

Г.О. Сіренко¹, О.В. Кузишин¹, В.П. Свідерський², Р.В. Гриневич²
**Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях
наноплівок полігліколів**

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Хмельницький національний університет
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Приведені результати дослідження антифрикційних властивостей полігліколів, як доданків до рослинних олив, та полібутенів, нафтових, мінеральних та синтетичних олив в умовах граничного навантаження. Показано, що навантажувальна здатність полігліколевих олив лінійно залежить від молекулярної маси олив лише для певного класу.

Ключові слова: рослинні оливи, полігліколі, полібутени, мінеральні, нафтові та синтетичні оливи, навантажувальна здатність, діаметр плями зносу.

Стаття поступила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Сучасний стан використання рослинних олій як мастильних матеріалів – машинних олив, пластичних колоїдних систем, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), мастильних паст, брикетів і покриттів – та дослідження їх хімії і технології та створення композицій на їх основі стимулює вичерпаність розвіданих покладів нафти. 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. Рослинного походження олії і жири як основа мастильних матеріалів стають конкурентоздатними до мастильних матеріалів, що отриманні з нафти, газу і вугілля, із-за легкого відновлення сировини, їх нетоксичності і майже 100%-го біорозкладу. Перевага біологічної безпеки рослинних олив і полігліколів над мінеральними і синтетичними оливами характеризується:

– високою розчинністю у воді перших (наприклад, рафінаду ріпакової оливи 0,1-0,3%, поліетиленгліколю з молекулярною масою $M=300$ 100%) і поганою розчинністю останніх (нафтової оливи і синтетичного естеру 0,01%);

– високим біорозкладом через 7 діб рафінаду ріпакової оливи 98%, поліетиленгліколю 90%, а нафтової оливи – лише 15-25%;

– високим біорозкладом через 21 добу рафінаду ріпакової оливи 100%, поліетиленгліколю 100%, а нафтової оливи – лише 35-45%;

– хімічним поглинанням кисню (ХПК) рафінадом ріпакової оливи $(2,6-2,7) \cdot 10^6$ мг/л, поліетиленгліколем $1,9 \cdot 10^6$ мг/л, а нафтовою оливою $2,0-2,9 \cdot 10^6$ мг/л;

– біологічним поглинанням кисню (БПК) рафінадом ріпакової оливи $1,5 \cdot 10^6$ мг/л, а нафтовою оливою лише $0,45 \cdot 10^6$ мг/л. Таким чином, рослинні оливи та полігліколі забезпечують високу біологічну безпеку мастильних матеріалів на їх основі.

Разом з тим, антифрикційні протизносні і протизадирні властивості рослинних олив залишаються низькими. За цими показниками мінеральні і синтетичні оливи значно переважають рослинні оливи. Хімічна модифікація рослинних олив була спрямована на зниження ненасиченості молекул шляхом димеризації, полімеризації, реакціями переестерифікації одноатомними спиртами (алкоголіз) та ацидолізом. Підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олив можна досягти шляхами ізомеризації подвійних зв'язків та окисненням її нестабільних компонентів з наступною очисткою. Окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка рослинних олив з утворенням естерів, моно- і дикарбонових кислот тощо. Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олив є введення в їх структуру трибохемоактивних елементів S, P, Cl, які, разом з наданням рослинним оливам певних протизадирних і

Якісні показники лінійних поліетиленгліколів

Марка	ММ	n	t _{кр}
ПЕГ-200 (р)	200	4-5	–
ПЕГ-400 (р)	400	9	–
ПЕГ-600 (р)	600	13-14	–
ПЕГ-1500 (т)	1500	34	40-46 (45)
ПЕГ-2000 (т)	2000	45-46	48-55 (48,5)
ПЕГ-4000 (т)	4000	90-91	50-55 (53)
ПЕГ-6000 (т)	6000	136	52-56 (54,5)

протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окиснення, але при цьому знижуються екологічні властивості мастил. Разом з тим не в'ячена структура отриманих модифікацій і механізм формування граничних мастильних шарів.

