

УДК 621.891

**О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА
В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ¹***Марченко Д. Ю.², Бойко М. В.³*

IMPLEMENTATION OF SELECTIVE TRANSFER IN THE ENVIRONMENT OF VEGETABLE OIL

Marchenko D. Y., Boiko M. V.

This paper deals with the possibility of the implementation of the selective transfer in eco-friendly lubricants. It is established that selective transfer during friction of brass on steel in the lubricant, based on vegetable oils can be implemented only in the case, where preliminarily it will create conditions for mechanically activated process of transesterification of triacylglycerols by monohydric alcohols.

Keywords: vegetable oil, hydrolysis, alcoholysis, selective transfer, chelate complex, protective copper film, acylglyceride.

В последнее время все более актуальными становятся смазочные материалы на основе биологически разлагаемых масел, которые не наносят существенного вреда окружающей среде [1]. К таким, безусловно, относятся растительные масла. С химической точки зрения они представляют собой сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот — триацилглицериды [2] (рис. 1).

Из многочисленных работ, посвященных избирательному переносу [3–5], известно, что этот режим реализуется в системах трения скольжения, когда одно из трущихся тел выполнено из сплава меди (бронза, латунь), а другое — из стали. При этом необходимо присутствие в жидком смазочном материале хелатирующих реагентов, т.е. соединений способных образовывать бис-хелатные комплексы меди, например, такие как бис-глицерат меди (II) (рис. 2).

Из общих химических соображений ясно, что природный растительный жир может быть источником глицерина или его неполных эфиров, которые также могут образовывать бис-хелатные комплексы, способствующие реализации режима избирательного переноса. Пример такого комплекса на основе диацилглицерида представлен на рис. 3.

Глицерин и его неполные эфиры могут быть получены путем щелочного или кислотного гидролиза, а также за счет процесса перэтерификации триацилглицеридов спиртами [6].

Нами была предпринята попытка проведения гидролиза растительного масла, как масляной основы экологически безопасного смазочного материала, непосредственно в трибоузле (торцевая машина трения) с помощью спиртовых растворов щелочи — гидроксида калия или карбоновых кислот.

Для опытов было выбрано рафинированное кукурузное масло, так как в составе триацилглицеридов этого масла содержится большое по сравнению с другими видами доступных растительных масел количество насыщенных кислот [6]. Рафинированное масло кукурузы состоит на 99 % из триацилглицеридов: 55 % производные полиненасыщенных жирных кислот, 30 % мононенасыщенных жирных кислот, 15 % насыщенных жирных кислот. Насыщенные кислоты состоят на 80 % из пальмитиновой кислоты, 14 % стеариновой кислоты и 3 % генэйкозановой кислоты. Мононенасыщенные жирные кислоты на 99 % представлены олеиновой кислотой, полиненасыщенные жирные кислоты на 98 %

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (10-08-00025-а, 10-08-00416-а).

²Марченко Дмитрий Юрьевич, аспирант кафедры химии Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: D.Y.Marchenko@yandex.ru.

³Бойко Михаил Викторович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник научно исследовательской лаборатории «Нанотехнологии и новые материалы» Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: mikle-1@list.ru.

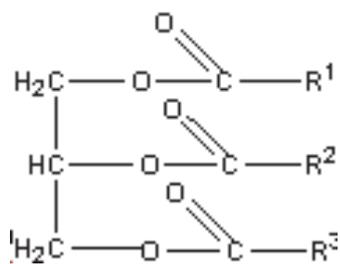


Рис. 1. триацилглицериды

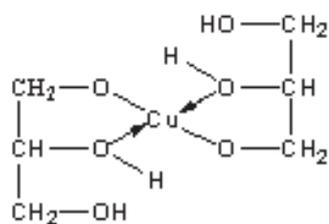


Рис. 2. бис-глицерат меди (II)

