

DOI: 10.32864/polymmattech-2023-9-2-38-47

УДК 665.76.018

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ И ЗАГУСТИТЕЛЯ, СОДЕЖАЩЕГО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

А. В. ИВАХНИК¹⁺, А. В. ЗАПОЛЬСКИЙ^{1,2}

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, 220072, г. Минск, Беларусь

²ООО «Евразия Лубрикантс», ул. Заводская, 1, 223034, г. Заславль, Минская область, Беларусь

Цель работы — отработка технологических параметров получения пластичных смазок, содержащих комбинированную дисперсионную среду (смесь рапсового и высокоочищенного минерального масел) и загустители на основе солей высших жирных кислот, характеризующихся высоким уровнем реологических свойств и триботехнических характеристик, биоразлагаемостью не ниже 80%.

Описаны особенности получения экологически безопасных биоразлагаемых пластичных смазочных материалов, содержащих в качестве дисперсионной среды смесь минерального и растительного масел, а также загустители на основе солей высших жирных кислот. В качестве функциональных добавок в биоразлагаемых смазочных материалах использовали полимерные компоненты: полиизо-бутелен, политетрафторэтилен.

Установлено, что для минимизации негативного влияния воды и высоких температур на растительное масло щелочь следует вводить в реакционную массу не в виде их водных растворов, а в составе масляных суспензий. При этом синтез дисперсной фазы необходимо осуществлять в минеральном компоненте дисперсионной среды, а растительное масло добавлять на стадии охлаждения реакционной массы.

Показано, что реологические и трибологические характеристики разработанных экологически безопасных биоразлагаемых пластичных смазочных материалов общетехнического назначения, изготовленных на основе комбинированной дисперсионной среды с использованием различных высокомолекулярных мыльных загустителей, имеют одинаковый (или более высокий) уровень, по сравнению с известными аналогами, при более высокой (80–83%) степени биоразлагаемости. Приведены области рационального применения биоразлагаемых пластичных смазок, изготовленных на различных мыльных загустителях.

Смазка OIMOL CL BIO предназначена для смазывания мало- и средненагруженных узлов трения различных машин и механизмов, эксплуатирующихся в диапазоне температур от минус 30 °С до плюс 120 °С. Может выступать эффективным заменителем, например, многоцелевой пластичной литиевой смазки Литол-24 в условиях, где применяются повышенные требования к охране окружающей среды.

Смазка СОЛИДОЛ БИО обеспечивает эксплуатацию узлов трения в диапазоне температур от минус 20 °С до плюс 65 °С. В достаточно мощных механизмах, таких как подшипники, шарниры, блоки и т. д. эта смазка работоспособна при более низких температурах (до минус 50 °С). Является полноценной альтернативой смазкам Солидол жировой, Солидол синтетический.

Смазка ИТМОЛ-150 БИО рекомендуется для применения в диапазоне температур от минус 30 °С до плюс 150 °С. Состав смазки обеспечивает сопротивление экстремально высокому давлению, высокую механическую стабильность, в том числе, в присутствии воды.

Ключевые слова: биоразлагаемые пластичные смазки, общетехническое назначение, кальциевые, литиевые и литий-кальциевые загустители, смесь минерального и растительного масел, технологическая схема получения смазок, реологические и трибологические свойства, биоразлагаемость.

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: itmol@mail.ru

TECHNOLOGICAL FEATURES OF THE SYNTHESIS OF BIODEGRADABLE GREASES BASED ON THE COMBINED DISPERSION MEDIUM AND THICKENER CONTAINING HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS

A. V. IVAKHNIK¹⁺, A. V. ZAPOLSKY^{1,2}

¹United Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Akademicheskaya St., 12, 220072, Minsk, Belarus

²LLC Eurasia Lubricants, Zavodskaya St., 1, 223034, Zaslavl, Minsk region, Belarus

The purpose of the work is to work out the technological parameters for the production of greases containing the combined dispersion medium (the mixture of rapeseed and highly refined mineral oils) and thickeners based on the salts of the higher fatty acids characterized by the high level of rheological properties and tribo-technical characteristics, biodegradability of at least 80%.

The features of production of the environmentally friendly biodegradable greases containing the mixture of the mineral and vegetable oils as the dispersion medium, as well as the thickeners based on the salts of the higher fatty acids are described. The polymer components were used as the functional additives in the biodegradable greases: polyisobutylene, polytetrafluoro-ethylene.

It has been established that in order to minimize of the negative effect of the water and high temperatures on the vegetable oil the alkali should be introduced into the reaction mass not in the form of their aqueous solutions, but as part of oil suspensions. In this case, the synthesis of the dispersed phase must be carried out in the mineral component of the dispersion medium and the vegetable oil must be added at the cooling stage of the reaction mass.

It is shown that the rheological and tribological characteristics of the developed environmentally safe biodegradable greases for general technical purposes manufactured on the basis of the combined dispersion medium using various highmolecular soap thickeners have the same (or higher) level compared with the known analogues with the higher (80–83%) degree of biodegradability. The areas of the rational application of the biodegradable greases made on the various soap thickeners are given.

The grease OIMOL CL BIO is designed for lubrication of the low- and mediumloaded friction units of the various machines and mechanisms operating in the temperature range from –30 °C to +120 °C. It can act as an effective substitute, for example, for the multi-purpose lithium grease Litol-24 in the conditions where the increased environmental protection requirements are applied.

The grease SOLIDOL BIO ensures the operation of the friction units in the temperature range from –20 °C to +65 °C. This grease is operable at lower temperatures (up to minus 50 °C) in the sufficiently powerful mechanisms, such as bearings, hinges, blocks, etc. It is the fullfledged alternative to the greases Solidol fat, Solidol synthetic.

The grease ITMOL-150 BIO is recommended for the use in the temperature range from –30 °C to +150 °C. The composition of this grease provides the resistance to extremely high pressure, the high mechanical stability, including in the presence of the water.

Keywords: biodegradable greases, general technical purpose, calcium, lithium and lithium-calcium thickeners, mixture of the mineral and vegetable oils, technological scheme for the production of the greases, rheological and tribological properties, biodegradability.

