

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

САФРОНОВ ОЛЕГ ІГОРОВИЧ

УДК 661.717 + 547.46.054.4 + 665.765

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ АЗОТОВМІСНИХ ПРИСАДОК ТА
МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОЛІЙ І ФОСФАТИДІВ**

05.17.07 - Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря
Національної академії наук України

**Науковий
керівник**

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Поп Григорій Степанович,

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря
НАН України,
завідувач відділу поверхнево-активних речовин

**Офіційні
опоненти:**

доктор технічних наук, професор,

Бойченко Сергій Валерійович

Національний авіаційний університет МОН України,
науковий керівник Українського науково-дослідного
та навчального центру хіммотології та сертифікації
ПММ і ТР, провідний науковий співробітник

кандидат технічних наук, доцент

Гордієнко Ольга Анатоліївна,

Вінницький національний технічний університет
МОН України,
доцент кафедри хімії та хімічної технології

Захист відбудеться «__» _____ 2021 р. о __ годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05 при Національній металургійній
академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4. Факс: +38(056)
745 41 96, e-mail: d0808405-nmetau@metal.nmetau.edu.ua.

З дисертацією можна ознайомитися:

у бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН
України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 50;

у бібліотеці Національної металургійної академії України (м. Дніпро, просп.
Гагаріна, 4).

Автореферат розіслано «__» _____ 2021 р.

Вчений

секретар спеціалізованої вченої ради

Д 08.084.05,

канд. техн. наук, доцент

Чемеринський М.С.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Зростаючі потреби в нафтопродуктах разом із постійним підвищенням цін на них і погіршенням екологічного стану навколишнього середовища зумовлюють пошук нових джерел альтернативної сировини для одержання мастильних матеріалів. Серед них чільне місце посідають олії – відновлювані, екобезпечні, що легко і швидко біорозкладаються й асимілюються природною біосистемою. Олеохімічні продукти – речовини, які отримують хімічною трансформацією олій, за експлуатаційними властивостями не поступаються нафтохімічним аналогам і вже сьогодні можуть замінити їх основну частку. Перш за все це стосується виробництва мастильних матеріалів та їх компонентів. Серед них важливе місце відведено азотовмісним похідним вищих жирних кислот, які через комплекс специфічних властивостей, можливо використовувати для технічних потреб.

Більшість сучасних технологій виробництва і використання олій як для харчових, так і для технічних цілей супроводжується утворенням відчутної кількості відходів – фузів, гідрофузів, фосфатидного концентрату. Подібні продукти непридатні для харчових цілей і не мають однозначного використання в промисловості. На сьогодні в Україні такі продукти піддають утилізації що збільшує загальні витрати виробництва. Тому пошук шляхів використання відходів виробництва олій як сировини для виробництва мастильних матеріалів є одним з основних напрямків досліджень в усьому світі.

Беручи до уваги кількість олій, що виробляє українське сільське господарство та відходів що утворюються при цьому, можна впевнено стверджувати, що сировинний потенціал достатній для впровадження в промисловості України інноваційного досвіду країн Західної Європи з організації вітчизняного виробництва олеохімічних продуктів замість імпортованих нафтохімічних.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках планових науково-дослідних робіт у відділі поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України: «Олеохімічний синтез ПАР і практично важливих ультрадисперсних речовин в мікроемульсіях» (№ держреєстрації 0112U002652, 2015-2016 рр.), «Синтез поверхнево-активних речовин і ультрадисперсних речовин у міцелярних і мікроемульсійних системах» (№ держреєстрації 0117U000098, 2017-2020 рр.), «Розроблення безвідходного комплексу енергоефективних і ресурсозберігаючих технологій з виробництва паливно-мастильних матеріалів на базі олійних культур та побічних продуктів від їх виробництва» Цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку (№ держреєстрації 0115U002922, 2015-2019 рр.), ЦПФД 9.2-17 ВХ НАН України «Біоресурси – альтернативна сировина для хімічної промисловості». Розділ 2. „Поверхнево-активні речовини і матеріали на основі технічних жирів та відходів харчової промисловості ” (№ держреєстрації 0117U000097, 2017-2021 рр.)

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – одержання мастильних матеріалів та складових до них на основі азотовмісних похідних олій і фосфатидів.

Досягнення поставленої мети вимагало розв'язання таких завдань:

розробити методики синтезу азотовмісних похідних на базі основних та побічних продуктів виробництва олій;

дослідити структуру та властивості одержаних продуктів;

розробити мастильні матеріали на основі похідних олій і фосфатидів з використанням синтезованих речовин та дослідити їх експлуатаційні властивості.

Об'єкт дослідження – синтез і властивості функціональних присадок та мастильних матеріалів на базі олій і фосфатидів.

Предмет дослідження – модифіковані олії, фосфатидаи та мастильні матеріали на їх основі.

Методи дослідження: хімічний синтез, ІЧ – спектроскопія, елементний аналіз, визначення йодних та епоксидних чисел. Стандартизовані методи оцінки експлуатаційних характеристик одержаних мастильних матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів.

У дисертації розв'язується науково-прикладна задача одержання мастильних матеріалів на основі олеохімічної сировини.

- вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування азотовмісних присадок на основі олій. Показано, що за рахунок особливостей структури використаної рослинної сировини запропонована методика дозволяє збільшити кількість атомів азоту в досліджених присадках через введення амінних складових по карбонільним групам та подвійним зв'язкам.

- набуло подальшого розвитку уявлення про дію захисних присадок до мастильних матеріалів, що дозволяє підвищити ефективність їх застосування на 15-20%. Доведено можливість інгібування процесів окиснення у випадку відсутності протону при атомі азоту в досліджених присадках, що підтверджено порівняльними випробуваннями захисних властивостей мастильних матеріалів з ними.

- науково обґрунтовано та створено методологічні засади ефективного використання рослинної сировини для синтезу сечовинних мастил. Одержання сечовинних мастил з використанням амідованих етилендіаміном олійних продуктів позитивно впливає на їх антиокиснювальні властивості завдяки більшій кількості атомів азоту та амінних груп в молекулах загусника.

- вперше показано, що трет-бутилат калію може використовуватися як ефективний каталізатор реакції амідуювання ацилгліцеридів олій амінами різної структури.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено метод одержання захисних присадок до мастильних матеріалів шляхом епоксидування олій з подальшим введенням амінної складової по карбонільним та епоксидним групам. Встановлено можливість реалізації процесу амідуювання з високими виходами в одному реакційному об'ємі з використанням каталізаторів та без них. Проведені стендові випробування одержаних амідамінів в складі мастил у порівнянні з товарними зразками. Показано, що введення у мастильні композиції розроблених захисних присадок у кількості 1,5%, дозволяє досягти задовільних показників захисту від корозії та окиснення.

Доведено, що трет-бутилат калію як каталізатор дозволяє знизити в 1,5-2 рази температуру та тривалість амідуювання ацилгліцеридів олій, у порівнянні з

гідроксидами лужних металів.

Амідуванням етилендіаміном з подальшою конденсацією з поліізоціанатом та введенням розроблених захисних присадок одержано сечовинні мастила на основі олій. Проведені випробування показали можливість використання розроблених мастил за температур до 150-200°C.

Знайдено новий метод утилізації відходів олійного виробництва – фосфатидного концентрату. Показано, що амідування фосфатидного концентрату етилендіаміном з подальшою конденсацією з поліізоціанатом дозволяє одержати високотемпературні сечовинні мастила. Через особливості хімічного складу одержані мастила можуть використовуватися за температур 180-200°C без додавання функціональних присадок.

Розроблені рецептура і технологія виготовлення сечовинного мастила "УРІНОЛ" (ТУ У 19.2-03563790-019:2019), яке призначене для застосування в вузлах тертя технологічного обладнання, працюючого в умовах підвищених температур, високих швидкостей і в контакті з агресивними середовищами. Організовано його дослідно-промислове виробництво на ТОВ "НВП РІМОЛ"

Особистий внесок здобувача. Виконання експериментальної частини роботи, аналіз та оброблення отриманих результатів, корегування розроблених методик синтезів виконано безпосередньо здобувачем.

Планування роботи, формулювання її основних положень і висновків виконано спільно з науковим керівником д.х.н., с.н.с. Попом Г.С.

Створення мастильних матеріалів, виконано за участі співробітників відділу ПАР – к.х.н., с.н.с. Железного Л.В., к.т.н., с.н.с. Папейкіна О.О. Дослідження властивостей проміжних речовин і одержаних продуктів інструментальними методами проведено спільно з к.т.н., с.н.с. Бодачівською Л.Ю., к.х.н. Бодачівським Ю.С. та н.с. Венгер І.О. Розроблення і оформлення нормативно-технологічної документації виконано спільно з к.т.н., с.н.с. Папейкіним О.О., н.с. Венгер І.О. та к.т.н., с.н.с. Бодачівською Л.Ю. ІЧ-спектральні аналізи виконувалися м.н.с. Федоренко О.А. та к.х.н., с.н.с. Поважним В.А. Дериватографічні дослідження зразків мастил виконувалися к.х.н., с.н.с. Поважним В.А.

Апробація результатів дисертації. Основні результати було представлено та обговорено на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2018); XXXII науковій конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України (Київ, 2017р.); VIII науково-технічній конференції «Поступ у нафто-газопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2016р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 6 публікаціях, серед яких 5 статей у фахових наукових виданнях (в т.ч. 1 – у періодичних виданнях, які включено до наукометричної бази Scopus), тези 3-х доповідей на наукових конференціях. За матеріалами роботи одержано патент України на винахід та патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел із 120 найменувань. Роботу викладено на 145 с. Вона включає 13 таблиць, 12 рисунків, 15 схем та 4 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В першому розділі окреслено сучасний стан досліджень у галузі використання олій та продуктів їх виробництва в технологічних цілях. Розглянуто відомі методи амідування естерних груп та подвійних зв'язків ацилгліцеридів олій. Проаналізовано описані в літературі залежності проведення подібних процесів від температури, часу синтезу, співвідношення вихідних реагентів та вплив каталізаторів.