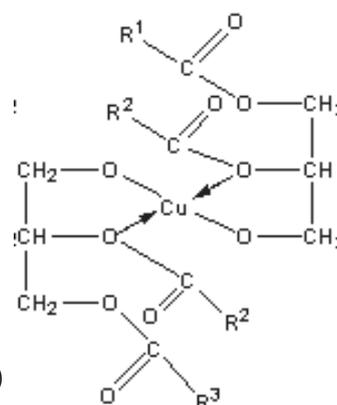


Рис. 3. бис-диацилглицерат меди (II)

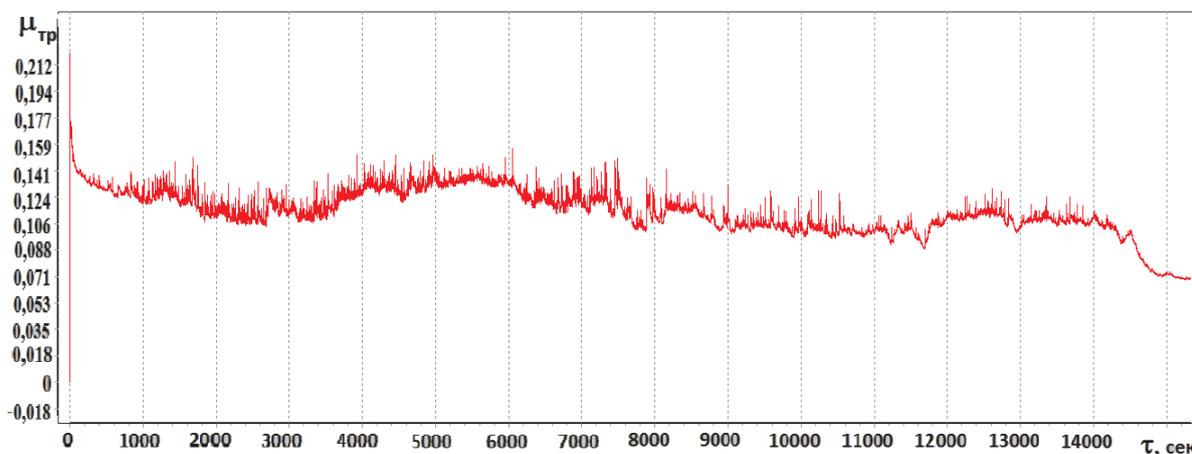


Рис. 4. График зависимости изменения коэффициента трения во времени для рафинированного кукурузного масла

ω -6-линолевой кислотой и на 2% ω -3-альфа-линоленовой кислотой [6].

Эксперимент проводился на машине торцевого трения. Узел трения представляет собой три цилиндрических пальчиковых образца из латуни, расположенных перпендикулярно плоскости поверхности плашки через каждые 120° друг относительно друга. Площадь контакта одного пальчика составляла $3,14 \text{ мм}^2$. Кольцевое контртело — плашка, выполненная из стали 45. Эксперимент продолжался 300 мин. при нагрузке на один палец 190 Н.

При использовании в качестве смазочного материала рафинированного кукурузного масла коэффициент трения скольжения μ изменялся от 0,113 в начальный период времени до 0,070 в конце эксперимента (рис. 4). Значения износа — изменения масс плашки ($\Delta m_{\text{плашки}}$) и пальцев ($\Delta m_{\text{пальцев}}$) составили: $\Delta m_{\text{плашки}} = 0,0100 \text{ г}$, $\Delta m_{\text{пальцев}} = 0,1275 \text{ г}$.

Для изучения возможности реализации щелочного гидролиза в растительных маслах исследованы системы масло / спиртовой раствор щелочи (гидроксида калия) при содержании щелочи 0,5÷5% масс. и спирта 10÷50% масс. Спирт использован в качестве растворителя щелочи.