Введение

Пластичные смазочные материалы (ПСМ) условно можно рассматривать как двухкомпонентные системы, состоящие из масла (дисперсионной среды) и загустителя (дисперсионной фазы), которые определяют основные эксплуатационные характеристики смазок. Для придания особых свойств в ПСМ вводят функциональные добавки в виде маслорастворимых присадок различного назначения (адгезионные, депрессорные, антикоррозионные и др.) и нерастворимых в масле наполнителей (мелкодисперсные порошки полимеров, графита, дисульфида молибдена, мягких металлов и др.). В качестве дисперсионной среды, на долю которой приходится

75–95% объема пластичной смазки, используются нефтяные масла малой и средней вязкости, синтетические масла (полисилоксаны, полигликоли, сложные эфиры, перфтор- и перхлоруглероды и др.), растительные масла (рапсовое, подсолнечное, касторовое и др.). Дисперсионная фаза (5–25%) образует в смазках трехмерный структурный каркас, в ячейках которого удерживается масло. Поэтому при небольших нагрузках пластичные смазки ведут себя как твердые тела, а при критических нагрузках, превышающих прочность структурного каркаса (обычно 50–200 Па), они текут подобно маслам. Чаще всего в качестве загустителей используют соли высших жирных кислот (мыла), из которых наиболее часто применяют литиевые, кальциевые, натриевые мыла

[1–3]. В последние годы получили распространение также смешанные (натриево-кальциевые, кальциево-литиевые) мыла. Смазки, содержащие такие комплексные загустители, призваны дополнить ряд известных пластичных смазок общетехнического многоцелевого назначения, например, солидолы и Литол-24, не отвечающие требованиям сегодняшнего дня по био- и экобезопасности.

Пластичные смазочные материалы, широко применяемые в узлах трения для консервации техники, могут попадать в окружающую среду, нанося вред экосистемам. Поэтому все острее стоит задача разработки и применения нового поколения ПСМ, совмещающих улучшенные показатели экобезопасности с высоким уровнем реологических свойств и триботехнических характеристик [4–6]. Одним из вариантов решения этой задачи является использование в составе пластичных смазок растительных масел, в частности, рапсового масла и продуктов его переэтерификации [7–11]. Однако следует иметь в виду, что наряду с высокими смазывающими свойствами растительные масла характеризуются и существенными недостатками, такими как низкая термическая и гидролитическая стойкость, легкая окисляемость на воздухе, склонность к полимеризации с течением времени, что обусловлено, в частности, наличием ненасыщенных связей в структуре их триглицеридных молекул [12]. Поэтому применение смазочных материалов, содержащих в своем составе дисперсионную среду, полностью состоящую из растительных масел или их смесей, целесообразно только в случаях относительно кратковременного периода их использования, например, в процессе проточного смазывания, или при частой замене смазочного материала, а также при условии хранения смазочных материалов в герметичных емкостях без доступа воздуха.

В этой связи представляется наиболее рациональным создавать экологически безопасные биоразлагаемые пластичные смазочные материалы (ЭБ БПСМ) на основе комбинированной дисперсионной среды в виде смеси растительных и минеральных масел, безусловно, учитывая требуемый уровень реологических и триботехнических характеристик, ресурс и необходимую степень биоразламости смазочного материала. Дисперсная фаза также может быть представлена в виде комбинации различных соединений, например, стерата лития и стеарата кальция. При этом синтезировать такие ПСМ следует минимизируя негативное влияние высоких температур и технологической воды на растительный компонент дисперсионной среды.

Цель работы — отработка технологических параметров получения пластичных смазок, содержащих комбинированную дисперсионную среду (смесь рапсового и высокоочищенного минерального масел) и загустители на основе солей высших жирных кислот, характеризующихся вы-

соким уровнем реологических свойств и триботехнических характеристик, биоразлагаемостью не ниже 80%.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов общетехнических биоразлагаемых пластичных смазок, содержащих различные виды загустителей, использовали масло рапсовое (ГОСТ 31759) («РАПС», Беларусь), масло высокоочищенное III группы по классификации API марки HC-4 (ТУ ВУ 300042199.037-2015) («НАФТАН», Беларусь), кислота 12-гидроксистеариновая («МЕЕ CASTOR & DERIVATIVES», Индия), гидроксид кальция (ГОСТ 9262), моногидрат гидроксида лития (ГОСТ 8595), жир животный технический (ГОСТ 1045), депрессорную присадку К-110 (ТУ 0257-037-40065452-03), адгезионную присадку КП-20 на основе полиизобутелена (ТУ 38.101209-90), многофункциональную присадку ДФ-11 (ТУ 0257-005-00044434-99), а также порошок политетрафторэтилена (ГОСТ 10007).

Оценивали следующие показатели смазочных материалов: пенетрация (ГОСТ 5346); температура каплепадения (ГОСТ 32322); коллоидная стабильность (ГОСТ 7142), массовая доля механических примесей (ГОСТ 1036); содержанию воды (ГОСТ 1547) и трибологические характеристики (ГОСТ 9490). Биоразлагаемость смазочных материалов определяли по методике, изложенной в [13] и соответствующей ГОСТ 32552. Микроструктуру дисперсной фазы пластичных смазок анализировали методом электронной сканирующей микроскопии, применяя методику, представленную в [14].

Результаты и их обсуждение

К числу эффективных приемов в создании экологически безопасных биоразлагаемых смазочных материалов относится использование комбинированной дисперсионной среды, представляющей собой смесь растительного и минерального (или синтетического) масел [15]. В качестве минерального компонента, в частности, целесообразно использовать масла III группы по классификации API (*American Petroleum Institute*), полученные в условиях гидрокрекинга и/или изомеризации парафинов и характеризующиеся меньшей канцерогенностью по сравнению, например, с маслами I группы (к числу которых относятся индустриальные масла), полученными с помощью селективной очистки [2].