Проаналізовано сучасний ринок мастильних матеріалів щодо використання біологічної сировини для їх одержання. Виявлено сферу застосування, методики одержання та досліджень мастильних матеріалів на основі олій та продуктів їх переробки.

В другому розділі наведено перелік основних та допоміжних речовин використаних в роботі: олій, фосфатидів, амінів, хімічних реагентів, каталізаторів та розчинників. Приведено їх хімічний склад основні характеристики.

Описано методики проведення фізико-хімічних досліджень готових продуктів та методи експлуатаційних випробувань мастильних матеріалів.

ІЧ-спектри синтезованих речовин знімали на Фур'є спектрометрах моделі Vertex 70 фірми Bruker (США) та моделі Shimadzu IRAffinity-1S (Японія) з АTR-приставкою Sreacas GS 10801-B.

Антиокиснювальні властивості зразків мастил аналізували відповідно до ГОСТ 5734-76 за зміною кислотного числа після термічної обробки за температури 120 °С протягом 10 годин на мідних пластинах. Такі умови вважаються жорсткими для більшості мастил, а для простих літійових мастил 120 °С є верхньою температурною межею застосування.

Антикорозійну дію досліджуваних мастил вивчали згідно з ГОСТ 9.080-77 на сталевих і мідних пластинах.

Антикорозійні властивості мастильних матеріалів в динамічних умовах оцінювали методом визначення швидкості корозії підшипників кочення при швидкості обертання підшипників 500 хв-1 протягом 3 год по зміні поляризаційного опору на стенді "Дінакорротест"

Термічні властивості сечовинних мастил досліджували в статичній атмосфері повітря за допомогою дериватографа Q-1500D фірми MOM (Угорщина) (наважка – 106,8 мг; нагрівання від 20 до 1000 °С, швидкість нагрівання 10 °С/хв.) та на дериватографі STA 1400 фірми Linseis (США) (наважка – 23 мг; нагрівання від 20 до 1000 °С, швидкість нагрівання 10 °С/хв.).

Усі інші випробування властивостей речовин в роботі відповідали діючим нормативно-технічним стандартам (ГОСТ, ДСТУ, ISO тощо).

У третьому розділі наведено методику модифікації олій з метою одержання захисних присадок до мастильних матеріалів.

Сутність методу одержання азотовмісних присадок полягає в епоксидуванні ацилгліцеридів олії з подальшим введенням різних амінів як по карбонільній групі, так і по епоксидному кільцю, за схемою 1.

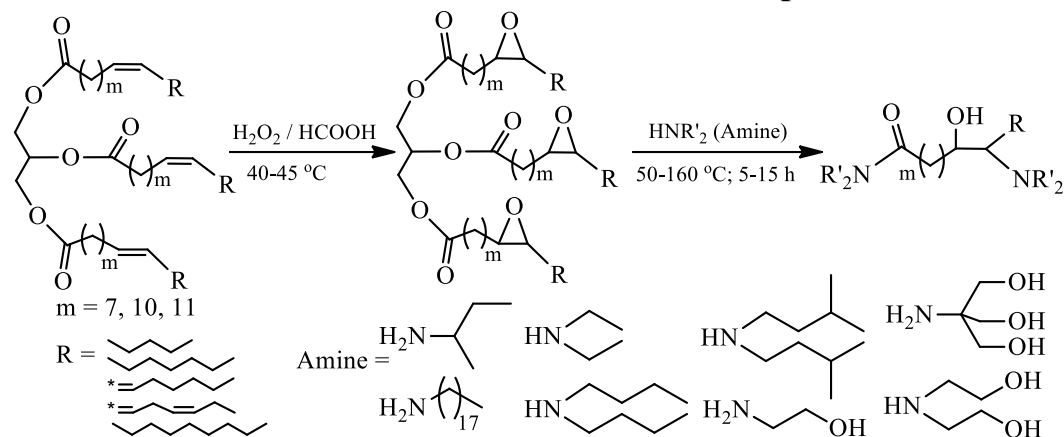
Оскільки домішки, що містяться в рослинних оліях, є інгібіторами реакції епоксидування, для синтезу використовувалася рафінована ріпакова олія з йодним

числом 113 г I₂ / 100 г, числом омилення 188 мг КОН / г, в якому були відсутні фосфоліпіди і вільні кислоти.

Епоксидування проводили 40% пероксидом водню в середовищі безводної мурашиної кислоти за температури 40-45 °С протягом 3,5 годин.

Схема 1

Одержання амідамінів олій



Для проведення амідкування в реактор завантажували розрахункову кількість епоксидованої олії аміну та у разі необхідності, каталізатор. Залежно від реакційної здатності аміну суміш нагрівали до 60-160 °С і витримували при оптимальній температурі 5-14 годин.

Співвідношення вихідних реагентів, умови синтезів і виходи амідамінів ріпакової олії наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Умови амідкування епоксидованої ріпакової олії і вихід амідамінів жирних кислот

№	Амін*	Кат-р	Умови синтезу		Вихід, %
			Температура, °С	Тривалість, годин	
3.1	Моноетаноламін	-	60	5	100
3.2	Діетаноламін	-	85	5	98,6
3.3	Трис(гідроксиметил)амінометан	КОН	130	7	96,3
	Трис(гідроксиметил)амінометан	-	140	8	98,1
3.4	Діетиламін	КОН	60	9	99,0
3.5	Дибутиламін	-	135	12	99,6
	Дибутиламін	КОН	110	8	100
3.6	3,3'-метил-дибутиламін	-	150	14	98,9
	3,3'-метил-дибутиламін	КОН	140	12	86,2
3.7	втор-Бутиламін	КОН	65	6	95,5
3.8	Октадециламін	-	160	12	98,0
	Октадециламін	КОН	140	8	98,4

* Мольне співвідношення епоксидована олія / амін / каталізатор в усіх синтезах становило 1 / 6,1 / 0,1

При проведенні синтезу виявлено, що в середньому збільшення довжини вуглеводневого ланцюга амінів на один атом вуглецю вимагає підвищення температури синтезу на 5-15°C разом зі збільшенням тривалості процесу на 0,5-1,5 години для отримання високих виходів. Однак, при підвищенні температури зростає ймовірність осмолення вихідних речовин.

Введення каталізаторів, наприклад, гідроксидів металів, дозволяє пом'якшити ці умови, знизити температуру на 15-30°C і зменшити час проведення реакції на 2-5 годин.

Через те, що в синтезах використовували аміни з подібною структурою (рис. 1) ІЧ-спектри готових продуктів (рис. 2) також мали деякі спільні риси.

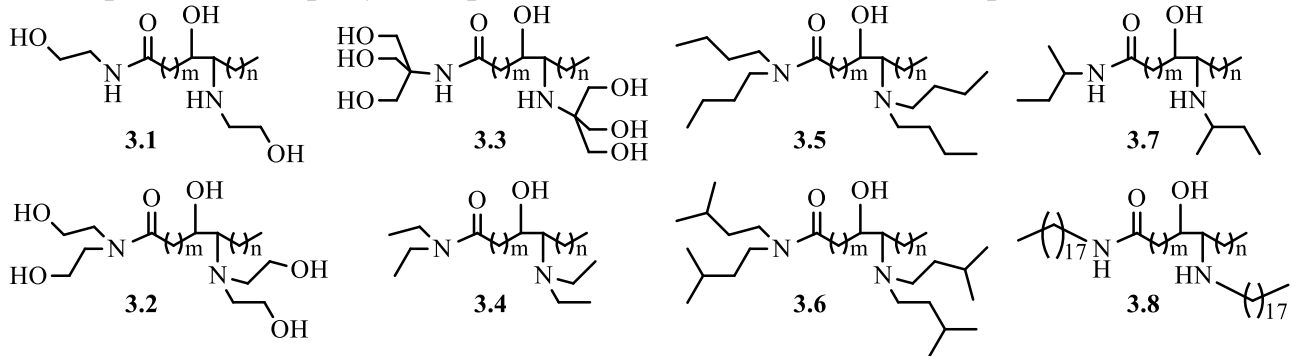


Рисунок 1. Структура одержаних амідамінів

На ІЧ-спектрах смуги біля 2920, 2855 cm^{-1} відповідають валентним коливанням груп $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, а смуги 1460 і 720 cm^{-1} деформаційним коливанням $-\text{CH}_2-$. Біля 1640 cm^{-1} – смуги валентних коливань амідних груп, 1555 cm^{-1} і 1055 cm^{-1} – деформаційних коливань цих груп. Саме ці смуги підтверджують утворення амідів. Також проходження реакції за карбонільними фрагментами підтверджує зникнення смуг 1745 і 1160 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ груп естерів.

Крім того, ІЧ-спектрам отриманих продуктів притаманна наявність широкої пологої смуги в інтервалі 3370 - 3150 cm^{-1} з максимумом в районі 3300 cm^{-1} , що відповідає $-\text{OH}$ групам, які утворилися в результаті розкриття епоксидного кільця (рис. 2).

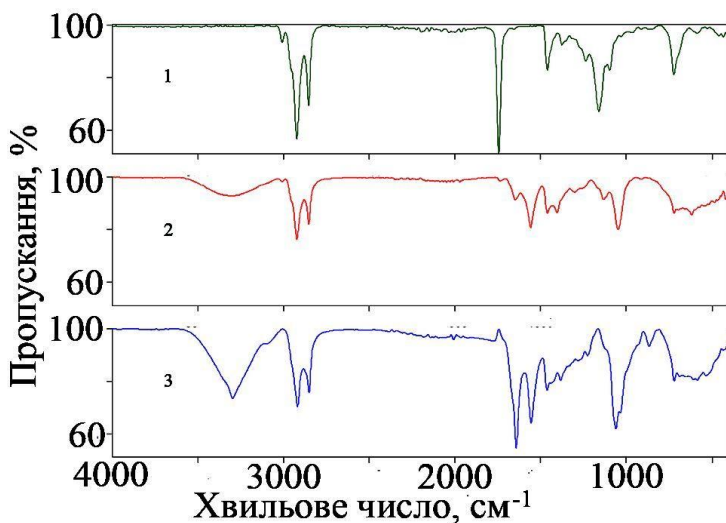


Рисунок 2. ІЧ-спектри

1 – вихідного епоксиду
2 – амідаміну на основі моноетаноламіну,
3 – амідаміну на основі 1-метилпропіламіну.