Основним ідейним стрижнем є той факт, що антифрикційні, протизадирні і протизносні властивості рослинних олів можна значно покращити багатостадійними процесами, наприклад, окиселюванням, з наступним сульфидуванням і композуванням з полігліколями. Таким чином, зберігається висока розчинність у воді, висока швидкість біорозкладу, хімічне і біологічне поглинання кисню. Пошук структури полігліколів як доданків до рослинних олів дозволяє створити композиції, що мають високі антифрикційні властивості при підвищеній екологічній безпеці.

Метою даної роботи є дослідження антифрикційних властивостей полігліколів, як доданків до рослинних олів, в умовах граничного навантаження, які утворюють наноплівки на металевих поверхнях.

I. Експериментальна частина

1.1. Об'єкт дослідження. Поліалкіленгліколи або просто полігліколи є продуктами конденсації двоатомних спиртів (гліколів). За хімічною структурою вони представляють собою поліетери з довгими ланцюгами, молекула яких містить дві вільні гідроксильні групи. Найбільший практичний інтерес як мастильні оливи на сьогодні представляють поліетиленгліколи і поліпропіленгліколи – продукти конденсації відповідно етиленгліколю і пропіленгліколю.

Поліалкіленгліколи можуть бути одержані різними способами:

- взаємодією етиленгліколю, пропіленгліколю або інших гліколів з оксидами вуглеводнів (оксидом етилену, оксидом пропілену або їх сумішами);
- конденсацією з відщепленням води від гліколів;
- прямою полімеризацією оксиду етилену або оксиду пропілену в присутності каталізаторів (калій гідроксиду, цинк хлориду і ін.).

Найбільш зручний перший спосіб одержання поліалкіленгліколів. Можна одержати різноманітні за

хімічною структурою і довжиною ланцюга поліалкіленгліколи в залежності від взятих для реакції вихідних гліколів, оксидів вуглеводнів і умов ведення процесу.

У залежності від довжини молекулярного ланцюга і структури поліалкіленгліколів їх в'язкість може змінюватися в широких межах: від 5 до 10.000 сСт при 50° С. Температура застигання поліпропіленгліколів значно нижча, ніж поліетиленгліколів, що зв'язано з наявністю в молекулі поліпропіленгліколів бокових метильних груп.

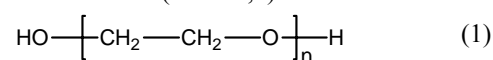
Поліалкіленгліколи змішуються у всіх співвідношеннях з водою, спиртами, але не розчинні у вуглеводнях, утворюють колоїдні розчини з рослинними оливами безпосередньо або у воді.

На сьогодні виробляють як розчинні, так і не розчинні у воді поліалкіленгліколи. Сировиною для них служать ненасичені газові вуглеводні (етилен, пропілен і ін.), які одержують з природного газу або в процесі нафтопереробки.

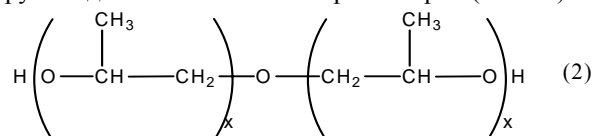
У табл. 1-5 приведені якісні показники полігліколів. У табл. 1-5: ММ – середня молекулярна маса; n – ступінь полімеризації; t_{кр.}, °С – температура кристалізації; С(ОН), % – гідроксильне число; η, сПз – динамічна в'язкість; К.ч., мг КОН/г – кислотне число; ρ, кг/м³ – густина; ν, сСт – кінематична в'язкість; А(η) – індекс в'язкості; t_{сп.}, °С – температура спалаху; ; t_{заст.}, °С – температура застигання; С(ОЕГ), % – вміст оксидетильних груп; Г.ч., мг КОН/г – гідроксильне число.