При этом требуется установление оптимального соотношения в дисперсионной среде биоразлагаемой пластичной смазки растительного масла и минерального масла III группы.

Растительные масла более чувствительны, чем минеральные, к воздействию воды и высокой температуры, поэтому рациональную структуру технологического процесса получения пластичной смазки с использованием растительного масла

необходимо разрабатывать с учетом химического состава растительного масла и влияния на него воды и температуры. Известно, что пластичные смазки должны иметь слабощелочную реакцию [1]. Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH, как правило, составляет 0,7–1,2%, а массовая доля свободных органических кислот не более 1,5 мг КОН на 1 г смазки. Такие параметры позволяют поддерживать уровень антикоррозионных характеристик ПСМ при хранении, так как в процессе хранения базовые масла могут окисляться с образованием кислотных продуктов [1, 2, 16].

При применении в качестве дисперсионной среды растительных масел этот показатель становится особенно важным, что обусловлено разнообразием состава растительных масел, содержащих различные изомеры жирных кислот, циклические кислоты, оксикислоты как насыщенные, так и ненасыщенные. В процессе хранения жиры в растительных маслах, как правило, подвергаются значительным изменениям, особенно в присутствии воды, что объясняется значительным количеством непредельных соединений, в частности, эфиров ненасыщенных жирных кислот [17]. При контакте с водой эфиры неустойчивы — происходит расщепление (гидролиз) эфирных связей с накоплением свободных жирных кислот. Под воздействием высоких температур резко ускоряется окисление растительных масел, которое происходит через присоединение к ненасыщенным двойным связям растительных масел кислорода с образованием циклической перекиси, в результате чего повышается кислотное число масла [17, 18]. В связи с этой особенностью в технологических процессах следует минимизировать воздействие воды и высоких температур на растительные масла, что особенно важно в процессах производства пластичных смазок, поскольку в данных случаях синтез дисперсионной фазы обычно протекает при температурах, превышающих 130–150 °С, критичных для растительных масел.

Для решения поставленной задачи предложен вариант построения технологического процесса получения пластичных смазок с применением растительных масел, исключая длительный воздействие высоких температур и воды на растительные масла. Как правило, при производстве мыльных ПСМ щелочи вводят в реакционную массу в виде водных растворов, что позволяет отсоединить, например, молекулу воды из состава моногидрата гидроксида лития или перевести гидроксид кальция в активное реакционноспособное состояние. Также применение водных растворов позволяет улучшить равномерность распределения щелочи в объеме реакционной среды, так как по мере их ввода реакционная масса значительно густеет, ухудшаются условия диспергирования, затрудняется контакт реакционных компонентов и замедляется скорость реакции нейтрализации. В предложенном технологическом

подходе щелочи, в частности, моногидрат гидроксида лития и/или гидроксид кальция вводят в минеральное масло не в виде водного раствора, а в виде масляной суспензии, предварительно расплавленной 12-гидроксистеариновой кислоты в базовом масле. Это позволяет практически полностью исключить негативное влияние химически несвязанной воды на растительное масло в технологическом процессе ПСМ. Отличительной особенностью предложенного подхода также является синтез соединений дисперсионной фазы в минеральном компоненте дисперсионной среды и введение растительного масла в сформированную композицию только на стадии охлаждения реакционной массы [19].

Смазки на кальциевом загустителе. Одним из распространенных видов ПСМ является смазка солидол, получаемая загущением промышленных масел средней вязкости кальциевыми мылами высших жирных кислот. Солидолы делят на жировые (для загущения используются гидратированные кальциевые мыла, полученные омылением гашеной известью жирных кислот и их глицеридов, входящих в состав растительных масел или животных жиров) и синтетические (используются гидратированные кальциевые мыла синтетических жирных кислот, полученных путем каталитического окисления высокомолекулярных углеводородов). Температура применения солидолов не превышает 65–70 °С, но по сравнению с литиевыми смазками они труднее вымываются водой, поэтому их используют, преимущественно, в механизмах, работающих в условиях сырости, но не испытывающих нагрева, например, в сельскохозяйственной технике, а также в разнообразных малонагруженных парах скольжения и т. п.

На рис. 1 представлены циклограммы технологических процессов получения жирового солидола Солидол Ж традиционным способом и Солидола БИО, отличающегося улучшенной биоразлагаемостью и полученного по предлагаемой усовершенствованной технологии.

При производстве жирового солидола реализуются следующие технологические операции: загрузка части минерального масла (30–50%); его нагрев до температуры 60–65 °С; добавление жирового компонента в виде технического животного жира; разогрев массы до температуры 70–75 °С и полное растопление жира; добавление водной суспензии гидроксида кальция со значительным количеством воды; медленный нагрев реакционной массы до температуры 98–100 °С для проведения гидрогенизации жиров, их расщепления и выделения жирных кислот с последующей реакцией кислот с гидроксидом кальция (длительность данной стадии очень сильно зависит от качества технического жира и его окисленности); удаление воды (при этом очень важно удалить воду не полностью, а до ее остаточного содержания 2–4 мас.%, в противном случае происходит разрушения структуры

