

НАЦІОНАЛНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ІМ. В.П. КУХАРЯ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**САФРОНОВ ОЛЕГ ІГОРОВИЧ**

УДК 661.717 + 547.46.054.41 + 665.765

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

*05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів*

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і  
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Сафронов О.І.

Науковий керівник: **Поп Григорій Степанович**  
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Дніпро - 2021

## 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. – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2021.

Дисертаційна робота присвячена пошуку перспективних методів синтезу азотовмісних продуктів, дослідженню механізмів перебігу амідуювання 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 амідуювання. Виявлено основні закономірності та оптимізовано умови одержання цих продуктів одночасним введенням амінової 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 амідуювання ріпакової олії амінами різної структури.

Розроблено метод синтезу та технологію одержання сечовинних мастил на основі олій та фосфатидного концентрату шляхом амідуювання 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.

### **Наукова новизна отриманих 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"

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

### **Перелік публікацій здобувача**

**Сафронов О.І.** Одержання сечовинних мастильних композицій на рослинній основі. Наукові вісті КПП" (KPI Science News). 2020. Вип. 4, С.78-82.

**Сафронов О.І., Папейкін О.О., Венгер І.О., Бодачівська Л.Ю.** Використання трет-бутилату калію в якості каталізатора реакцій амідування тригліцеридів вищих жирних кислот. Наукові вісті КПП" (KPI

Science News) 2019. Вип. 4, С.83-88. DOI: <https://doi.org/10.20535/kri-sn.2019.4.180743>.

**Сафронов О.І.**, Папейкін О.О., Венгер І.О., Бодачівська Л.Ю. Використання амідамінів олій 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)

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>

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>

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>

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

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

**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 2016р. Львівська політехніка 2016. С.107

**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. Катализ и нефтехимия, 2017. № 26. P. 98.

**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

#### ANOTATION

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.

### **Scientific novelty of the results**

The dissertation solves the scientific and applied problem of obtaining lubricants based on vegetable raw materials.



- for the first time the possibility of using nitrogen-containing additives based on vegetable oils was theoretically substantiated and experimentally confirmed. It is shown that due to the peculiarities of the structure of the used plant raw materials, the proposed method allows to increase the number of nitrogen atoms in the studied additives through the introduction of amine components in carbonyl groups and double bonds.

- it has been changed the notion of the action of protective additives to lubricants, which increases the efficiency of their use by 15-20%. The possibility of inhibition of oxidation processes in the absence of a proton at the nitrogen atom in the investigated additives is proved, which is confirmed by comparative tests of the protective properties of lubricants with them.

- methodological bases of effective use of vegetable raw materials for synthesis of urea greases are scientifically substantiated and created. Obtaining urea greases using ethylenediamine-amidated vegetable oil products has a positive effect on their antioxidant properties due to the greater number of nitrogen atoms and amine groups in the thickener molecules.

- for the first time it was shown that potassium tert-butyrate can be used as an effective catalyst for the amidation reaction of acylglycerides of vegetable oils with amines of different structure.

### **The practical value of the results obtained**

A method for obtaining protective additives to lubricants by epoxidation of vegetable oils with subsequent introduction of the amine component by carbonyl and epoxy groups has been developed. The possibility of realization of the amidation process with high yields in one reaction volume with and without catalysts has been established. Bench tests of the obtained amidamines in the composition of lubricants in comparison with commodity samples were carried out. It is shown that the introduction of the developed protective additives in the

amount of 1.5% into the greases compositions allows to achieve satisfactory indicators of protection against corrosion and oxidation.

It is proved that potassium tert-butylate as a catalyst allows to reduce by 1.5-2 times the temperature and duration of amidation of acylglycerides of vegetable oils, in comparison with alkali metal hydroxides.

Urea greases based on vegetable oils were obtained by amidation with ethylenediamine followed by condensation with polyisocyanate and introduction of the developed protective additives. The tests showed the possibility of using the developed greases at temperatures up to 150-200°C.

A new method of utilization of vegetable oil production waste - phosphatide concentrate was found. It has been shown that amidation of phosphatide concentrate with ethylenediamine with subsequent condensation with polyisocyanate allows to obtain high-temperature urea greases. Due to the peculiarities of the chemical composition, the obtained greases can be used at temperatures of 180-200°C without the addition of functional additives.