Досліджувані у даній роботі речовини за структурою можна розділити на такі групи:

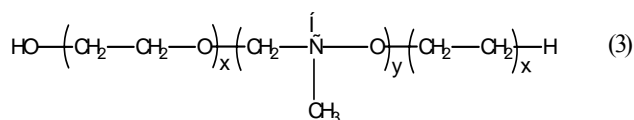
I. Поліетиленгліколи (табл. 1,2):



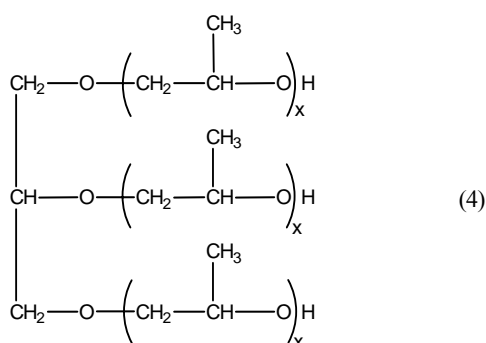
II. Лінійні поліпропіленгліколи. Це двоосновні гомополімери оксиду пропілену. Вміст активних кінцевих ОН-груп збільшується по мірі зменшення молекулярної маси олігомеру. До цієї групи відносяться мастила марок Лапрол (табл. 3):



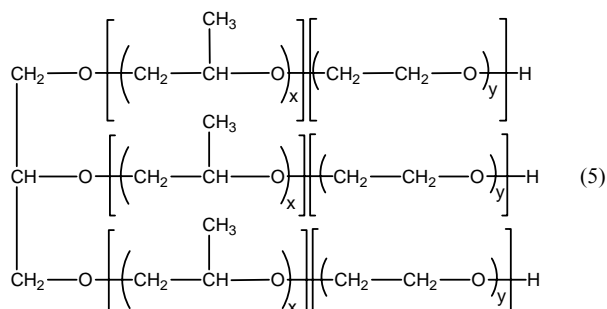
III. Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену (табл. 4) (x ≠ y):



IV. Розгалужені поліпропіленгліколи на основі гліцерину. До цієї групи відносять оливи Лапрол-503, Лапрол-3003, Лапрол-6003, Polyol LG-56 (MM=3000). (якісні показники оливи Лапрол 503: MM – 500; OH – 10%; pH – 6,5; $\eta_{25^\circ\text{C}}$ – 310 сПз; К.ч. – 0,12 мг KOH/г):

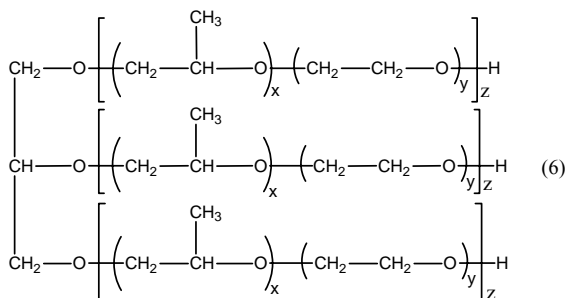


V. Блоккополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину з розташуванням оксіетильних груп на кінці ланцюга ($x > y$). До цієї групи відносять такі оливи: Лапрол-3503-2-Б-6, Лапрол 5003-2Б-10, Лапрол 5003-2Б-12, Лапрол 6503-2Б-18, Проксанол ЦЛ-3 (р), Проксанол-268 (т) (табл. 5):



Якісні показники оливи Лапрол 5003: MM – 5000; C(OH) – 1,07%; pH – 6,45; $\eta_{25^\circ\text{C}}$ – 830 сПз; К.ч. – 0,04 мг KOH/г.

VI. Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину ($x < y$):



Лапрол 3503-2-70 (аналог Syntheso D-201) – статистичний кополімер на основі гліцерину та оксиду етилену (містить 70% оксиду етилену).

Лапрол 3503-2-65 – на основі гліцерину, містить оксиду етилену 65% і оксіетильні ланки розміщені на кінці ланцюга.

Лапрол 10003-2-70 – статистичний кополімер на основі гліцерину та оксиду етилену (містить 70% оксиду етилену), молекулярна маса 10000.

Syntheso D-201 містить 70% оксіетильних груп.