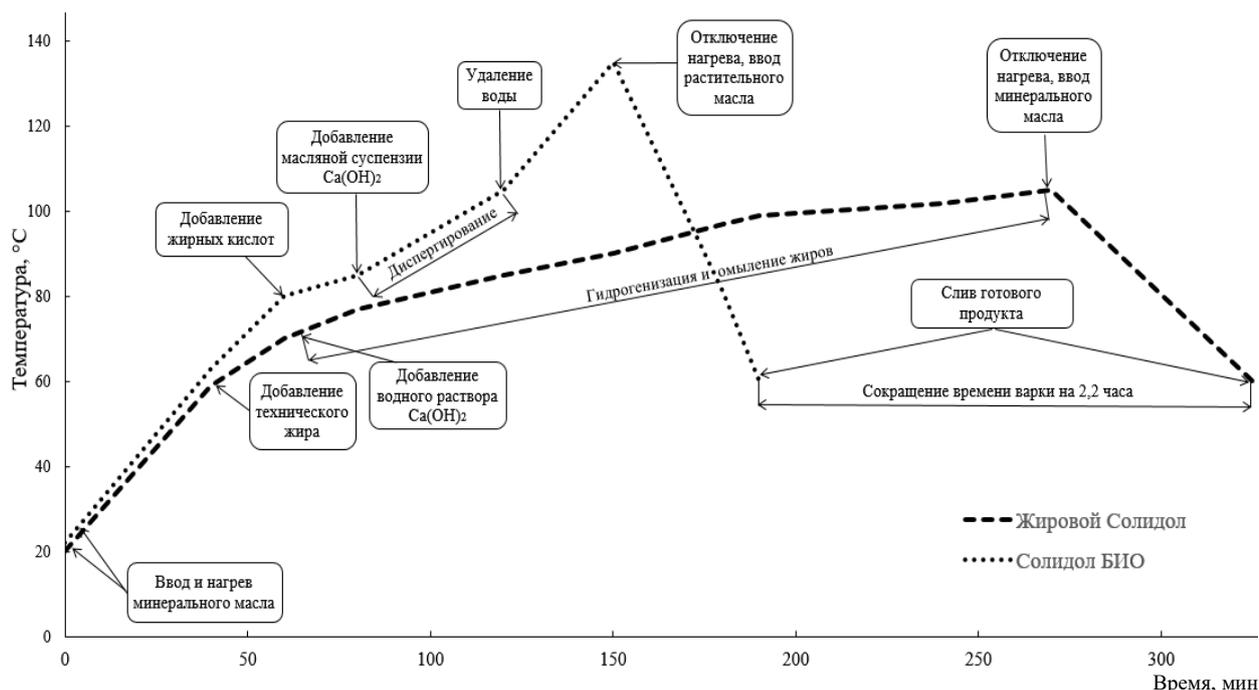


Рисунок 1 — Циклограммы технологических процессов получения смазок Солидол Ж и Солидол БИО
 Fig. 1 — Cyclograms of the technological processes for production of the greases Solidol Zh and Solidol BIO

пластичной смазки и ее разжижение); отключение нагрева и добавление оставшейся части минерального масла.

Технологический процесс разработанной биоразлагаемой смазки Солидол БИО короче, так как не содержит операции омыления жиров, и гидроксид кальция используют не в виде водного раствора, а в виде масляной суспензии. В данном случае основные технологические операции следующие: загрузка минерального масла (45–50 мас.%); его нагрев до температуры 80–82 °С; добавление жирных кислот (наиболее эффективно применение 12-гидроксистеариновой кислоты); их расплавление и добавление масляной суспензии гидроксида кальция; нейтрализация кислот при интенсивном диспергировании реакционной массы; нагрев реакционной массы до температуры 135–137 °С с параллельным удалением связанной воды; отключение нагрева и добавление растительного масла. Несмотря на то, что в данном случае нагрев реакционной массы осуществляется до более высоких температур, суммарное потребление электроэнергии значительно меньше в связи со снижением общей длительности технологического процесса.

Преимуществом данного технологического процесса является резкое снижение негативного влияния воды на растительное масло, сокращение общей продолжительности варки и уменьшение расхода электроэнергии. При этом можно реализовать данный технологический процесс на стандартном оборудовании, на котором производится жировой солидол.

Смазки на литиевом и литий-кальциевом загустителях. Согласно обзору *NLGI Grease Production Survey* [20], примерно 70–75% пластичных смазок, продаваемых во всем мире, производят либо на про-

стом литиевом мыле, либо на комплексном литиевом загустителе. Эти смазки обладают лучшими водостойкими свойствами, по сравнению с натриевыми мыльными смазками, и лучшими высокотемпературными свойствами, по сравнению с кальциевыми мыльными смазками (солидолами). Они характеризуются превосходными механическими свойствами: устойчивостью к сдвигу, хорошей прокачиваемостью. Несмотря на то, что литиевые смазки более сложны в производстве, чем, например, кальциевые, они наиболее эффективны в применении. Комплексные литиевые смазки изготавливают на сложном загустителе — литиевом мыле с добавками второго компонента (комплексобразователя). Комплексные литиевые смазки обладают многими свойствами простых смазок, в то же время из-за присутствия второго компонента загустителя они значительно опережают простые литиевые смазки по некоторым важным показателям. Например, они имеют более высокую температуру каплепадения, повышенную механическую стабильность, улучшенную смазывающую способность. Комплексные литиевые смазки применяют в широком диапазоне температур в различных областях. При этом улучшить биоразлагаемость этих смазок можно путем частичной замены минерального масла растительным.

В комбинированном литий-кальциевом загустителе каждая из солей высокомолекулярной 12-гидроксистеариновой кислоты выполняет свою функцию: кальциевая соль обуславливает более высокую несущую способность смазочного слоя, а литиевая соль способствует повышению температуры каплепадения. В результате смазки на смешанном литий-кальциевом загустителе характеризуются