В системах масло/этанольный раствор щелочи при содержании спирта 10 и 20% масс. и содержании КОН 0,5÷5% масс. не наблюдалось образование серовитных пленок, при этом данные системы характеризуются высокими относительно чистого кукурузного масла показателями износа, но более низкими значениями коэффициентов трения. Пример зависимости изменения коэффициента трения во времени для системы масло/спиртовой раствор щелочи, содержащей 10% масс. этанола и 1% масс. КОН представлен на рис. 5. Результаты опыта:

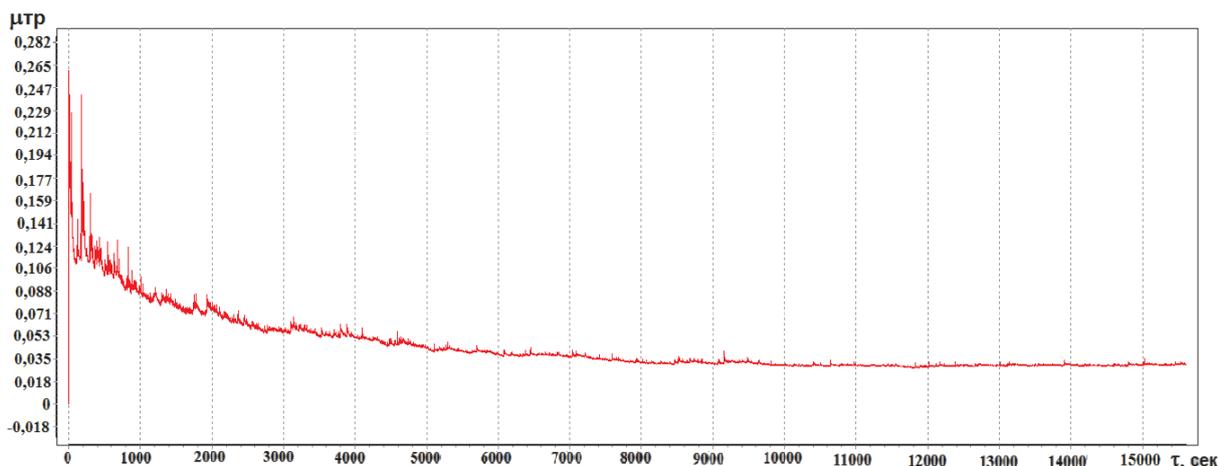


Рис. 5. График зависимости изменения коэффициента трения во времени для системы масло/спиртовой раствор щелочи, содержащей 10% масс. этанола и 1% масс. КОН