Syntheso D-202 – статистичний кополімер на основі гліцерину і оксиду етилену. Якісні показники оливи Syntheso D-202: $v_{20^\circ\text{C}}$ – 800 сСт; $v_{40^\circ\text{C}}$ – 300 сСт; $v_{50^\circ\text{C}}$ – 200 сСт; $\rho_{20^\circ\text{C}}$ – 1080 кг/м³; $t_{\text{ст.}}$ > 250°C; $t_{\text{заст.}}$ < 20°C; A(η) – 230.

В якості порівняльних об'єктів дослідження вибрані полібутени (полібутен для сукцинімідних присадок; полібутен Тредкат-99), нафтові оливи (Vitorex-334; Esso-Christo 5350; Risella-33; Risella-33+50% ПВБЕ; Risella-17; НКМ-40; НКМ-70; KPL-201; Witco CL-1000; Witco CL-1200; Witco CL-1500), мінеральні оливи (Компресорна-12(М); Індустріальна-20; Авіаційна МС-20; Вазелінова медична), та синтетична нафтова олива без (Полі- α -олефінова) та з (Полі- α -олефінова+ 4%СКЕПа) присадкою.

1.2. Прилад та методика антифрикційних досліджень. Навантажувальну здатність та протизносні властивості олив досліджували на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) [1-5]: кульки зі сталі ШХ-15(HRC 52-54) діаметром 12,7 мм; час навантаження 1хв. і 4 год., а число обертів верхньої кульки 1140 і 1470 об. за хвилину при випробуваннях на навантажувальну здатність та протизносні властивості відповідно (в останньому випадку осьова навантага на три кульки дорівнювала $p = 200$ Н).

Розрахунок товщини наноплівки, що утворюються на поверхнях тертя приведені в роботах [6-7].

II. Результати та обговорення

Результати випробувань на ЧКМТ на навантажувальну здатність (навантаження заїдання на одну кульку N_i) та протизносні властивості (середній діаметр плями зносу d_i) полігліколів та інших олив зведені в табл. 6.

Як видно з табл. 6, за навантажувальною здатністю оливи розташовані у ряд: полігліколеві ($N_i=238-447$ Н) > полібутенові ($N_i=201-320$ Н) > мінеральні ($N_i=201-281$ Н) > нафтові ($N_i=164-3280$ Н), а за протизносними властивостями:

полібутенові ($d_i=0,45$ мм) > полігліколеві (0,41-0,77 мм) > нафтові ($d_i=0,46-0,93$ мм) > мінеральні ($d_i=0,57-1,07$).

Відомо, що підвищення вмісту вологи в полігліколевих оливах знижує протизносні властивості олив і якісні показники поліетилену.

Додавання до нафтової, полі- α -олефінової та полігліколевої олив протизадирних, протизносних і в'язкісних присадок приводить до значного зниження температури спалаху (табл. 6).

На рис. 1-4 приведена залежність навантаження заїдання на одну кульку від молекулярної маси

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості поліетиленгліколів					
Показники	ПЕГ-200	ПЕГ-1500	ПЕГ-2000	ПЕГ-4000	ПЕГ-6000
Г.ч., мг КОН/г	-	65,0	51,9	26,01	18,4
$t_{кр.}, ^\circ\text{C}$	-	45	48,5	53	54,5
pH 5%водного розчину	6,6	6,8	6,05	5,65	5,3
масова доля золи, %	0,04	0,	0,08	0,07	0,08
масова доля води, %	0,44	0,17	0,8	0,45	0,35

Таблиця 3

Якісні показники лінійних поліпропіленгліколів					
Марка	ММ	C(OH),%	pH	$\eta_{25^\circ\text{C}}, \text{сПз}$	К.ч.,мг КОН/г
Лапрол 202	200	16,75	5,25	58	0,08
Лапрол 602	600	5,55	5,6	86	0,08
Лапрол 1002	1000	3,13	6,3	156	0,03
Лапрол 2002	2000	1,5	5,85	316	0,07