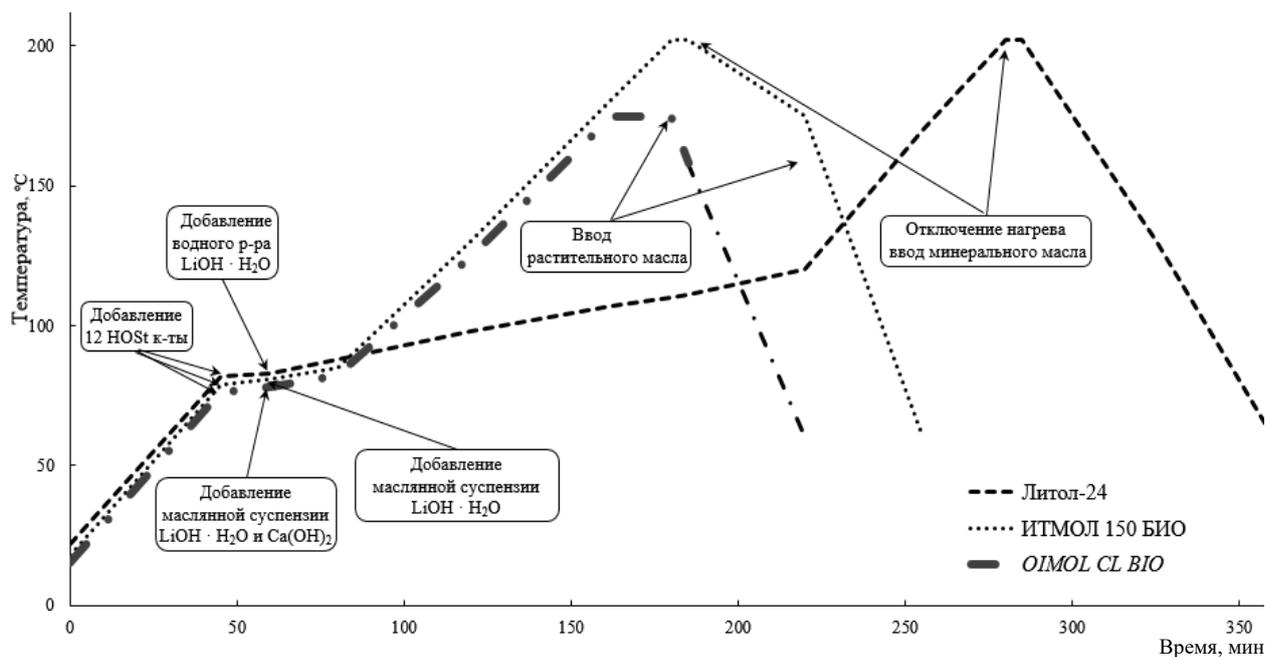


Рисунок 2 — Циклограммы технологических процессов получения литиевой смазки Литол-24, комплексной литиевой смазки ИТМОЛ-150 БИО

Fig. 2 — Cyclograms of the technological processes for production of the lithium grease Litol-24, complex lithium grease ITMOL-150 BIO and lithium-calcium grease OIMOL CL BIO

увеличенными нагрузочными параметрами при повышенных температурах без использования специальных присадок и наполнителей.

На рис. 2 представлены циклограммы технологических процессов получения стандартной литиевой смазки Литол-24, комплексной литиевой смазки ИТМОЛ-150 БИО, отличающейся улучшенной биоразлагаемостью, и биоразлагаемой литий-кальциевой смазки OIMOL CL BIO.

Традиционная технология получения литиевой смазки Литол-24 состоит из основных операций: ввод 50–60 мас.% минерального масла и его нагрев до температуры 80–85 °С; добавление 12-гидроксистеариновой кислоты и ее расплавление; добавление водного раствора моногидрата гидроксида лития; нейтрализация кислоты; удаление воды и формирование дисперсной фазы с нагревом реакционной массы до температуры 202–205 °С; добавление оставшейся части минерального масла и охлаждение.

Для повышения биоразлагаемости в пластичную комплексную литиевую смазку ИТМОЛ-150 БИО вводят растительное (рапсовое) масло. Однако при использовании растительного масла при сохранении режимов технологического процесса, характерных для получения смазки Литол-24, наблюдается негативное влияние воды на растительное масло и его окисление под воздействием повышенных температур. Решение описанных выше проблем состоит в замене водного раствора гидроксида лития на масляную суспензию гидроксида лития и в интенсивном диспергировании реакционной массы для нейтрализации кислоты. При этом процессы формирования структурного

каркаса при повышенных температурах, происходят в среде минерального масла, а растительное масло вводят только на стадии охлаждения. Причем на данной стадии вначале вводят оставшуюся часть минерального масла (при высокой температуре), а затем при снижении температуры за счет холодного минерального масла добавляют растительное масло.

В разработанном варианте технологии биоразлагаемой литий-кальциевой пластичной смазки [19] после введения в базовое масло и расплавления в нем 12-гидроксистеариновой кислоты на следующем этапе добавляют масляные суспензии моногидрата гидроксида лития и гидроксида кальция. Затем нагревают реакционную массу до температуры 110–115 °С. Нагрев происходит при постоянном диспергировании порошкообразных компонентов и интенсивном перемешивании реакционной массы в гидродинамическом диспергаторе, что обеспечивает активацию реакций нейтрализации. Подобное воздействие способствует отсоединению молекулы воды в моногидрате гидроксида лития и удалению сорбированной воды гидроксида кальция, что повышает их реакционную способность. При этом щелочи максимально равномерно распределяются по объему реакционной массы, обеспечивая стабильность протекания реакции нейтрализации. Причем, нагрев до более низких температур не позволяет гарантированно удалить воду, а применение более высоких температур энергетически нецелесообразно — чрезвычайно бурное кипение выделяющейся связанной воды может приводить к значительному расшире-

нию реакционной массы и ее выбросу из реактора.

Следует отметить, что в этом случае химические реакции, сопровождающие формирование дисперсной фазы, протекают в среде базового масла, в нем же проходит и термомеханическая обработка реакционной массы в расплаве при температуре 175–180 °С, так как данное масло отличается высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах. Растительное масло добавляют только на стадии охлаждения. Предложенный вариант технологического процесса получения биоразлагаемой пластичной смазки позволяет исключить длительное высокотемпературное воздействие на растительное масло и снизить вероятность деградации его свойств на стадии получения пластичного смазочного материала.