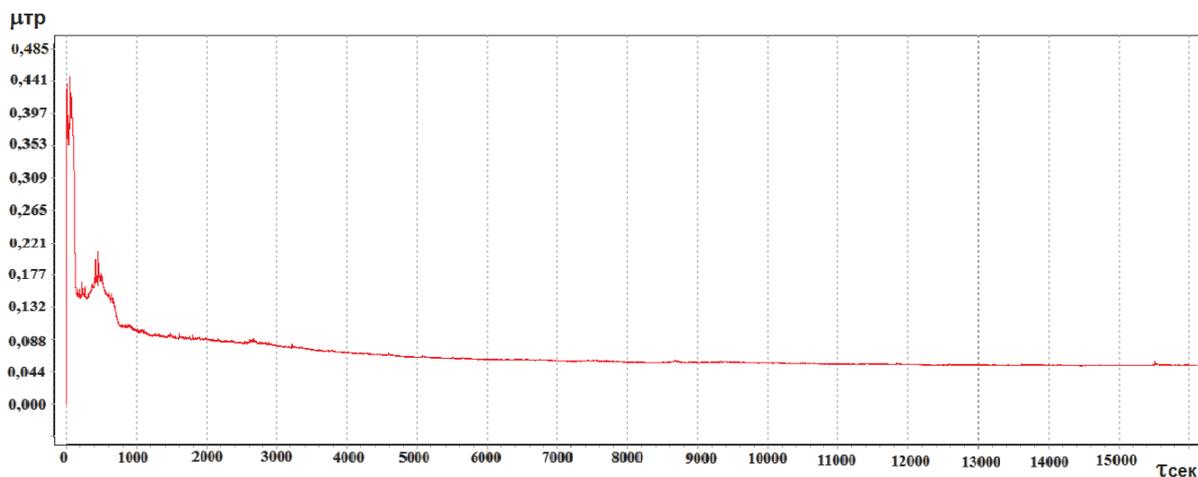


Рис. 6. График зависимости изменения коэффициента трения во времени для системы масло/этанольный раствор, содержащий 0,5% масс. КОН

$\Delta m_{\text{плашки}} = 0,0080$ г, $\Delta m_{\text{пальцев}} = 0,0100$ г, $\mu \approx 0,045$.

В системах масло/этанольный раствор щелочи при содержании спирта 50% и содержании щелочи до 2,5% от массы модельной системы наблюдалось намазывание латуни на поверхность дорожки трения. График зависимости изменения коэффициента трения во времени для таких систем на примере смеси масло/этанольный раствор, содержащий 0,5% масс. КОН приведен на рис. 6. При этом износ пальцев составлял 0,0473 г, износ плашки 0,0020 г, $\mu_{\text{ср}} = 0,053$.

При трибологических испытаниях масло-спиртовой системы при содержании спирта 50% и содержании щелочи (КОН) 5% от массы модельной системы на дорожке трения наблюдалось образование серовитной плен-

ки. Также замечено, что в этом эксперименте смазочный материал меняет свою консистенцию — загустевает. В процессе трения, уже после двух часов эксперимента смазочная среда превращается в желто-белую мазь. При этом процесс трения характеризовался относительно низкими значениями износа и коэффициента трения: износ пальцев составлял 0,0003 г, износ плашки 0,0035 г, $\mu_{\text{ср}} = 0,050$. График зависимости изменения коэффициента трения во времени для системы масло / этанольный раствор щелочи при содержании спирта 50% масс. и содержании щелочи 5% масс. приведен на рис. 7.

Изменение консистенции смазочного материала в процессе трения связано с образованием солей жирных кислот — мыл, которые являются известными загустителями

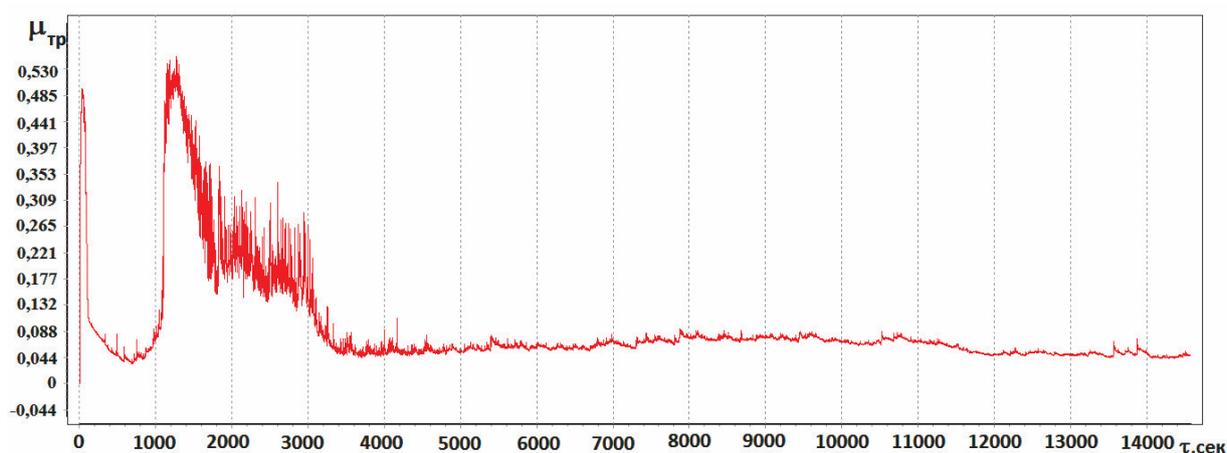


Рис. 7. График зависимости изменения коэффициента трения во времени, для системы масло/этанольный раствор щелочи при содержании спирта 50 % масс. и содержании щелочи (KOH) 5 % масс.