Таблиця 4

Якісні показники статистичних кополімерів оксидів пропілену та етилену					
Марка	$\eta(t), \text{сПз}$	ММ	pH	C(OH),%	C(OEG), %
Лапрол 1502-2-70	260 (25 °C)	1500	5,5	2,20	70
Лапрол 2502-2-70	504 (25 °C)	2500	6,6	1,37	70
КСМ	-	2500	-	-	70
Orites 125 DS	-	1150	-	-	72,8
Orites 270 DS	423 (30°C)	2400	6,5	1,35	72,8
ЕНД 62/152 Н	-	-	-	-	48
Вreох CL-660	-	600	-	-	-
Вreох CL-1300	-	1300	-	-	-
Вreох CL-1400	-	1400	-	-	-
Лапрол 4002-2-70	-	4000	-	-	70
Лапрол 10002-2-70	-	10000	-	-	70

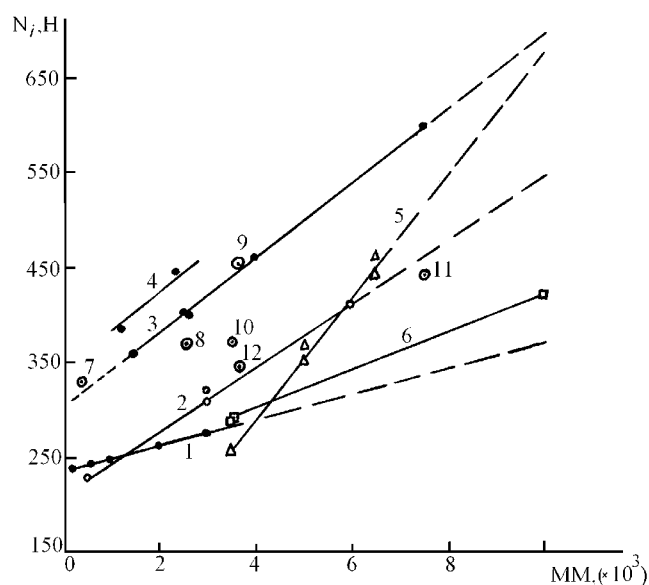


Рис. 1. Залежність навантажувальної здатності від молекулярної маси полігліколів при випробуванні на ЧКМТ (N_i – навантаження на одну кульку):

- 1–лінійний поліпропіленгліколь; 2–розгалужені поліпропіленгліколі на основі гліцерину; 3–статистичний кополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (70%) Лапрол; 4–статистичний кополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (%) Orites; 5- блоккополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (6-8%) на основі гліцерину; 6– статистичний кополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (70%) на основі гліцерину; 7– поліетиленгліколь ПЕГ-400; 8–кополімер оксиду пропілену (30%), оксиду етилену (67%) та гліцеринових залишків із зірковою будовою молекули; 9–Syntheso-202; 10–Syntheso-201 N; 11–Гідропол-200; 12–Проксанол ЦЛ-3.

Таблиця 5

Якісні показники блоккополімерів оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину

Марка	ММ	С (ЕОГ), %
Лапрол-3503-2Б-6	3500	6
Лапрол 5003-2Б-10	5000	10
Лапрол 5003-2Б-12	5000	12
Лапрол 6503-2Б-18	6500	18
Проксанол ЦІ-3 (р)	3600	–
Проксанол-268 (т)	14000	–

Таблиця 6

Антифрикційні та в'язкісно – температурні властивості і температура спалаху мінеральних і синтетичних оливо для етиленових компресорів надвисокого тиску

