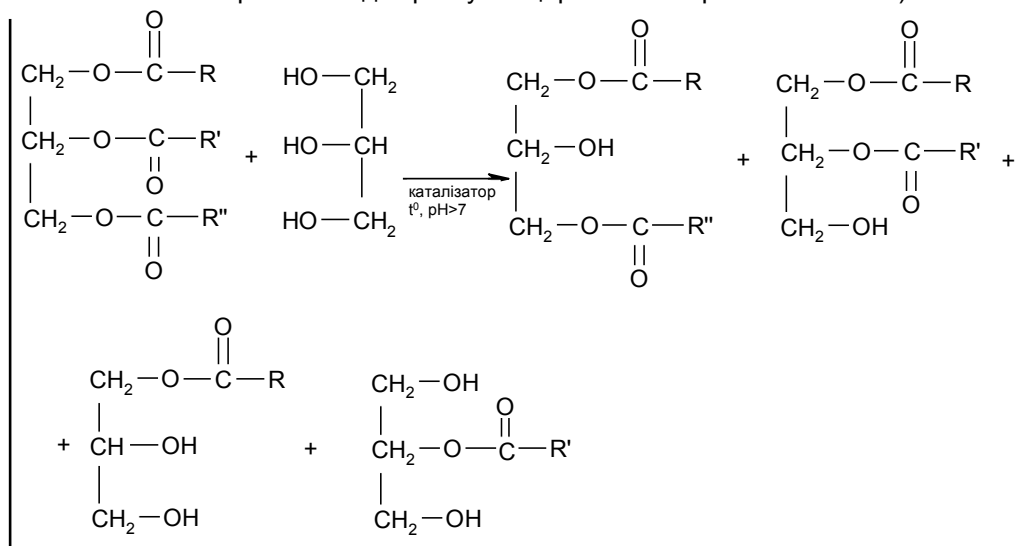
Причиною згаданих недоліків є недосконалість структури рослинних оливо, (якщо їх розглядати як базові оливи) і, зокрема, ріпакової. Така недосконалість криється в гліцериновій компоненті триацилгліцеридів оливо, а саме:

- в надзвичайній "щільності" розміщення трьох високомолекулярних складноефірних груп в гліцерині;
- в наявності термодинамічно не стійкої групи похідної від вторинного гідроксилу (ОН) гліцерину (яка "затиснута" між двома ефірними групами від первинних гідроксилів).

В основу корисної моделі поставлено задачу дослідження методів хімічної модифікації ріпакової оливи з метою суттєвого покращення властивостей оливи як базової для мастильних композицій. Нами запропонований і розроблений метод гліцеролізу рослинних (і, в першу чергу, ріпакової) оливо, який полягає у взаємодії триацилгліцеридно-ефірних груп із гліцерином за певних 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  $\text{OH}^-$ , які підвищують полярність і поляризованість змащувального середовища в парах тертя. Отже, "Глірапсол" - нова базова олива, яка має переваги перед самою ріпаковою і сульфидованою ріпаковою олівами:

- вона має позитивні функціональні характеристики:  $t_{\text{сн}}=357$  °С;
- $t_{\text{зам}}=-17,7$  °С, кислотне число - 4,61, в'язкість  $v_{40}=38,3$  сСт,  $v_{100}=3$  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];

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

- вона добре сульфидується в межах робочого вмісту сульфідних груп  $n=1,0\div 10,0$  % мас, хоча за високого вмісту  $Sn=5\div 10$  % 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  $\tau$  графічної залежності  $lgv=lgT$  - в

10 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.

15 Крім цього 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.

20 Стосовно вирішення проблеми підвищення змащувальних характеристик не тільки даної мастильної 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 ангідриду [3]. Використання саме малеїнового ангідриду засновано 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.

25 Звертаємо увагу на важливу обставину: випробуваннями, проведеними нами, доказано ще раз (перший раз був описаний в патенті України № 59420, 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  $d_{3H}$ , коефіцієнт тертя  $f$  тощо).

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

- "Глірапсол":  $d_{3H}=0,55$ ;  $f=0,056$ ;

- "Глірапсол"-2S:  $d_{3H}=0,62$ ;  $f=0,068$ .

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

- "Глірапсол":  $d_{3H}=0,36$  мм;  $f=0,043$ ;

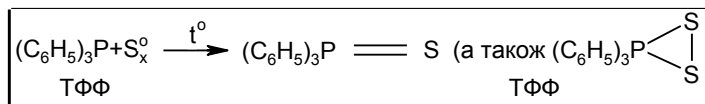
- "Глірапсол"-2S:  $d_{3H}=0,40$  мм;  $f=0,046$ .

40 Ще одне суттєве питання вирішували ми при створенні даної мастильної композиції, а саме: вибір ефективних протизношувально-протизадирних присадок. Відомою високоякісною універсальною S-P-N-присадкою є діалкіл-дитіо-фосфат цинку (ДАДТФ-Zn) [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 трифенілфосфіну (ТФФ,  $(C_6H_5)_3P$ ), бензотриазолу (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  $S_x^\circ$  з утворенням нової сполуки трифенілфосфін-сульфіду (ТФФ-S), який, власне, і є головною компонентою нової присадки.

50 Мастильну композицію нової S-P-N-присадки отримують наступним чином: в 100 г глірапсолу (чи глірапсолу-IS) розчиняють 1,3 г ТФФ при перемішуванні і нагріванні до 110 °С, потім при 135-140 °С вносять 0,4 г розмолотого сульфур ( $S_x^\circ$ ) і нагрівають до повного розчинення і потім ще 0,5 год. при 150 °С; при 110 °С вносять 0,5 г БТА, розчиняють і при 110 °С нагрівають ще 0,5 год. В 100 г базової оливи міститься 2,2 г присадки ТФФ-S+БТА ( $C\approx 2,15$  % мас.).