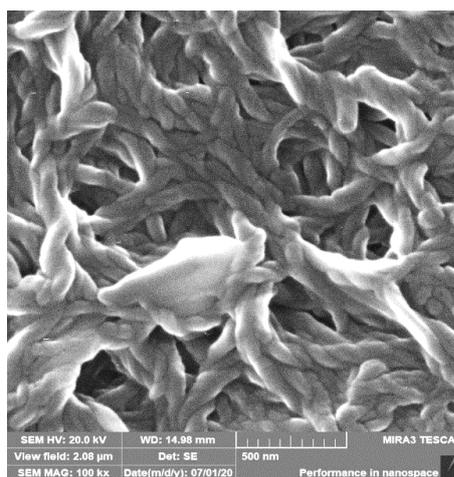
Электронные изображения дисперсной фазы образцов пластичной смазки свидетельствуют, что на микроуровне структура дисперсной фазы пластичной смазки, полученной по разработанному варианту технологии [19], характеризуется более равномерным распределением волокон загустителя по объему материала, чем у пластичной смазки, полученной по технологической схеме, изложен-

ной в работе [21], при реализации которой используется водная суспензия щелочей и формирование загустителя изначально протекает в ограниченном объеме без участия дисперсионной среды. Последнее осложняет структурообразование пространственного каркаса загустителя. Он формируется в виде чрезмерно загущенной массы, что в дальнейшем затрудняет диспергирование загустителя в дисперсионной среде и приводит к неоднородному его распределению по объему пластичного смазочного материала (рис. 3).

Волокна дисперсной фазы смазки, полученной по варианту [19], имеют большую длину (около 3–5 мкм), диаметр составляет 0,15–0,2 мкм. Они имеют более ярко выраженную спиралеобразную морфологию, что также способствует повышенной механической и коллоидной стабильности пластичной смазки. При этом в структуре смазки, полученной по технологической схеме [21], видны остатки непрореагировавших плохо диспергированных исходных компонентов дисперсной фазы, что свидетельствует о незавершенности процесса ее формирования.



а



б

Рисунок 3 — Микроструктура дисперсной фазы пластичных смазок, полученных по различным технологическим схемам: а – вариант [19]; б – вариант [21]

Fig. 3 — Microstructure of the dispersed phase of greases produced according to various technological schemes: а – option [19], б – option [21]

Таблица 1 — Сравнительные характеристики пластичных смазок, полученных с использованием различных дисперсионных сред и высокомолекулярных загустителей

Table 1 — Comparative characteristics of the greases produced with various dispersion media and high molecular weight thickeners

Наименование показателя	Кальциевый загуститель		Литиевый загуститель		Литий-кальциевый загуститель <i>OIMOL CL BIO</i>
	Солидол Ж	СОЛИДОЛ БИО	Литол-24	ИТМОЛ-150 БИО	
Температура каплепадения, °С,	185	115	190	195	205
Пенетрация, 10 ⁻¹ мм	290	265	230	260	280
Коллоидная стабильность, %,	8	8	12	7	5
Критическая нагрузка, Н	980	1098	980	1166	1098
Нагрузка сваривания, Н	1646	1960	1470	2067	1960
Показатель износа, мм	0,63	0,61	0,51	0,47	0,50
Содержание воды, %	2–3	–	–	–	–
Биоразлагаемость, %	20	80	15	80	83

В табл. 1 приведены сравнительные данные пластичных смазок на кальциевом, литиевом и литий-кальциевом загустителях, изготовленных с применением дисперсионной среды из минерального масла (смазки Солидол Ж, Литол-24) и смеси минерального и растительного масел (смазки СОЛИДОЛ БИО, ИТМОЛ-150 БИО, *OIMOL CL BIO*). Анализируя приведенные данные, можно сделать следующие выводы. Растительные масла в составе диспергированной среды пластичных смазок повышенной биоразлагаемости с литиевым загустителем практически не оказывают влияния на температуру каплепадения, а, следовательно, и на температурный диапазон их применения. В то же время температура каплепадения кальциевой смазки СОЛИДОЛ БИО на 30 °С выше аналогичного параметра смазки Солидол Ж в связи с тем, что ее дисперсная фаза имеет другую природу, свойственную безводным кальциевым смазкам, а не гидратированным кальциевым смазкам. С этим также связано и отсутствие содержания воды в Солидолое БИО, в отличие от Солидола жирового, в котором содержание воды составляет 2–3 мас.%, и она технически необходима для структурообразования.

Применение растительных масел, благодаря их природе, положительно сказывается на коллоидной стабильности (для литиевых смазок улучшение в 1,7–2,4 раза), противоизносных свойствах (улучшение на 10–15%). Несомненным преимуществом является повышенная биоразлагаемость пластичных смазок, полученных по предлагаемой технологии, которая в среднем увеличилась в 7–8 раз.

Учитывая значение реологических свойств и триботехнических характеристик разработанных экологически безопасных биоразлагаемых смазок, можно установить рекомендуемые области их применения. В частности, смазка *OIMOL CL BIO*, изготавливаемая из смеси рапсового масла и высокоочищенных нефтяных масел с кинематической вязкостью 40–110 мм²/с при 40 °С, загущенная смешанными литиевыми и кальциевыми солями 12-гидроксистеариновой кислоты и содержащая пакет функциональных биоразлагаемых присадок, предназначена для смазывания мало- и средненагруженных узлов трения различных машин и механизмов, эксплуатирующихся в диапазоне температур от минус 30 °С до плюс 120 °С. Биоразлагаемая смазка *OIMOL CL BIO* может выступать эффективным заменителем, например, многоцелевой пластичной литиевой смазки Литол-24 в условиях, где применяются повышенные требования к охране окружающей среды.

Смазка СОЛИДОЛ БИО, изготавливаемая с использованием смеси рапсового и минерального масел с кинематической вязкостью 40–110 мм²/с при 40 °С загущенного кальциевыми солями жирных кислот растительного или животного происхождения и содержащая пакет функциональных биоразлагаемых присадок, предназначена для смазывания узлов трения качения и скольжения различных ма-

шин и механизмов, эксплуатирующихся в условиях повышенных нагрузок и нормальных температур. Смазка СОЛИДОЛ БИО обеспечивает эксплуатацию узлов трения в диапазоне температур от минус 20 °С до плюс 65 °С. В достаточно мощных механизмах, таких как подшипники, шарниры, блоки и т. д. эта смазка работоспособна при более низких температурах (до минус 50 °С). Смазка СОЛИДОЛ БИО является полноценной альтернативой таких антифрикционных смазок общего назначения, как Солидол Ж, Солидол С при более высоком ее уровне биоразлагаемости.