Олива	Антифрикційні властивості на ЧКМТ		Кінематична в'язкість (мм ² /с) при температурі		Температура спалаху, °С	
	N _i , Н	d, мм	45°С	90°С	закритий тигель	відкритий тигель
1	2	3	4	5	6	7
Vitorex-334	238	0,60	49,7	11,3	206	-
Esso-Christo 5350	213	0,69	53,8	10,6	212	-
Risella-33	205	0,55	52,5	11,9	202	-
Risella-33+50% ПВБЕ	199	0,65	49,1	10,4	202	221
Risella-17	217	0,63	361	68,7	85	170
НКМ-40	164	0,93	12,3	4,2	-	-
НКМ-70	203	0,66	47,8	10,7	195	-
KPL-201	201	0,46	83,2	15,9	205	-
Witco CL-1000	185	0,87	89	15,4	220	-
Witco CL-1200	190	0,45	143	23,0	230	>240
Witco CL-1500	195	0,46	184	26,0	250	>250
Компресорна-12(М)	220	0,46	215	29,5	250	>250
Індустріальна-20	278	0,92	110	11,5	-	-
Авіаційна МС-20	242	1,07	32,6	9,2	-	-
Вазелінова медична	281	0,57	414	20*	-	-
Полі –α-олефінова	201	0,65	44,6	10,0	-	-
Полі –α-олефінова+ 4%СКЕПа	287	0,61	235**	35,8*	306	-
Полібутен для сукцинімідних присадок	277	0,61	258**	39,1*	240	-
Полібутен Треджат-99	320	0,45	5839	288*	285	-
Полігліколева КСМ	201	0,45	1074	53,7*	275	-
Orites-210 DS	398	0,77	232	61	218	-
Лапрол 2502-2-70	447	0,64	237	59	220	250
Лапрол-2002	402	0,68	230	60	216	
Лапрол-3003	238	0,62	163	40,5	234	
Polyol LG-56	308	0,41	176	41,8	-	-
Syntheso D-201	320	0,52	175	41,7	-	-
Syntheso D-201N	287	0,61	245	62	242	>250
Syntheso D-202	370	0,56	262	62,2	106	120
Breox CG-1300	451	0,67	265	57,9	238	270
Breox CL-1400	328	0,63	205	63,2	214	285
	369	0,66	222	58,2	247	290

* 100 °С; ** 50 °С

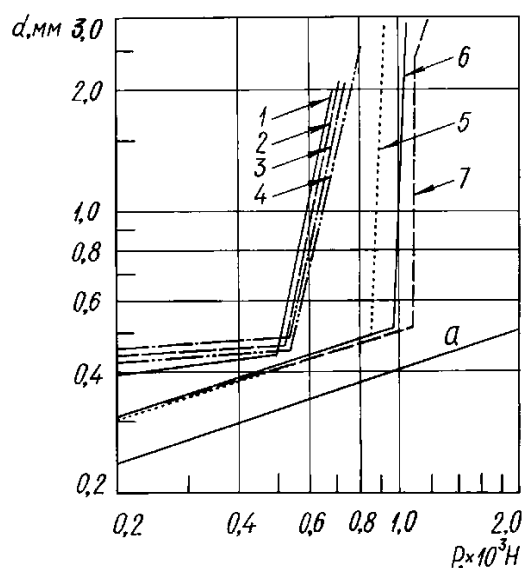


Рис. 2. Залежність плями зносу (d) від осьового навантаження на три кульки (P) для лінійних поліпропіленгліколів та статистичних кополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену:
1 – Лапрол 202; 2 – Лапрол 602; 3 – Лапрол 1002;
4 – Лапрол 2002; 5 – Лапрол 1502-2-70; 6 – Лапрол 2502-2-70; 7 – Orites 210 DS.

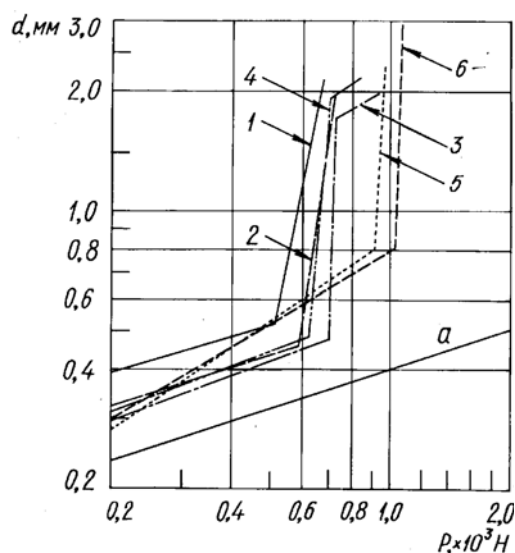


Рис. 3. Залежність плями зносу (d) від осьового навантаження на три кульки (P) для розгалужених поліпропіленгліколів на основі гліцерину:
1 – Лапрол 503; 2 – Лапрол 3003; 3 – Лапрол 3503-2-70; 4 – Лапрол 3503-2-65; 5 – Лапрол 5003; 6 – Лапрол 10003-2-70.