Випробування на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) низки створених нами композицій "Глірапсол-nS-МаР-N" як з присадкою ТФФ-S + БТА, так і традиційною присадкою ДАДФ-Zn показали, що за своїм триботехнічним впливом вона не поступається кращій S-P-N-присадці ДАДФ-Zn.

- 5 Поставлена задача вирішується тим, що мастильна композиція "Глірапсол-nS-МаР-N" на основі хімічно-модифікованих технічних рослинних олив (і, в першу чергу, ріпакової) або сумішей її з базовими мінеральними оливами в якості базової оливи використовується гліцеролізована ріпакова олива "Глірапсол" чи інша гліцеролізована олива або (і) сульфідована до вмісту сірки в межах 0,2÷2,5 % мас. гліцеролізована ріпакова олива "Глірапсол-nS", а також
- 10 хімічно з ними зв'язаний малеїновий ангідрид та нова присадка "трифеніл-фосфін-сульфід ТФФ-S і бензотриазол БТА", при наступному співвідношенні компонентів композиції (в мас. % в межах від - до)

"Глірапсол"	або (і)	25÷92,5
"Глірапсол-nS" (n-0,2÷2,5 %)		
малеїновий ангідрид		0,5÷5,5
присадка-SPN "ТФФ-S+БТА"		0,25÷2,5
мінеральна олива типу		
індустріальних (наприклад, 1-20)	або нафтових	решта.
(наприклад № 5350)		

Приклади:

1. Композиція 1.

глірапсол	100 г.
малеїновий ангідрид	2,0 г.
присадка ТФФ-S+БТА	2,2 г.

- 15 Розчиняють при перемішуванні в 100 г глірапсолу 1,3 г ТТФ при 100-110 °С, потім при 135-140 °С вносять 0,4 г розмолотого сульфур ( $S_x^\circ$ ) і нагрівають до повного розчинення, а потім ще 0,5 год. при 150 °С; далі при 110 °С вносять 0,5 г БТА і нагрівають ще 0,5 год. Потім при 110 °С вносять 2,0 г малеїнового ангідриду і нагрівають ще 50-60 хв.

2. Композиція 2.

глірапсол	25 г
глірапсол-2S	25 г
малеїновий ангідрид	2,0 г
присадка ТФФ-S+БТА	2,2 г
мінеральна олива I-20A	50 г.

- 20 3. Композиція 3.

глірапсол	25 г
глірапсол-2S	25 г
малеїновий ангідрид	2,0 г
присадка ДАДФ-Zn	2,2 г
"Акорокс"	
мінеральна олива I-20A	50 г.

4. Композиція 4.

глірапсол	25 г
глірапсол-2S	25 г
малеїновий ангідрид	2,0 г
присадка ТФФ-S+БТА	2,2 г
нафтова олива № 5350	50 г.

5. Композиція 5.

глірапсол	50 г.
малеїновий ангідрид	0,51 г.
присадка ТФФ-S+БТА	2,6 г.
мінеральна олива I-20A	50 г.

6. Композиція 6.

глірапсол	50 г
малеїновий ангідрид	5,9 г
присадка ТФФ-S+БТА	1,8 г
мінеральна олива I-20A	50 г.

7. Композиція 7.

глірапсол	50 г
-----------	------

малеїновий ангідрид 2,0 г  
 присадка ТФФ-S+БТА 0,25 г  
 мінеральна олива І-20А 50 г.  
 8. Композиція 8 - патент № 18077А, (Україна).

ріпакова олива 89,9 г  
 сірка 6 г  
 дифенілтіомочевина 1,5 г  
 трифенілфосфін 1,3 г  
 бензотриазол 1,3 г.

9. Композиція 9 [патент України № 59420]

ріпакова олива 20,5 г  
 сірка 6 г  
 малеїновий ангідрид 2,5 г  
 трифенілфосфін 0,5 г  
 бензотриазол 0,5 г.

Фізико-механічні характеристики мастильних композицій приведені в таблиці.

Таблиця

Номер композиції	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Найменування показника									
Діаметр плями зносу, $d_{\text{зн}}$ , мм	0,37	0,4	0,50	0,4	0,36	0,38	0,42	0,59	0,5
Коефіцієнт тертя, $f$	0,045	0,044	0,046	0,047	0,06	0,04	0,043	0,09	0,04
Критичне навантаження, $P_{\text{кр}}$ , Н	800	820	790	830	625	810	805	530	490
Кінематична в'язкість, $\nu$ сСт при									
40 °С	38,6	82	81	80	34,9	35,2	34,85	299,2	290
100 °С	8,6	12,17	12,0	13,73	6,92	7,1	7,0	34,6	33,0

5

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

Джерела інформації:

10

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

2. Патент № 18077А (Україна), МКИ С10М 1/28, С10М 1/18. Мастильна композиція.

3. Патент № 59420 від 15.05.2000 р. МПК С10М 1/28; МПК С10М 1/18. Мастильна композиція.

15

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

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20

Мастильна композиція на основі суміші хімічно-модифікованих технічних рослинних олив (і, в першу чергу, ріпакової) з мінеральними оливами, яка **відрізняється** тим, що як базову оливу мастильна композиція містить гліцеролізовану ріпакову оливу "Глірапсол" і/або сульфидовану 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 "трифенілфосфін-сульфід (ТФФ-S) + бензотриазол (БТА)", при наступному співвідношенні компонентів композиції (мас. %):

"Глірапсол" і/або "Глірапсол-nS" 25-92,5  
 (n-0,2-2,5 %)  
 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 решта.  
 (наприклад № 5350)

---

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601