Розкриття епоксидних кілець додатково підтверджують зникнення епоксидних груп у порівнянні з вихідним епоксидом та кількість азоту в готових продуктах

(табл. 2).

Фактично одержаний вміст азоту відрізняється від теоретично розрахованого, але менше ніж на 10%. Причиною цього можна назвати розмаїття кислотного складу вихідної олії і як наслідок похибку в розрахунку молекулярної маси кожного окремого продукту.

Таблиця 2

Доведення будови одержаних амідамінів

Сполука	Характеристика			
	ІЧ-спектр	Вміст, г/100г		
		Азоту		Епокси- дів
		теор.	факт.	
ЕО	2923, 2855, 1461, 722 (-CH ₂ , -CH ₃); 1744, 1160 (O-C=O).	0,0	0,0	9,8358
3.1	2920, 2856, 1459, 721, (-CH ₂ , -CH ₃); 1642, 1555, 1056 (N-C=O); 3293 (-OH).	7,4	7,1	0,0
3.2	2919, 2853, 1460, 719, (-CH ₂ , -CH ₃); 1640, 1557, 1053 (N-C=O); 3301 (-OH).	6,1	5,9	0,0
3.3	2922, 2856, 1461, 721, (-CH ₂ , -CH ₃); 1643, 1552, 1055 (N-C=O); 3300 (-OH).	5,7	5,5	0,0
3.4	2921, 2855, 1459, 718, (-CH ₂ , -CH ₃); 1638, 1553, 1057 (N-C=O); 3296 (-OH).	6,9	6,9	0,0
3.5	2918, 2855, 1461, 722, (-CH ₂ , -CH ₃); 1647, 1559, 1051 (N-C=O); 3299 (-OH).	5,5	5,3	0,0
3.6	2921, 2855, 1467, 721, (-CH ₂ , -CH ₃); 1639, 1556, 1052 (N-C=O); 3300 (-OH).	5,0	5,1	0,0
3.7	2919, 2854, 1463, 719, (-CH ₂ , -CH ₃); 1641, 1554, 1054 (N-C=O); 3302 (-OH).	6,9	6,7	0,0
3.8	2922, 2856, 1461, 720, (-CH ₂ , -CH ₃); 1644, 1558, 1057 (N-C=O); 3315 (-OH).	3,7	3,4	0,0

Проте результати свідчать про введення аміної складової при розкритті епоксидних кілець. У разі проходження реакцій лише з карбонільними групами, вміст азоту в продуктах мав бути в 2-3 рази менший за одержаний нами на практиці.

Важливим є те, що раніше реакції амідкування ацилгліцеринових груп і амінолізу при розкритті епоксидного кільця розглядалися окремо. У даній роботі вдалося провести ці процеси в одному реакційному об'ємі. Такий підхід спрощує проведення синтезів і дозволяє значно знизити праце-, матеріало- та енерговитрати.

Для підтвердження антикорозійних і антиокиснювальних властивостей отриманих продуктів їх вводили в базове літійове мастило без будь-яких інших присадок (табл. 3).

Наведені результати доводять наявність антикорозійних і антиокиснювальних властивостей у всіх отриманих речовин.

Дослідження показали, що для даного ряду азотовмісних продуктів, з ростом розмірів вуглеводневих ланцюгів амідних замісників захисні властивості погіршуються.

Антикорозійні та антиокислювальні властивості мастильних композицій з амідамінами

Мастило із введеним зразком №	Корозійна дія на сталь	Корозійна дія на мідь	Приріст кислотного числа, мг КОН/г за ГОСТ 5734-76
	за ГОСТ 9.080-77		
Літол-24 (без присадок)	витримує	витримує	4,2
3.1	витримує	витримує	0,10
3.2	витримує	витримує	1,45
3.3	витримує	витримує	2,15
3.4	витримує	витримує	1,52
3.5	витримує	витримує	1,61
3.6	витримує	витримує	2,70
3.7	витримує	витримує	1,34
3.8	витримує	витримує	1,46

* усі зразки вводили в мастило у кількості 2,5 % мас

Очевидно, це відбувається через вплив стеричного фактора, збільшення екранування азоту зі зростанням розмірів замісників при ньому і, як наслідок, зменшення доступу його електронної пари для подальших реакцій. Інші фактори, наприклад, збільшення кількості гідроксильних груп в заміснику або наявність протона при азоті, хоча і впливають на антиокислювальні властивості, але не змінюють їх принципово. Це дещо корегує уяву про дію антиокислювальних присадок оскільки раніше вважали, що визначальний вплив має протон аміногрупи.

Ґрунтуючись на отриманих результатах, розроблено аналоги промислових композицій мастил із застосуванням дослідних зразків амідамінів як захисних присадок. Для отримання загусника мастильної композиції використовували 12-гідроксистеаринову кислоту з кислотним числом 172,18 мг КОН / г і числом омилення 187,91 мг КОН / г, гідроксид літію технічний із вмістом LiOH 57,9%, як дисперсійне середовище нафтову оливу з кінематичною в'язкістю при 40 °С – 30 мм² / с.

Зразки мастил виготовляли за загальноприйнятою технологією отримання мастил, що містять в своєму складі літійові мила жирних кислот, яка включає наступні стадії:

- синтез літійових мил жирних кислот в середовищі базової оливи;
- зневоднення отриманої олійно-мильної суміші;
- термомеханічна обробка суміші і її охолодження;
- введення амідамінів;
- гомогенізація готового мастила.

Розроблені композиції мастильних матеріалів аналізували загальноприйнятими стандартизованими методами випробування (табл.4).

Для визначення впливу синтезованих речовин на об'ємно-механічні та експлуатаційні властивості промислових мастильних композицій проведені

розширені випробування. У попередніх дослідженнях (табл. 3) найвищі захисні властивості показали похідні етаноламіну і втор-бутиламіну, тому виготовлені два літійових мастила з використанням цих амідамінів (зразок 3.1 і зразок 3.7 в табл.4 відповідно). Проведено їх випробування за основними показниками з товарним мастилом Літол-24, до складу якого входить антиоксидант N-феніл-2нафтіламін. Результати випробувань зразків мастил наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Мастильні композиції з використанням синтезованих присадок

Найменування показника, одиниці виміру	Метод випробування	Значення показників		
		Літол-24 (товарний)	Мастило із зразком	
			3.1	3.7
Температура краплепадіння, °С	ГОСТ 6793-74	198	200	200
Пенетрація за 25 °С, мм·10 ⁻¹ (з перемішуванням): 60 подвійних тактів (P ₁) 1000 подвійних тактів (P ₂) ΔР	ГОСТ 5346-78 метод В	235 262 27	246 270 24	245 271 26
Межа міцності: - 20 °С, Па - 80 °С, Па	ГОСТ 7143-73 метод Б	850 380	800 350	805 365
Критичне навантаження (Рк), Н	ГОСТ 9490-75	657	688	696
Стійкість до окиснення, Приріст кислотного числа (120 °С, 10 г.), мг КОН/г	ГОСТ 5734-76	0,24	0,18	0,20
Корозійна дія на мідь	ГОСТ 9.080-77	Витримує	Витримує	Витримує
Захисні властивості в динамічних умовах. Швидкість корозії, мм/рік	Дінакоротест	2,6·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴

Як видно з результатів випробувань зразки розроблених мастил мають вищі антиокислювальні та антикорозійні властивості ніж товарні продукти. Це дозволяє стверджувати про перспективність використання синтезованих продуктів як функціональних присадок до мастильних матеріалів.

У четвертому розділі запропоновано використання продуктів хімічної трансформації олій та фосфатидного концентрату для одержання сечовинних мастил. Мастила одержували шляхом амідуювання олій або ФК етилендіаміном та проведенням конденсації з поліізоціанатом.

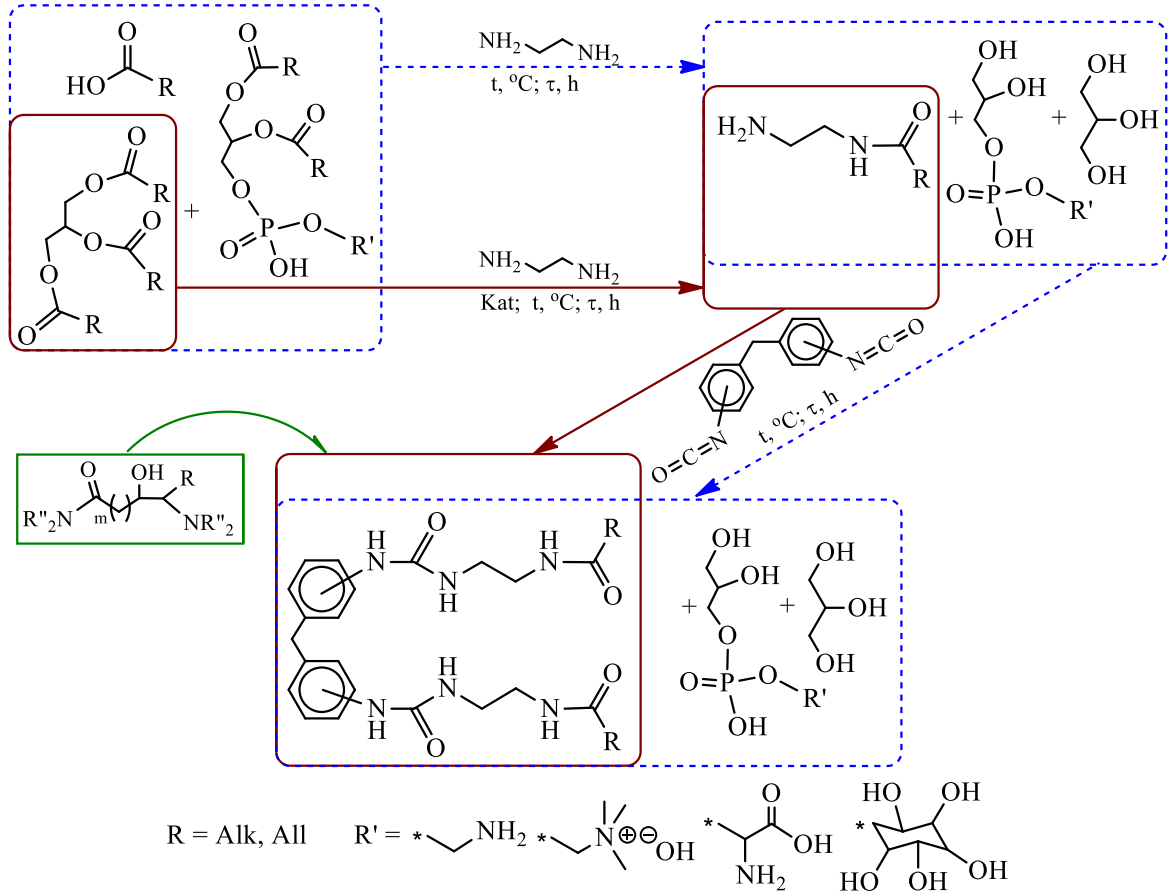
Відмінність процесів полягала в неможливості використання каталізаторів для амідуювання фосфатидного концентрату. В сечовинні мастила на основі олій вводили вищеописані амідаміни як захисні присадки.