Смазка ИТМОЛ-150 БИО, содержащая загуститель в виде комплексной литиевой соли 12-гидроксистеариновой кислоты, пакет присадок и полимерный наполнитель, рекомендуется для применения в диапазоне температур от минус 30 °С до плюс 150 °С. Состав смазки обеспечивает сопротивление экстремально высокому давлению, высокую механическую стабильность, в том числе, в присутствии воды.

Выводы

В работе описаны технологии экологически безопасных биоразлагаемых пластичных смазочных материалов общетехнического назначения, содержащие различные виды высокомолекулярных мыльных загустителей (кальциевый, литиевый и литий-кальциевый) при использовании в качестве дисперсионной среды экологической смеси минерального (высокоочищенное III группы по классификации *API*) и растительного (рапсового) масел. Установлено, что при изготовлении экологически безопасных биоразлагаемых пластичных смазочных материалов с применением растительного масла для минимизации негативного влияния на него воды и высокого термического воздействия щелочи следует вводить в реакционную массу не в виде их водных растворов, а в составе масляных суспензий.

Показано, что реологические свойства и триботехнические характеристики разработанных пластичных смазок имеют сопоставимый или более высокий уровень, по сравнению с известными аналогами общетехнических смазок до 80–83% биоразлагаемости. Приведены области рационального применения биоразлагаемых пластичных смазок, содержащих различные мыльные загустители.

Обозначения

ПСМ — пластичные смазочные материалы;
ЭБ БПСМ — экологически безопасные биоразлагаемые пластичные смазочные материалы.

Литература

1. Ищук Ю. Л. Состав структура и свойства пластичных смазок. Киев : Наукова думка, 1996. 510 с.
2. Смазки. Производство, применение, свойства : справочник / ред.: Т. Манг, У. Дрезель. СПб. : Профессия, 2010. 994 с.
3. Рудник Л. Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. СПб. : Профессия, 2013. 927 с.
4. Деревяго И. П. Концепция «зеленой экономики» и возможности ее реализации в условиях Республики Беларусь // Бе-