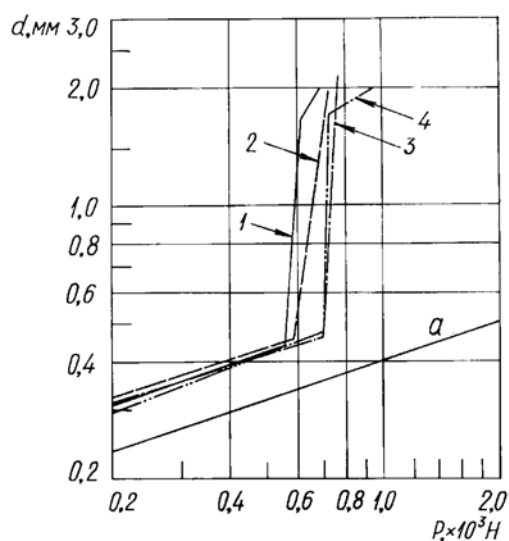


Рис. 4. Залежність плями зносу (d) від осьового навантаження на три кульки (P) для розгалужених поліпропіленгліколів:
1 – Polyol LG-56; 2 – Лапрол 3003; 3 – Syntheso 201 DS; 4 – Лапрол 3503-2-70.

полігліколевих оливах та від осьового навантаження. Як видно з рис. 1, із зростанням молекулярної маси полігліколей навантажувальна здатність зростає лінійно, при цьому для кожного класу полігліколей спостерігається різний нахил прямої до осі абсцис. За зростанням кута нахилу полігліколі розташовані у мажорантний ряд (за нумерацією кривих на рис. 1):

$$(1) < (6) < (2) < (3,4) < (5). \quad (7)$$

На рис. 2 приведена залежність плями зносу (d) від осьового навантаження (P) для лінійних поліпропіленгліколів та статистичних кополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену. Як видно з рис. 2, статистичні кополімери оксиду етилену та оксиду пропілену дають значне збільшення навантажувальної здатності у порівнянні з лінійними

поліпропіленгліколями. Із полігліколевих оливах найбільш високими протизносними властивостями володіє олива Orites 210 DS (рис. 2).

Як видно з рис. 3, 4 розгалужені поліпропіленгліколі на основі гліцерину дають значне збільшення навантажувальної здатності зі збільшенням молекулярної маси олігомеру.

Висновки

1. Полігліколеві оливи перевищують мінеральні, нафтові та синтетичні нафтові оливи за протизадирними властивостями та близькі до протизносних їх властивостей.

2. Навантажувальна здатність полігліколевих олив залежить від їх молекулярної маси лінійно, але ця властивість характерна для олив певного класу.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної і прикладної хімії, магістр;
Свідерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин;
Гриневич Р.В. – старший науковий співробітник.

- [1] Р.М. Матвиевский *Температурный метод оценки предельной способности машинных масел*. АН СССР, М. (1956).
- [2] Г.В.Виноградов, Ю.Я. Подольский, М.Д. Безбородько. *Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание*. АН СССР, М. (1962).
- [3] Г.А. Сиренко, А.С. Смирнов. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // *Вопросы теории трения, износа и смазки*. **215**. С.38 (1969).
- [4] Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов. *Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев (1975).
- [5] Р.М. Матвиевский. *Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов*. Наука, М. С. 5 (1971).
- [6] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунок товщини плівки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(3), сс. 520-527 (2005).
- [7] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівки мінеральних олив від навантаження і температури // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 593-600 (2006).

H. A. Sirenko¹, O.V. Kuzyshyn¹, V.P.Sviderskyi², R.V. Grinevych²

Wear Ability of Solid States with Nanofilms of Polyglycols on Theirs Surfaces

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²Khmelnitsky National University 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The results of investigation of antifriction properties of polyglycols as additions to vegetable oils and polybutene, naphthenic, mineral and synthetic oils under conditions of boundary loading are presented. It is shown that loading capacity of polyglycol oils depends on molecular weight (linearly for each class).