смазочных материалов [7]. Мыла, например R^1COOK , могут образовываться как напрямую — за счет гидролиза триацилглицеридов (рис. 8), так и за счет гидролиза сложных эфиров жирных кислот, образующихся при переэтерификации последних (рис. 9, 10).

В пользу протекания последней реакции говорит и тот факт, что при одинаковых концентрациях щелочи образование мыл наблюдали только в системе с высоким (50 % масс.) содержанием этилового спирта. Кроме этого попытку воспроизвести процесс образования мыл в системе масло/бутанольный раствор щелочи при содержании спирта 50 % масс. и содержании щелочи (KOH) 5 % масс не дали положительного результата, что связано уменьшением степени алкоголиза масел в гомологическом ряду одноатомных спиртов: для метанола она наибольшая и составляет 98,0 %, для этанола 35,3 %; для пропанола 11,5 % [6].

Как уже отмечалось, повышение кислотности масла, должно способствовать увеличению степени его гидролиза, и, как следствие, возможности реализации избирательного переноса. Для проверки этой гипотезы в рафинированное кукурузное масло была введена 0,5 % масс. добавка стеариновой кислоты. Данная концентрация выбрана исходя из того, что гидролиз более глубоко протекает в нерафинированных маслах, чем в рафинированных, а нерафинированные масла содержат от 0,2–0,5 % смесей свободных жирных кислот [6]. Большие концентрации свободных жирных кислот могут вызывать коррозию трущихся тел. Значения показателей износа были достаточно высоки:

$\Delta m_{\text{плашки}} = 0,0046$ г, $\Delta m_{\text{пальцев}} = 0,1204$ г, что близко к чистому кукурузному маслу. Образование сервовитной пленки не наблюдалось. График зависимости изменения коэффициента трения во времени представлен на рис. 11.

Не наблюдалось образование сервовитной пленки и в системах масло/бутанол (50/50), содержащих 0,5 % масс. добавку олеиновой или стеариновой кислот. Полученные значения коэффициента трения и износа для таких систем аналогичны чистому кукурузному маслу.

Вывод. Избирательный перенос при трении латуни по стали в смазочной среде на основе растительных масел можно реализовать только в том случае, если предварительно создать условия для протекания процесса переэтерификации триацилглицеридов одноатомными спиртами.

Литература

1. Understanding biobased/biodegradable and the industry's standardized tests and definitions. Renewable Lubricants, Inc. [URL] <http://www.renewablelube.com/pdf/standardized.pdf>.
2. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1132 с.
3. Гаркунов Д.Н. Избирательный перенос в тяжело нагруженных узлах трения. М.: Машиностроение, 1982. с.
4. Буракова В.Э. Трибозлектрохимия эффекта безызносности. Ростов н/Д: Изд-во Донского государственного технического университета, 2005. 209 с.