Також в цьому розділі описано загальну технологію одержання сечовинних

мастил для різних типів рослинної сировини (схема 2).

Схема 2

Одержання сечовинних мастил на рослинній основі



У першому підрозділі четвертого розділу описано амідування олій етилендіаміном з використанням каталізатора – трет-бутилату калію.

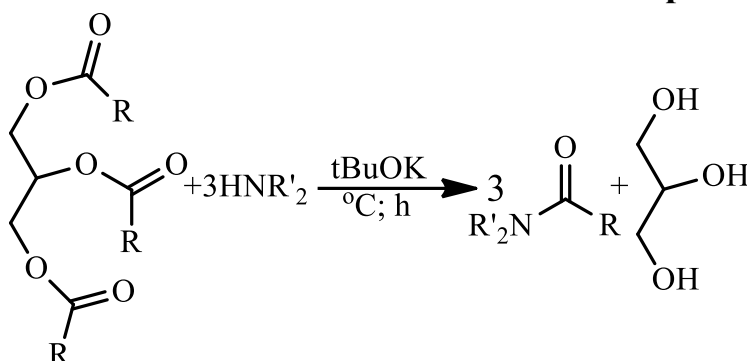
Через відсутність можливості проведення амідування ацилгліцеридів олій лише шляхом підняття температури синтезу та недостатню каталітичну дію лугів, довелося зосередити увагу на використанні трет-бутилату калію в цих процесах.

Для всебічного вивчення каталітичної дії трет-бутилату калію (тут і надалі tBuOK) досліджували вплив на процес амідування олій таких чинників як: кількість каталізатора в реакційному середовищі, температура та тривалість проведення синтезів. Амідування проводили за загальною методикою: в реактор завантажували розрахункову кількість олії та аміну, піднімали температуру до заданої та додавали каталізатор. Мольне співвідношення олія/амін в усіх випадках складало 1 / 3,1. Момент додавання каталізатора вважали початком реакції. Після додавання каталізатора реакційну суміш перемішували при заданій температурі необхідну кількість часу. По завершенню процесу від реакційної суміші під вакуумом відганяли надлишковий амін. Після відділення аміну реакційну суміш відмивали від каталізатора та гліцерину, що утворився, метиловим спиртом. Одержані продукти сушили під вакуумом. В реакції амідування проходить заміна карбонільної групи естеру на карбонільну групу аміду. Така зміна чітко просліджується в ІЧ-спектрах готових продуктів за зникненням смуги -C=O карбонілу біля 1740 та 1160 см^{-1} з одночасною появою смуг біля 1640 та 1550 см^{-1} , що відповідають карбонілам утворених амідів. Це дозволило контролювати проходження реакції відбираючи

проби реакційної суміші і аналізуючи їх. Загальне рівняння реакції амідуювання олій в присутності tBuOK зображено на схемі 3.

Схема 3
Загальне рівняння амідуювання
ацилгліцеридів

Вихід амідів під час реакції амідуювання визначали за зменшенням концентрації аміну у відібраних пробах титруванням соляною кислотою в 2-пропанолі в присутності бромфенілового синього індикатора.



Першим етапом досліджень стало виявлення оптимальної концентрації каталізатора та кількісні межі його застосування. Для вивчення впливу цього параметру проведено реакцію з етилендіаміном. В реакціях з етилендіаміном присутня друга стадія амідуювання ацилгліцеридів вільними аміногрупами. Але вплив амідної частини на реакційну здатність аміну не є суттєвим. Крім того, в представленій роботі не робили відокремлення цих стадій, всі синтези проводили в одному реакційному об'ємі. З аналітичної точки зору, наявність другої стадії, чи ацильних замісників в аміні також не мали принципового значення, оскільки картина ІЧ-спектрів для моно- та ди- заміщених похідних має аналогічні характеристичні смуги.

З літератури відомо, що в середньому для одержання задовільних виходів реакцію з обраним аміном в присутності лугів ведуть за температури 100-150 °С. Однак, згодом виявилось, що в наслідок високої каталітичної активності tBuOK за таких температур синтез проходить занадто швидко. Це унеможливило виявлення основних умов проведення реакцій і дослідження довелося вести при значно нижчих температурах.

Вплив вмісту каталізатора на виходи готових продуктів визначали провівши низку синтезів за температури 60 °С, тривалості 6 годин та змінним вмістом від 0 до 100 мольних відсотків із розрахунку на олію (рис. 3).

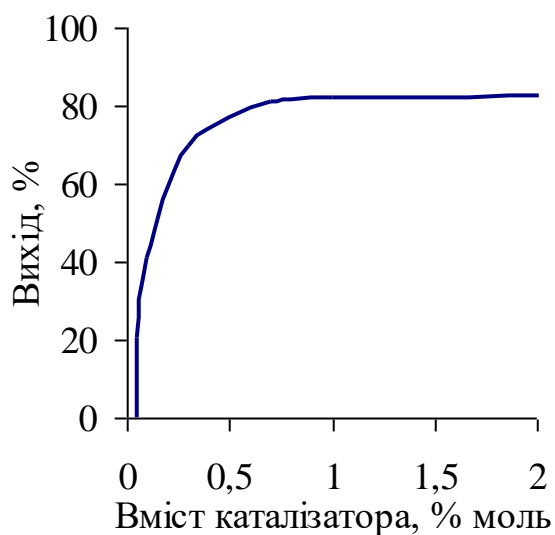


Рисунок 3. Залежність виходу реакції амідуювання олії від кількості tBuOK за 60 °С протягом 6 годин

Як видно з результатів випробувань в інтервалі від 0,1 до 1 мольного відсотка каталізатора виходи продуктів різко зростають. Подальше збільшення кількості каталізатора не має такої ж ефективності та не є доцільним.

Користуючись одержаними результатами

концентрація каталізатора 1 % моль у розрахунку на олію обрана нами як робоча, а мольне співвідношення олія/амін/каталізатор для усіх подальших дослідів становило 1 / 3,1 / 0,01.

Наступним кроком досліджень стало вивчення впливу температури на проходження амідуювання. Оскільки температурні режими цього процесу залежать також від структури аміну, для досліджень використовували діетаноламін (ДЕА), етилендіамін (ЕДА) та дибутиламін (ДБА). Синтези проводили протягом 6 годин.

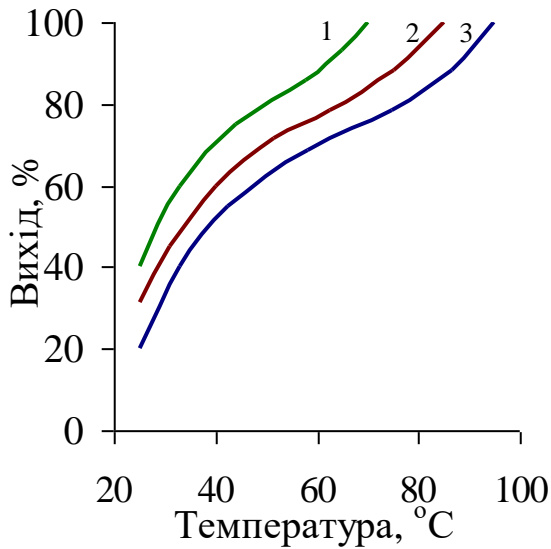


Рисунок 4. Залежність виходів амідів ріпакової олії від температури з різними амінами в присутності *t*BuOK протягом 6 годин:

1 – діетаноламін,
2 – етилендіамін,
3 – дибутиламін

З результатів досліджень видно, що при використанні *t*BuOK амідуювання проходить вже за кімнатної температури. Однак, за 6 годин синтезу вихід продуктів не сягає вище 40 %, а у випадку синтезу з дибутиламіном – 20 % через найнижчу реакційну здатність в представленому ряду (рис. 4).

Оптимальний інтервал температур застосування *t*BuOK для реакцій з представленим рядом амінів склав 60-90°C.

Варто зазначити, що згідно з літературними даними реакції в присутності лугів або без каталізаторів в заданих інтервалах температур не проходять.