- лорусский экономический журнал. 2017. № 1. С. 24–37.
- Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Любинин И. А. Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект. Киев : Атика-Н, 2012. 292 с.
 - Паренго О. П., Сафиева Р. З., Антонов С. В., Стенина Н. Д., Лядов А. С. Состояние и перспективы развития производства биоразлагаемых пластичных смазок (обзор) // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 6. С. 766–768.
 - Ермаков С. Ф., Чмыхова Т. Г., Тимошенко А. В., Шершнева Е. Б. Трибологические особенности экологически чистых смазочных композиций на основе рапсового масла // Трение и износ. 2019. Т. 40, № 2. С. 245–252.
 - Gnanasekaran D., Chavadi V. P. Vegetable Oil Based Bio-lubricants and Transformer Fluids. Applications in Power Plants. Singapore : Springer, 2018. XV, 155 p.
 - Boiko M., Lebedinsky K. Biodegradable lubricant for railway transport // Transport problems, 2015, vol. 10, no. 4, pp. 99–105. doi: 10.21307/tp-2015-051
 - Запольский А. В. Биоразлагаемые смазочные материалы – важнейший продукт смазочной индустрии будущего // Новая экономика. 2018. № 1. С. 226–229.
 - Малахов В. А., Тропачков А. В., Тубутаров Р. И. Сравнительные исследования трибологических свойств пластичных смазок, используемых в горнотранспортных машинах для решения задачи импортозамещения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № 8. С. 65–70.
 - Тютюнников Б. Н., Бухштаб З. И., Гладкий Ф. Ф., Мельник А. П., Бутенев В. П. Химия жиров. М. : Колос, 1992. 448 с.
 - Леонтьев В. Н., Маркевич Р. М., Феськова Е. В., Хильченко Т. С., Жорник В. И., Ивахник А. В., Запольский А. В. Испытание образцов смазочных материалов на биоразлагаемость // Технология органических веществ : материалы 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1–13 февраля 2021 г. Минск : БГТУ, 2021. С. 349–351.
 - Чекан В. А., Маркова Л. В., Пинчук Т. И., Ивахник А. В. Препарирование пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом сканирующей электронной микроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 8. С. 36–38.
 - Жорник В. И., Запольский А. В., Ивахник А. В. Структура и свойства биоразлагаемой пластичной смазки со смешанной дисперсионной средой и гетерогенной литий-кальциевой дисперсной фазой // Трение и износ. 2022. Т. 43, № 4. С. 351–360.
 - Kato N., Komiya H., Kimura A., Kimura H. Lubrication life of biodegradable greases with rapeseed oil base // Lubr. Eng., 1999, vol. 55, no 8, pp. 19–25.
 - О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб. : Профессия, 2007. 751 с.
 - Облащикова И. Р. Исследование рапсового масла в качестве основы альтернативных смазочных материалов : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.07. М., 2004. 32 с.
 - Патент 23651 РБ, МПК С 10М 101/02, С 10М 117/04, С 10М 177/00. Биоразлагаемая пластичная смазка и способ ее получения / В. И. Жорник, А. В. Запольский, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник; заявитель ОИМ НАН Беларуси. № а20200310; заявл. 06.11.2020; опубл. 28.02.2022.
 - Morris D. Novel Lithium Free Thickener System: Performance Profile, Characteristics and Target Applications // NLGI Spokesman, 2022, vol. 86, no. 3, pp. 8–16 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nlgi.org/wp-content/uploads/2022/08/July-August-2022-NLGI-Spokesman.pdf> (дата обращения: 22.03.2023).
 - Патент 2551679 РФ, МПК С10М 169/06. Экологически чистый смазочный материал и способ его производства: / В. И. Колесников, М. В. Бойко, Д. Ю. Марченко, К. С. Лебединский. № 2014109855/04; заявл. 14.03.2014; опубл. 27.05.2015.
 - Production, application, properties]. Eds.: T. Mang, U. Drezel'. Saint-Petersburg : Professiya Publ., 2010. 994 p.
 - Rudnik L. R. *Prisadki k smazochnym materialam. Svoystva i primenenie* [Additives to lubricants : Properties and application]. Saint-Petersburg : Professiya Publ., 2013. 927 p.
 - Derevyago I. P. Kontseptsiya «zelenoy ekonomiki» i vozmozhnosti ee realizatsii v usloviyakh Respubliki Belarus' [Concept of “green economy” and the possibility of its implementation in the conditions of the Republic of Belarus]. *Belorusskiy ekonomicheskiy zhurnal* [Belarusian Economic Journal], 2017, no. 1, pp. 24–37.
 - Evdokimov A. Yu., Fuks I. G., Lyubinin I. A. *Smazochnye materialy v tekhnosfere i biosfere: ekologicheskiy aspekt* [Lubricants in the technosphere and biosphere: environmental aspect]. Kiev : Atika-N Publ., 2012. 292 p.
 - Parenago O. P., Safieva R. Z., Antonov S. V., Stenina N. D., Lyadov A. S. Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva biorazlagayemykh plastichnykh smazok (obzor) [State and prospects for the development of the production of biodegradable greases (review)]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol. 57, no. 6, pp. 766–768.
 - Ermakov S. F., Chmykhova T. G., Timoshenko A. V., Shershnev E. B. Tribologicheskie osobennosti ekologicheski chistykh smazochnykh kompozitsiy na osnove rapsevogo masla [Tribological features of environmentally friendly lubricating compositions based on rapeseed oil]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2019, vol. 40, no. 2, pp. 245–252.
 - Gnanasekaran D., Chavadi V. P. *Vegetable Oil based Bio-lubricants and Transformer Fluids. Applications in Power Plants*. Singapore : Springer Publ., 2018. XV, 155 p.
 - Boiko M., Lebedinsky K. Biodegradable lubricant for railway transport. *Transport problems*, 2015, vol. 10, no. 4, pp. 99–105. doi: 10.21307/tp-2015-051
 - Zapol'skiy A. V. Biorazlagayemye smazochnye materialy – vazhneyshiy produkt smazochnoy industrii budushchego [Biodegradable lubricants – the most important product of the lubricant industry of the future]. *Novaya ekonomika* [New Economy], 2018, no. 1, pp. 226–229.
 - Malakhov V. A., Tropakov A. V., Tubutarov R. I. Sravnitel'nye issledovaniya tribologicheskikh svoystv plastichnykh smazok, ispol'zuemykh v gornotransportnykh mashinakh dlya resheniya zadachi importozameshcheniya [Comparative studies of tribological properties of greases used in mining vehicles to solve the problem of import substitution]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal) [Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)], 2017, no. 8, pp. 65–70.
 - Tyutyunnikov B. N., Bukhshtab Z. I., Gladkiy F. F., Mel'nik A. P., Butenev V. P. *Khimiya zhirov* [Fat Chemistry]. Moscow : Kolos Publ., 1992. 448 p.
 - Leont'ev V. N., Markevich R. M., Fes'kova E. V., Khil'chenko T. S., Zhornik V. I., Ivakhnik A. V., Zapol'skiy A. V. Ispytanie obraztsov smazochnykh materialov na biorazlagayemost' [Testing of lubricant samples for biodegradability]. *Materialy 85 nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem) «Tekhnologiya organicheskikh veshchestv»* [Materials of the 85th scientific-technical conference “Technology of organic substances”]. Minsk : BGTU Publ., 2021, pp. 349–351.
 - Чекан В. А., Маркова Л. В., Пинчук Т. И., Ивахник А. В. Препарирование пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом сканирующей электронной микроскопии [Preparation of greases for the study of their structural framework by scanning electron microscopy]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2005, no. 8, pp. 36–38.
 - Zhornik V. I., Zapol'skiy A. V., Ivakhnik A. V. Struktura i svoystva biorazlagayemykh plastichnykh smazki so smeshannoy disperсионной средой i geterogennoy lityi-kal'tsievoy dispersnoy fazoy [Structure and properties of biodegradable grease with mixed dispersion medium and heterogeneous lithium-calcium dispersed phase]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2022, vol. 43, no 4, pp. 351–360.

References

- Ishchuk Yu. L. *Sostav struktura i svoystva plastichnykh smazok* [Composition, structure and properties of greases]. Kiev : Naukova dumka Publ., 1996. 510 p.
- Smazki. Proizvodstvo, primenenie, svoystva* [Lubricants.

16. Kato N., Komiya H., Kimura A., Kimura H. Lubrication life of biodegradable greases with rapeseed oil base. *Lubr. Eng.*, 1999, vol. 55, no 8, pp. 19–25.
17. O'Brayen R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystva, primeniye* [Fats and oils. Production, composition and properties, application]. Saint-Petersburg : Professiya Publ., 2007. 751p.
18. Oblashchikova I. R. Issledovanie rapsovogo masla v kachestve osnovy al'ternativnykh smazochnykh materialov. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Research of rapeseed oil as the basis of alternative lubricants. PhD eng. sci. diss. abstract]. Moscow, 2004. 32 p.
19. Zhornik V. I., Zapol'skiy A. V., Ivakhnik A. V., Ivakhnik V. P. Biorazlagaemaya plastichnaya smazka i sposob ee polucheniya [Biodegradable grease and the method of its production]. Patent RB, no. 23651, 2022.
20. Morris D. Novel Lithium Free Thickener System: Performance Profile, Characteristics and Target Applications. *NLGI Spokesman*, 2022, vol. 86, no. 3, pp. 8–16. Available at: <https://www.nlgi.org/wp-content/uploads/2022/08/July-August-2022-NLGI-Spokesman.pdf> (accessed 22.03.2023).
21. Kolesnikov V. I., Boyko M. V., Marchenko D. Yu., Lebedinskiy K. S. Ekologicheski chistyy smazochnyy material i sposob ego proizvodstva [Environmentally friendly lubricant and its production method]. Patent RF, no. 2551679, 2015.

Поступила в редакцию 11.04.2023

© А. В. Ивахник. А. В. Запольский, 2023