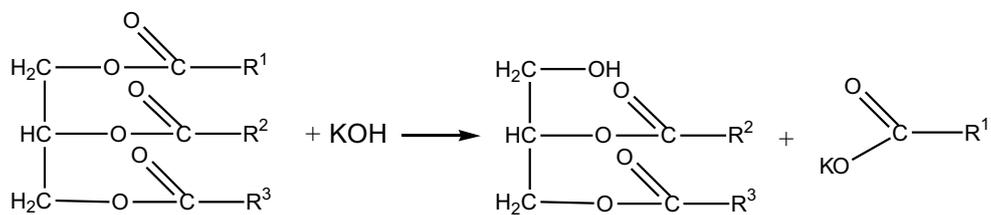


Рис. 8

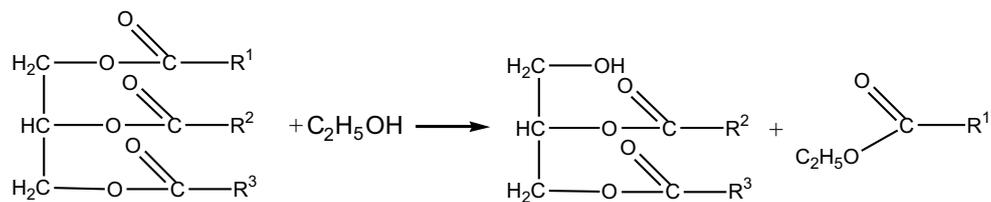


Рис. 9

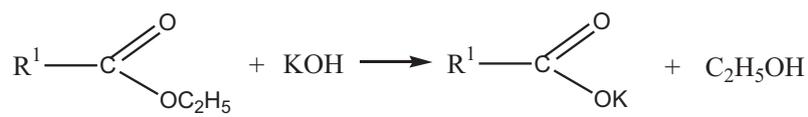


Рис. 10

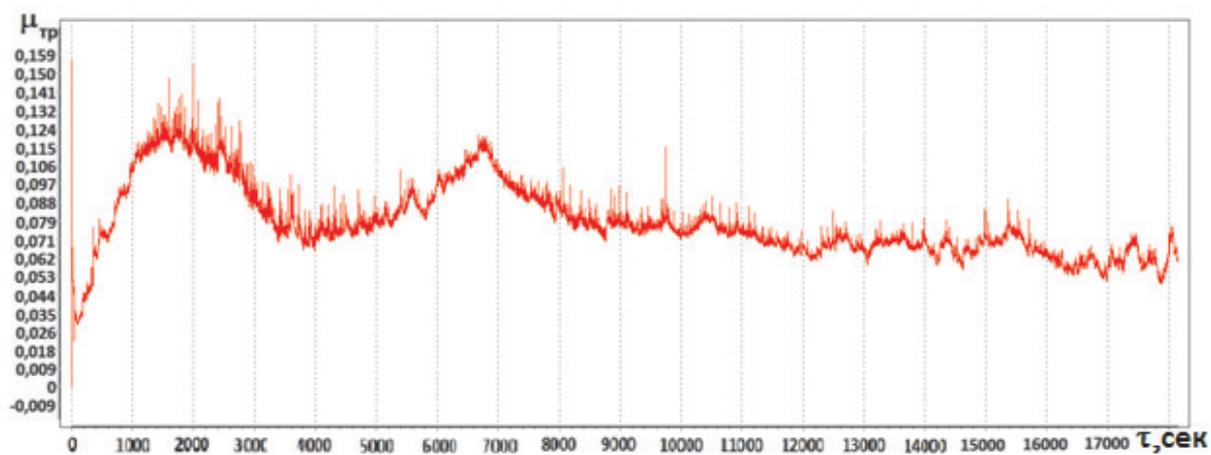


Рис. 11. График зависимости изменения коэффициента трения во времени, для системы рафинированное кукурузное масло с 0,5% масс. стеариновой кислоты

-
5. *Кужаров А.С.* Координационная трибохимия избирательного переноса // Автореф. ... д-ра техн. наук. Ростов н/Д, 1991. 51 с.
6. *Тютюнников Б.Н., Бухштаб З. И., Гладкий Ф.Ф., и др.* Химия жиров. М.: Колос, 1992. Т. 1. 448 с.
7. *Гаркунов Д.Н.* Триботехника. М.: Машиностроение, 1989. 328 с.

Ключевые слова: растительные масла, гидролиз, алкоголиз, избирательный перенос, хелатный комплекс, сервовитная пленка, ацилглицериды.

Статья поступила 19 мая 2012 г.

Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону

© Марченко Д. Ю., Бойко М. В., 2013