Провівши описані дослідження ми зосередили увагу на виявленні динаміки амідуювання олій в часі. Синтези проводили за кімнатної температури (рис. 5, криві 1а, 2а, 3а) та за 60 °C (рис. 5, криві 1б, 2б, 3б)

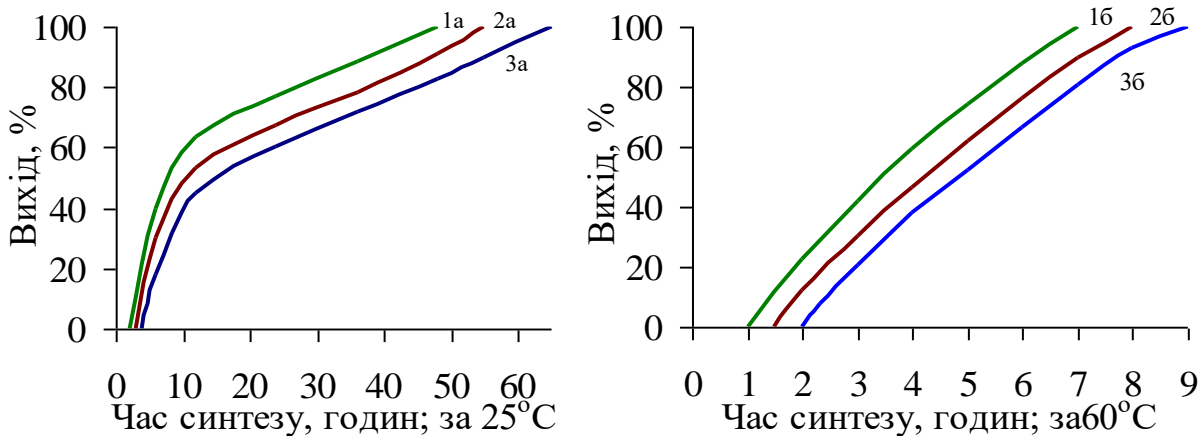


Рисунок 5. Залежність виходів амідів ріпакової олії від часу синтезу з різними амінами в присутності *t*BuOK.

за температури 25 °C: 1а – ДЕА, 2а – ЕДА, 3а – ДБА;
за температури 60 °C: 1б – ДЕА, 2б – ЕДА, 3б – ДБА

Одержані результати свідчать, що трет-бутилат калію каталізує реакцію амідуювання навіть за кімнатної температури, однак, час синтезу для такої температури зростає до десятків годин що, своєю чергою, збільшує витрати. За відносно невеликого підняття температури час проведення реакції можна знизити в декілька разів, що дає змогу варіювати температурою та часом синтезів в залежності від цілей при проведенні амідуювання.

В другому підрозділі четвертого розділу описано отримання сечовинних мастил на основі олій.

Для одержання сечовинних мастил на основі олій як сировини використано раніше отримані моноаміди жирних кислот (тут і надалі – МАЖК).

Сечовинне мастило на основі олії (тут і надалі - СМО) одержували з використанням поліізоціанату (ПІЦ) із вмістом -NCO-груп 32 % .

Для одержання мастила готували окремі розчини ПІЦ і МАЖК у мольному співвідношенні 1:2,5 у нафтовій оливі з концентрацією дисперсної фази 18 % мас. Нагрівали їх до 70 °С і змішували в реакторі, обладнаному обігрівом і перемішувальним пристроєм. Суспензію, що утворилась, нагрівали до 150 °С і витримували 30 хв. Зразок охолоджували до 20 °С, вводили необхідні присадки і гомогенізували на лабораторній тривалковій перетирочній машині.

Для підвищення трибологічних властивостей у продукт вводили одержану на рослинній основі сірковмісну присадку Етерол-10S (ТУ У 20.5-03563790-015:2016) у кількості 1,5 % мас.

Захисні властивості підвищували за рахунок введення описаних вище амідамінів на основі моноетаноламіну (речовина 3.1) та 1-метил-пропіламіну (речовина 3.7).

На рис. 6 представлені ІЧ-спектри СМО та його окремих компонентів.

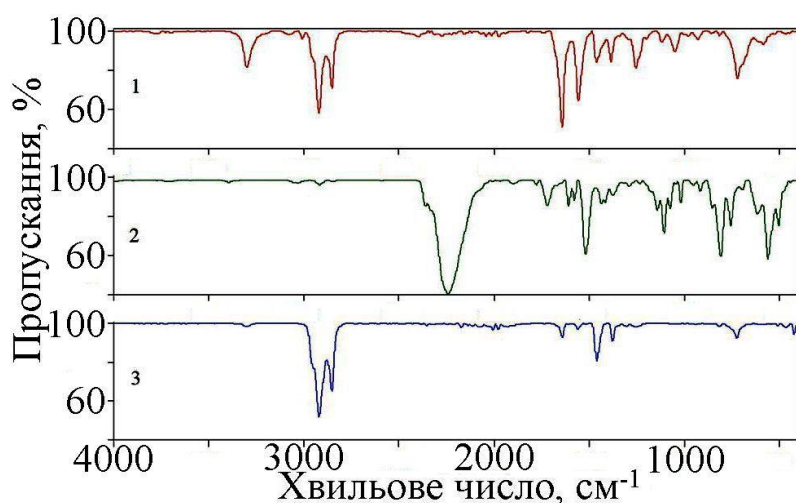


Рисунок 6. ІЧ-спектри мастила та вихідних речовин його одержання:

1 – моноаміноаміди жирних кислот,
2 – поліізоціанат,
3 – сечовинне мастило

Ізоціанатним групам N=C=O ПІЦ відповідають асиметричні валентні коливання в області 2280–2230 cm^{-1} . Як зазначалося вище, для МАЖК характерні валентні коливання NH-групи при 3295 cm^{-1} , C=O-груп амідів при 1640 cm^{-1} і деформаційних коливань N-H-зв'язків при 1550 cm^{-1} . На спектрі СМО ця смуга відсутня зовсім, що свідчить про взаємодію поліізоціанату з МАЖК та утворення сечовинного загусника.

Результати застосування амідамінів олій в мастильних матеріалах. Для перевірки захисних властивостей амідамінів їх вводили в одержані сечовинні

мастила в кількості 0,5–3,0 % мас. перед стадією гомогенізації.

Антиокиснювальні властивості зразків мастил аналізували відповідно до ГОСТ 5734-76 за зміною кислотного числа після термічної обробки. Оскільки в процесі окиснення мастил утворюються речовини кислотного типу, за їх кількістю можна оцінити захисні властивості антиокиснювальних присадок.

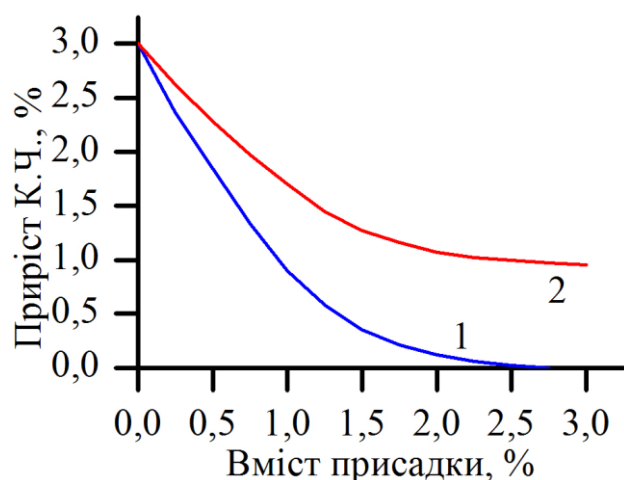


Рисунок 7. Антиокиснювальні властивості зразків мастил із використанням похідних:

1 – моноетаноламіну,
2 – 1-метил-пропіламіну

Очевидно, що кращими вважаються зразки, в яких приріст кислотного числа після випробувань менший.

Як видно з результатів досліджень (рис. 7), найбільша антиокиснювальна активність присадок спостерігається в інтервалі концентрацій 1,25–2,0 %. Введення присадок у більших кількостях суттєво не змінює антиокиснювальні властивості готового мастила.

Запобігання корозії дослідженими мастилами вивчали на сталевих і мідних пластинах. Через особливості структури загусника сечовинні мастила самі по собі проявляють деяку антикорозійну активність. Тому досліджені зразки мали задовільні показники запобігання корозії в усьому дослідженому інтервалі концентрацій починаючи з вмісту присадок 0,75 % мас.

Для визначення верхньої температурної межі застосування сечовинного мастила використано метод дериватографічного аналізу, який базується на одночасному вимірюванні маси та ентальпії (тепловмісту) досліджуваного матеріалу під час його рівномірного нагрівання.

На кривій термогравіметричного аналізу (ТГ) синтезованого мастила початкова горизонтальна ділянка до 200 °С свідчить про його високу стійкість до термоперетворень (рис. 5). Лише по досягненні 300 °С спостерігається вертикальний спад на кривій, що вказує на інтенсивний хімічне розкладання дисперсійного середовища мастила. На кривій диференціального термічного аналізу (ДТА) спостерігаються два екзотермічних ефекти в температурному інтервалі 350–550 °С, які характеризують інтенсивну термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища та сечовинного загусника.

З дериватографічних досліджень видно, що верхня температурна межа застосування СМО знаходиться в інтервалі температур 150–200 °С. Зі зміною дисперсійного середовища цей інтервал може зміщуватися в ту чи іншу сторону.

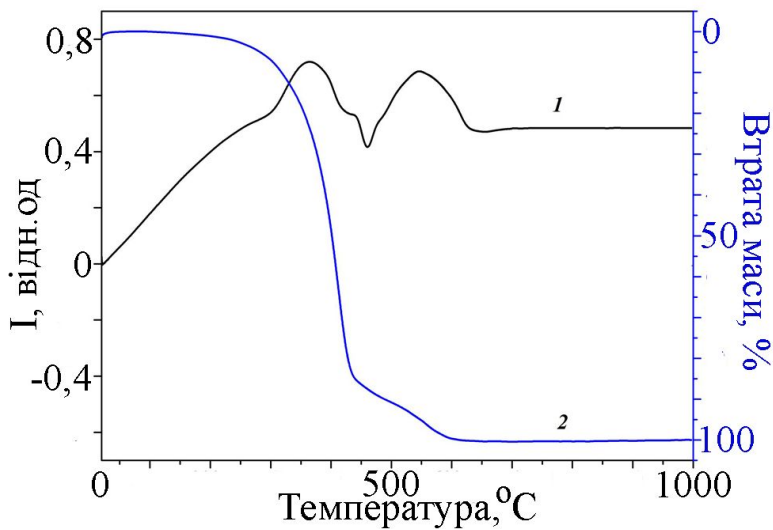


Рисунок 8. Дериватограма сечовинного мастила:

1 – диференціальний термічний аналіз,
2 – термогравіметричний аналіз

Крива ТГ на рис. 8 свідчить про повну втрату маси мастилом при нагріванні до 600 °С. На відміну від мильних мастил, СМО не утворює золи. Це вигідно вирізняє його при експлуатації в умовах високих температур, оскільки на поверхнях тертя виключається утворення нагару та відкладення шламів, не виникає сухого тертя, а значить, збільшується строк їх експлуатації.

У таблиці 5 наведено результати порівняльних досліджень властивостей одержаних на основі олій сечовинних мастил із використанням антиокиснювальних присадок на основі моноетаноламіну (СМО-1) і 1-метил-пропіламіну (СМО-2). Зразком порівняння взято товарне мастило Маспол (ТУ У 00149943.489-97) виробництва ВАТ “Азмол”, що призначене для застосування у вузлах тертя технологічного обладнання в діапазоні температур від –20 до +150 °С. До складу мастила Маспол входять нафтова базова олива, сечовинний загусник, пакет багатофункціональних присадок, що складається з протизношувальної присадки та інгібітору окиснення.

Таблиця 5

Порівняльні властивості розробленого сечовинного мастила і товарного мастила Маспол

Показник	Метод випробовування	Значення показників для мастил		
		Маспол	СМО-1	СМО-2
Температура краплепадіння, °С	ISO 2176-2013	228	245	240
Пенетрація за 25 °С, мм·10 ⁻¹ , з перемішуванням: – P ₁ (60 подв. тактів) – P ₂ (100000 подв. тактів) – ΔP (P ₂ -P ₁)	ASTM D 217-19b	270 342 72	272 310 38	264 305 38
Трибологічні характеристики на чотирикульковій машині, Н Навантаження: – P _к (критичне) – P _з (зварювання)	ГОСТ 9490-75	921 1568	980 2450	1039 2607

Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	ГОСТ 7142-74	9,0	8,1	8,5
Стійкість до окиснення, Приріст кислотного числа (120 °С, 10 год.), мг КОН/г	ГОСТ 5734-76	0,22	0,14	0,16
Корозійна дія: – на мідь – на сталь	ГОСТ 9.080-77	Витр. Витр.	Витр. Витр.	Витр. Витр.
Біорозщеплюваність, %	ДСТУ 4247:2003 (SECL33-A-93, NEQ)	29,8	36,7	36,4

Завдяки інгібуючій дії загусника та присадки на основі амідамінів олій СМО за приростом кислотного числа переважає антиокиснювальні властивості мастила Маспол, що містить у своєму складі промислову захисну присадку. Як показують результати досліджень СМО за зміною показника penetрації (ΔP) після тривалого руйнування, виявилось стабільнішим ніж мастило Маспол. Це дає можливість прогнозувати тривалу стабільність нового мастила у вузлах тертя без розм'якшення та витікання.

Нарешті, за екологічними характеристиками, визначеними за ДСТУ 4247:2003 “Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності (SECL 33-A-93, NEQ)”, розроблене мастило також переважає товарний аналог: показник біорозщеплюваності підвищується на 7-8 %.

Узагальнюючи отримані результати порівняльних досліджень, можна констатувати, що СМО з присадками на основі олеохімічних продуктів може застосовуватися в умовах високих навантажень та температур.

У третьому підрозділі четвертого розділу описано одержання сечовинних мастил на основі фосфатидного концентрату.

Перша стадія процесу – амідкування фосфатидного концентрату (тут і надалі ФК).

В процесі роботи виявилось, що відомі лужні каталізатори (гідроксиди чи алкоголяти Li, Na, K) при використанні самі реагують з фосфоліпідною частиною ФК. Через що за мольних співвідношень олія/каталізатор 1/0,001-0,01 вся його маса витрачається на процес омилення, а не на амідкування (схема 4). Таким чином амідкування ФК довелося проводити без каталізаторів за рахунок утримання відносно високих температур та часу синтезу.

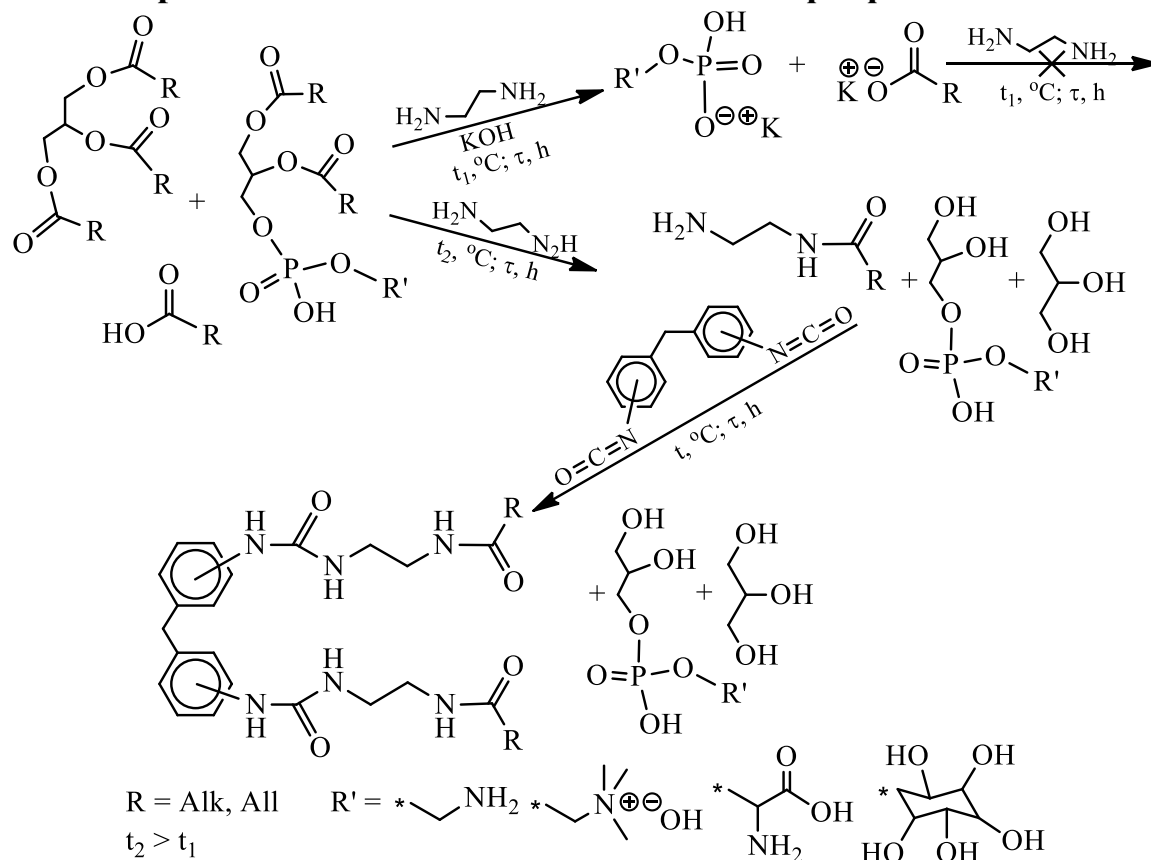
Амідований етилендіаміном фосфатидний концентрат (АФК) використано для одержання сечовинних мастил шляхом проведення конденсації з полізоціанатом. Як дисперсійне середовище використали базову оливу з в'язкістю за 100 °С 21,4 мм²/с.

Мастило у загальному випадку одержували за наступною методикою (схема 4): готували окремі розчини ПШЦ та амідованих ФК за мольного співвідношення 1:3 в нафтовій оливі, масова частка загусника складала 23 %. Нагрівали їх до 70 °С та

змішували у реакторі, обладнаним обігрівом і перемішуючим пристроєм.

Схема 4

Одержання сечовинних мастил на основі фосфатидного концентрату



За цією температури відбувалося утворення сечовинного загусника взаємодією ПЩ з АФК, ця реакція є екзотермічна та проходить з високою швидкістю без утворення побічних продуктів. Далі реакційну суміш нагрівали та проводили термооброблення за 150 °С протягом 30 хв. Після цього мастило охолоджували до кімнатної температури та проводили гомогенізацію на лабораторній трьохвалковій перетирочній машині.

Будову одержаного сечовинного мастила на основі фосфатидного концентрату вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії.

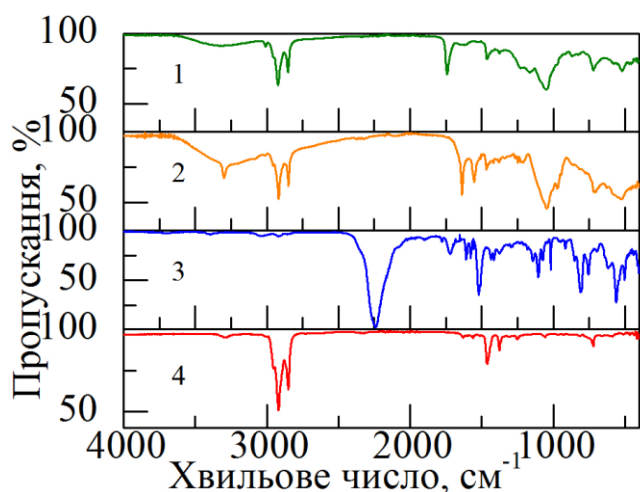


Рис.унок 9. ІЧ-спектри:

- 1 – вихідного фосфатидного концентрату,
- 2 – амідованого фосфатидного концентрату,
- 3 – поліізоціанату,
- 4 – готового сечовинного мастила

В ФК спостерігається дуже широка інтенсивна смуга в області 3600–3000 cm^{-1} , яка зумовлена валентними коливаннями гідроксильних груп (ОН). При 2917 і 2849 cm^{-1} – валентні коливання СН зв'язку в CH_3 -, CH_2 - і СН-групах, при 1745 і 1160 cm^{-1} – валентні коливання карбонільної

групи C=O естерів, крім того, при 1050 см^{-1} – валентні коливання P-O групи POOH. В амідованих ФК з'являється смуга при 3300 см^{-1} валентних коливань NH групи, крім того, смуги 1745 і 1160 см^{-1} , C=O груп естерів ФК зникають під час амідкування з появою відповідних 1640 см^{-1} – валентних та 1555 см^{-1} і 1055 см^{-1} – деформаційних коливань C=O груп утворених амідів.

Стійкість одержаних зразків в умовах високих температур дослідили за допомогою дериватографічного аналізу (рис.10).

З результатів дериватографічного аналізу видно, що на початковому етапі вимірювань мастило залишається термічно стійким, втрати маси практично відсутні. Лише за досягнення $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ починається інтенсивна втрата маси, очевидно, з хімічним розкладом в інтервалі $350\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ як самого сечовинного загусника, так і дисперсійного середовища мастила з повним розкладом його за $650\text{ }^\circ\text{C}$.

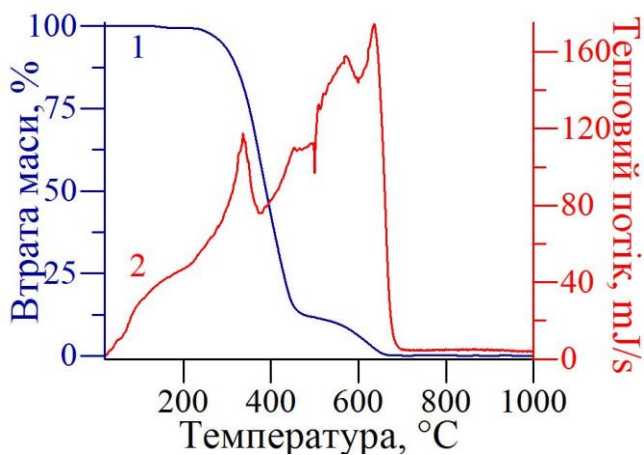


Рисунок 10. Дериватограма сечовинного мастила:

1 – термогравіметричний аналіз,
2 – диференціальний термічний аналіз

Таким чином, верхня температурна межа використання розроблених мастил, за дериватографічних досліджень знаходиться на рівні $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

Одержаному сечовинному мастилу на основі фосфатидного концентрату (СМФ) зроблено розширений комплекс випробувань основних експлуатаційних характеристик у порівнянні з товарним сечовинним мастилом Маспол виробництва ВАТ «АЗМОЛ».

Таблиця 6

Експлуатаційні властивості сечовинних мастил з використанням синтезованих амідів фосфатидного концентрату

Найменування показника, одиниці виміру	Метод випробування	Значення показників	
		Маспол	СМФ
Температура краплепадіння, $^\circ\text{C}$	ISO 2176-2013	228	248
Пенетрація за $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{мм}\cdot 10^{-1}$ (з перемішуванням):	ISO 2137-2020	270	285
60 подвійних тактів (P_1)			
10 000 подвійних тактів (P_2)			
ΔP		72	45
Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	ГОСТ 7142-74 метод А	10,0	5,6
В'язкість за температури мінус $30\text{ }^\circ\text{C}$ і середньому градієнті швидкості деформації 10 с^{-1} , Па·с,	ГОСТ 7163-84	1882	1868

Трибологічні характеристики на чотирикульковій машині, Н			
Навантаження:	ГОСТ 9490-75		
– P_k (критичне)		921	980
– P_z (зварювання)		1568	1568
Діаметр зношування за 392Н (dз), мм		0,64	0,62
Водостійкість, за температури 79 °С протягом 1 год, %	ASTM D 1264-18e1	1,1	0,8
Стійкість до окиснення, Приріст кислотного числа (120 °С, 10 г), мг КОН/г	ГОСТ 5734-76	0,22	0,14
Корозійна дія на мідь	ASTM D 4048-19a	1a	1a
Біорозщеплюваність, %	ДСТУ 4247:2003 (CECL33-A-93, NEQ)	29,8	37,3

Як видно з результатів випробування одержане на основі АФК мастило має високі експлуатаційні характеристики. Високий рівень трибологічних властивостей забезпечуються наявними в мастилі фосфоровмісними залишками. Захисні властивості мастила обумовлені наявним в ньому азотом амідної складової сечовинних фрагментів. Фосфоліпід та сечовинна складова утворюють загусник (структуру) мастила, наявність якого в решті дає високі об'ємно-механічні властивості.

Усе це дозволяє використовувати одержане мастило в жорстких умовах високих температур та навантажень, зокрема в металургійній, машинобудівній та інших галузях промисловості.

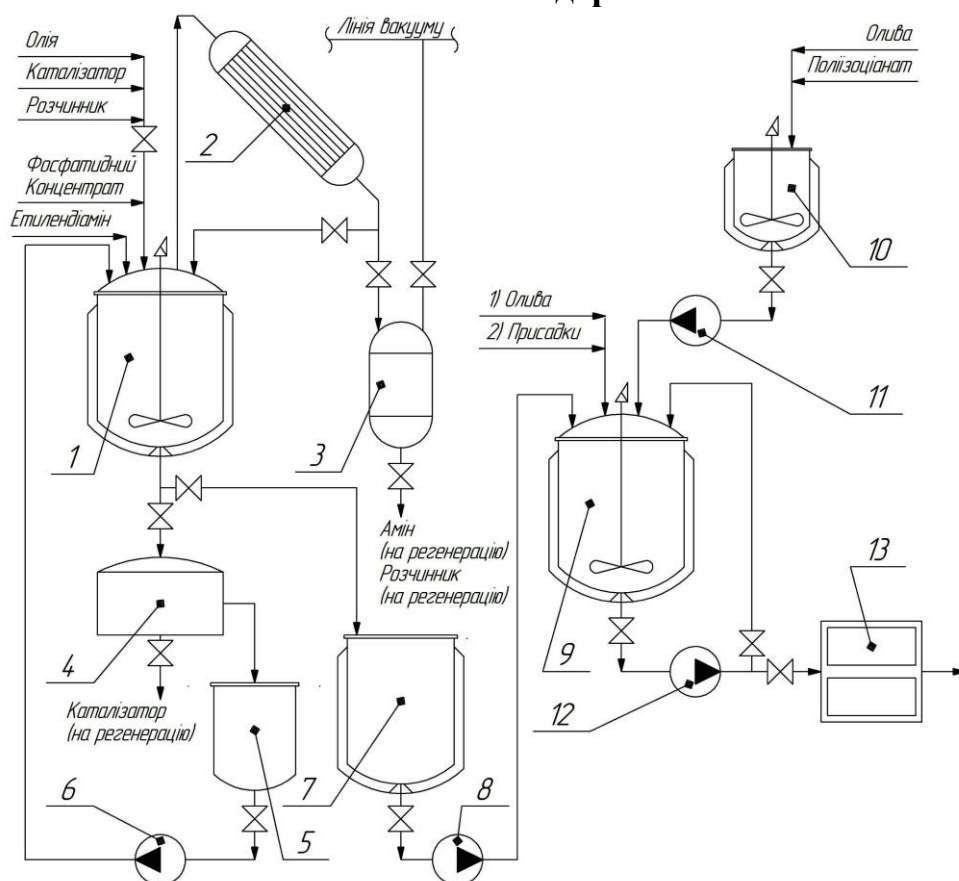
В завершальній частині роботи наведено описання технології одержання сечовинних мастил на рослинній основі.

Технології одержання сечовинних мастил на основі олій та на фосфатидному концентраті відрізнялися наявністю стадії відділення каталізатора із відповідним апаратним оформленням (схема 5).

На першій стадії процесу олію чи ФК та етилендіамін подають в реактор 1. При використанні олій після додавання етилендіаміну в реакційну суміш вводять каталізатор. Підвищують температуру до необхідної та витримують протягом 6 годин. Теплообмінник 2 при цьому працює як зворотній холодильник. По завершенню амідуювання теплообмінник перемикають на прямий хід, підключають вакуум та відганяють надлишки аміну в вакуумний збірник 3.

При використанні каталізаторів, після відгону аміну, до реакційної суміші додають неполярний розчинник та відділяють каталізатор на центрифугі 4. Розчин амідованого напівпродукту збирають в проміжній ємності 5 з якої насосом 6 повертають до реактора 1. Після відділення каталізатора від розчину напівпродукту відганяють розчинник та перервантажують в ємність 7, а розчинник зі збірника 3 віддають на регенерацію.

Одержання сечовинних мастил на олійній основі



Умовні позначення:

- 1,9 – реактори основних процесів,
- 2 – теплообмінник,
- 3 – вакуумний збірник, 4 – центрифуга,
- 5,7 – ємності накопичувальні,
- 6,8,11,12 – насоси,
- 10 – перемішувач,
- 13 – гомогенізатор.

У разі використання ФК або проведення синтезу без додавання каталізатора після відгону надлишкового аміну з реакційної суміші напівпродукт з реактору 1 одразу перевантажують в ємність 7 без додаткової очистки.

На другій стадії моноаміноамід для зниження в'язкості підігрівають в ємності 7 після чого насосом 8 подають в реактор 9. Туди ж подається частина оливи. Суміш нагрівають до 65-70°C та витримують при перемішуванні протягом 0,5 години. В цей час в ємність 10 подають поліізоціанат та розрахункову кількість оливи, нагрівають до 55-60°C та витримують протягом 0,5 години до повного розчинення.

Готовий розчин поліізоціанату, завантажують в реактор 9 з ємності 10 насосом 11. Завантаження здійснюють поступово протягом 1,0-1,5 год. Для остаточного проходження реакції між поліізоціанатом та моноамідамінами жирних кислот, вміст реактора 9 після додавання перемішують за температури 150°C протягом 0,5 години для утворення структури мастила. Після закінчення процесу мастило в реакторі 9 охолоджують до 20 °C. У разі використання олії як сировини одержання амінамідів в реактор 9 додають необхідну кількість присадок. З реактора 9 мастило за допомогою насоса 12 пропускають через гомогенізатор 13 і зливають у тару.

За результатами досліджень розроблені ТУ У 19.2-03563790-019:2019. «Мастило уреатне "УРІНОЛ"» та оформлено технологічну карту на виробництво мастила.

Відповідно до означеної технологічної документації на виробничих потужностях компанії ТОВ "НВП РІМОЛ" виготовлено дослідно-промислову партію мастила "УРІНОЛ" у кількості 2 кг.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальне науково-практичне завдання одержання нових мастильних матеріалів різного призначення на основі біологічно-відновлюваної олійної сировини.

Найбільш важливі наукові та практичні результати та висновки полягають у наступному:

1. Розроблено і вперше застосовано метод отримання амідамінів вищих жирних кислот олій, що поєднує реакції амінолізу і амідуювання в один процес. Показано, що при використанні амінів зі збільшенням довжини замісника на один атом температуру та тривалість синтезу необхідно збільшувати на 5-15°C та 0,5-1,5 години.

Встановлено, що синтезовані присадки в складі мастильних матеріалів підвищують захисні властивості в 2-2,5 рази і можуть використовуватися як альтернатива продуктам нафтового походження.

3. Підтверджено можливість використання трет-бутилату калію як каталізатора реакцій амідуювання ріпакової олії амінами різної структури. Показано, що використання трет-бутилату калію дозволяє знизити температуру на 20-40°C, а тривалість синтезу на 2-4 години у порівнянні з гідроксидами та алкоголями лужних металів.

4. На основі амідованих етилендіаміном олій проведено конденсацію з поліізоціанатом та одержано сечовинне мастило. Як захисні присадки в мастилі використано одержані амідаміни олій.

Одержаному мастилу проведено випробування основних експлуатаційних властивостей. Випробування показали, що досліджувані сечовинні мастила не поступаються промислового зразку порівняння і можуть замінити існуючі мастила мінерального походження.

5. Методом амідуювання фосфатидного концентрату етилендіаміном та подальшою реакцією з поліізоціанатом одержано сечовинне мастило. Доведено, що високі показники експлуатаційних властивостей дослідженого мастила досягаються за рахунок ацилфосфатидних залишків без введення додаткових функціональних присадок.

6. За результатами досліджень розроблені ТУ У 19.2-03563790-019:2019. «Мастило уреатне "УРІНОЛ"», оформлено технологічну карту на виробництво та напрацьовано дослідно-промислову партію сечовинного мастила.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1) **Сафронов О.І.** Одержання та властивості сечовинних мастил на основі олій. *Наукові вісті «КПІ» (KPI Science News)*. 2020. Вип. 4. С.86-92. DOI: <https://doi.org/10.20535/kpissn.2020.4.227095>

2) **Сафронов О.І.,** Папейкін О.О., Венгер І.О., Бодачівська Л.Ю. Використання трет-бутилату калію в якості каталізатора реакцій амідуювання тригліцеридів вищих жирних кислот. *Наукові вісті «КПІ» (KPI Science News)*. 2019. Вип. 4. С.83-88. DOI: <https://doi.org/10.20535/kpi-sn.2019.4.180743>.

3) **Сафронов О.І.,** Папейкін О.О., Венгер І.О., Бодачівська Л.Ю. Використання амідамінів олій в якості присадок до мастильних матеріалів. *Вісник*

ОНУ. Хімія. 2018. Том 23. вип. 3(67). С. 29-39. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).134804](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).134804)

4) Папейкін О.О., Бодачівська Л.Ю., **Сафронов О.І.**, Венгер І.О. Одержання уреатних мастил з використанням продуктів трансформації олій. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. № 29. С. 84-91. DOI:<https://doi.org/10.15407/kataliz2020.29.084>

5) Papeikin O., **Safronov O.**, Bodachivska L., Venher I. Synthesis and properties of urea greases based on aminoamides of vegetable oil phosphatides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* (Східно-Європейський Журнал Передових Технологій). 2020. Vol 4. № 6(106). P.54-60. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.210043>

6) Бодачівська Л.Ю., Верба А.Ю., **Сафронов О.І.**, Давітадзе Д.З., Папейкін О.О., Венгер І.О. Поверхнево-активні речовини на основі ліпідної біомаси та їх використання в технологічних системах для нафтогазовидобувної галузі. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. № 29. С.1-19 DOI: <https://doi.org/10.15407/kataliz2019.28.001>

7) Железний Л.В., Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., **Сафронов О.І.** Пластичне мастило: патент на винахід 115752 Україна: МПК(2017.01) C10M 169/00 145/00 № а2017 01357 заявл. 13.02.2017 опубл. 11.12.2017. бюл.№12

8) Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., **Сафронов О.І.** Спосіб синтезу азотвмісних поверхнево активних речовин: патент на корисну модель 118132 Україна: МПК(2006.01) C11D 3/16 B01F17/22 № а2017 01890 заявл. 27.02.2017 опубл. 25.07.2017. бюл. №22

9) **Сафронов О.І.**, Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. Модифікування тригліцеридів олій уведенням азотвмісних замісників. *VIII Науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» збірник тез доповідей конференції, Львів, 16-21 травня 2016 р. Львівська політехніка. 2016. С.107*

10) **Safronov O.I.**, Pop G.S. Synthesis, properties and applications of nitrogen-containing surfactants on the basis of oils. *Proceedings of the XXXII scientific conference on bioorganic chemistry and petrochemistry of the IBCP NAS of Ukraine: abstract of scientific conference, Kyiv, 23 – 24 березня 2017 р. Каталіз и нефтехимия. 2017. № 26. P. 98.*

11) **Сафронов О.І.**, Папейкін О.О., Венгер І.О., Бодачівська Л.Ю. Використання трет-бутилату калію в якості каталізатора реакцій переамідування тригліцеридів вищих жирних кислот. *VII Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей, 11-13 квітня 2018 р. Київ, 2018. С. 34*

АНОТАЦІЯ

Сафронов Олег Ігорович. Синтез і властивості азотовмісних присадок та мастильних матеріалів на основі олій і фосфатидів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 - Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національна Металургійна Академія України, Україна, Дніпро, Україна, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена пошуку перспективних методів синтезу азотовмісних продуктів, дослідженню механізмів перебігу амідування олійної сировини, властивостей одержаних речовин та їхньому застосуванню як присадок і складових компонентів (в рецептурах) мастильних матеріалів.

Для досягнення мети в роботі запропоновано екобезпечний ресурсо- й енергоощадливий метод одержання азотовмісних продуктів на базі очищених олій шляхом епоксидування і подальшого амідування. Виявлено основні закономірності та оптимізовано умови одержання цих продуктів одночасним введенням аміної складової по карбонільній та епоксидній групам. Будову та склад одержаних продуктів встановлено методами ІЧ-спектроскопії, кислотно-основного титрування, визначення йодних, епоксидних чисел та вмісту азоту. Фізико-хімічними методами випробування доведено їх антиокиснювальні та антикорозійні властивості, а мастильні композиції з їхнім застосуванням не поступаються існуючим промисловим аналогам.

Підтверджено можливість використання трет-бутилату калію як каталізатора амідування ріпакової олії амінами різної структури.

Розроблено метод синтезу та технологію одержання сечовинних мастил на основі олій та фосфатидного концентрату шляхом амідування етилендіаміном з подальшою конденсацією з поліізоціанатом. За допомогою дериватографічного аналізу встановлено, що верхня температурна межа застосування синтезованих мастильних матеріалів складає 180-200 °С та дозволяє їх віднести до високотемпературних. Фізико-хімічними та експлуатаційними випробуваннями розроблених мастил показано, що вони стійкі до механічного руйнування, володіють захисними й трибологічними властивостями. Поліпшені експлуатаційні характеристики сечовинних мастил на основі фосфатидного концентрату олій досягаються без використання будь-яких додаткових функціональних присадок.

Знайдено способи цільового використання відходів олійного виробництва – фосфатидних концентратів для одержання мастильних композицій здатних виконувати свої функції на рівні з промисловими аналогами.

Узагальнено технологію та розроблено схему повного використання олій та відходів від їх виробництва для одержання мастильних матеріалів безвідходним та екологічно безпечним процесом.

Ключові слова: Олії, фосфатидний концентрат, амідування, аміни, аміді, присадки, сечовинні мастила.

ABSTRACT

Safronov Oleg Igorovich. Synthesis and properties of nitrogen-containing additives and lubricants based on vegetable oils and phosphatides. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation to receive of a scientific degree of the candidate of technical sciences (doctor of philosophy) on a specialty 05.17.07 - Chemical technology of fuels and fuels and lubricants. - The National Metallurgical Academy of Ukraine, Ukraine, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to search of perspective methods of synthesis of nitrogen - containing products, research of mechanisms of amidation of vegetable oil raw materials, properties of the received substances and their application as additives and constituent components (in compoundings) of lubricants.

To achieve this goal, an ecologically safe resource- and energy-saving method for obtaining nitrogen-containing products based on purified vegetable oils by epoxidation and subsequent amidation was proposed. The basic regularities are revealed and the conditions of obtaining these products by simultaneous introduction of the amine component on carbonyl and epoxy groups are optimized. The structure and composition of the obtained products were determined by IR spectroscopy, acid-base titration, determination of iodine, epoxy numbers and nitrogen content. Physico-chemical test methods have proven their antioxidant and anti-corrosion properties, and lubricating compositions with their use are not inferior to existing industrial counterparts.

The possibility of using potassium tert-butyrate as a catalyst for the amidation of rapeseed oil by amines of different structure has been confirmed.

A method of synthesis and technology for obtaining urea greases based on vegetable oils and phosphatide concentrate by amidation with ethylenediamine with subsequent condensation with polyisocyanate have been developed. By means of derivatographic analysis it is established that the upper temperature limit of application of the synthesized greases makes 180-200 ° C and allows to carry them to high-temperature greases. Physico-chemical and operational tests of the developed greases show that they are resistant to mechanical destruction, have protective and tribological properties. Improved performance of urea greases based on vegetable oil phosphatide concentrate is achieved without the use of any additional functional additives.

The technology is generalized and the scheme of full use of vegetable oils and wastes from their production for production of lubricants by waste-free and ecologically safe process is developed.

Keywords: Vegetable oils, phosphatide concentrate, amidation, amines, amides, additives, urea greases.