It was developed the technology and technical specifications of production of urea grease "URINOL" (TU U 19.2-03563790-019: 2019) which is intended for application in units of friction of the technological equipment working in the conditions of the raised temperatures, high speeds and in contact with aggressive environments. Its research-industrial production was organized at LLC "NVP RIMOL"

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

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	13
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ПРОДУКТИ ОЛЕОХІМІЇ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПАЛИВНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	21
1.1. Аналіз сучасного стану виробництва і використання олій, побічних і вторинних жирових продуктів.	24
1.2. Жирнокислотний склад олій і фосфатидів та сприятливі фактори і недоліки використання продуктів рослинного походження у виробництві паливно-мастильних матеріалів.	29
1.3. Шляхи і методи комплексного перероблення олій в перспективні функціональні присадки до мастильних матеріалів.	35
1.4. Кисне- та азотвмісні продукти хімічної трансформації олій. Узагальнення результатів аналітичного огляду науково-технічної і патентної літератури та постановка завдань досліджень.	36 49
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕАГЕНТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ.	51
2.1. Вихідні реагенти	51
2.2. Методи досліджень	54
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРИСАДОК ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ОЛІЙ.	57
3.1.1. Епоксидування тригліцеридів кислот соняшникової олії .	57
3.1.2. Амідування тригліцеридів кислот соняшникової олії з одночасним приєднанням амінів по епоксидному кільцю .	61
3.1.3. Доведення будови одержаних амінних похідних олії.	67
3.2. Фізико-хімічні і функціональні властивості синтезованих речовин- присадок до мастильних матеріалів.	70
Висновки до третього розділу	74

РОЗДІЛ 4. СТВОРЕННЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ОЛЕОХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ.	75
4.1. Одержання сечовинних мастил на основі олій.	76
4.1.1. Дослідження каталітичної дії трет-бутилату калію в реакціях амідування олій.	76
4.1.2 Одержання сечовинних мастил на основі амідованих олій.	80
4.1.3. Застосування амідамінів олії в мастильних матеріалах на основі олій.	82
4.2. Одержання сечовинних мастил на основі фосфатидного концентрату олій.	87
4.2.1 Амідування фосфатидного концентрату олій з метою одержання мастильних матеріалів.	88
4.2.2 Одержання сечовинних мастил на основі амідованого фосфатидного концентрату олій.	89
4.3. Технологія одержання сечовинних мастил на рослинній основі.	96
Висновки до четвертого розділу .	100
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	102
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .	104
Додатки	117

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

CO	– очищена соняшникова олія
PO	– неочищена ріпакова олія
OPO	– очищена ріпакова олія
ФК	– фосфатидний концентрат
EO	– епоксидована олія
МЕА	– моноетанол амін
ДЕА	– діетанол амін
ТГМАМ	– Трис(гідроксиметил)амінометан
ВБА	– втор-Бутиламін (1-метил-пропіламін)
ДЕА	– Діетиламін
ДБА	– Дібутиламін
ДАА	– Діаміламін (Ді-(3,3'-метил)-бутиламін)
ОДА	– Октадециламін
ЕДА	– етилендіамін
ВЖК	– вищі жирні кислоти
ПАР	– поверхнево активні речовини
ОІК	– Оливо розчинні інгібітори корозії
ІВ	– індекс в'язкості
КЧ	– кислотне число
МАЖК	– Моноаміноаміди жирних кислот
СМО	– Сечовинні мастила на основі олій
СМФ	– Сечовинні мастила на основі фосфатидного концентрату
ММ	- Мастильні матеріали
R	– органіл
Alk	– алкіл
Ar	– аріл
Ph	– феніл
Et	– етил

nBu	–	н-бутил
iBu	–	ізо-бутил
Pe	–	пентил
OsDec	–	октадецил
m,n	–	кількість атомів (ціле число)

## ВСТУП

### **Актуальність роботи**

Зростаючі потреби в нафтопродуктах разом із постійним підвищенням цін на них і погіршенням екологічного стану навколишнього середовища зумовлюють пошук нових джерел альтернативної сировини. 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 левову 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 в якості 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 жировмісні відходи харчової, м'ясо-молочної і м'ясопереробної галузей промисловості, 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 відділах поверхнево-активних речовин та каталітичного синтезу 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 задачі досліджень.**

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

Досягнення поставленої мети вимагало розв'язання таких завдань:

Розробити методики синтезу азотвмісних 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, фосфатиди 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 актуальна науково-прикладна задача одержання мастильних матеріалів на основі олеохіміної сировини.

- вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування азотовмісних присадок на основі олій. Показано, що запропонована методика дає можливість збільшення кількості атомів азоту в досліджених присадках за рахунок особливостей структури використаної рослинної сировини.

- набуло подальшого розвитку уявлення про дію захисних присадок до мастильних матеріалів, що дозволяє підвищити ефективність їх застосування. Експериментально доведено, що інгібування процесів окиснення можливе у випадку відсутності протону при атомі азоту в досліджених присадках.

- науково обґрунтовано та створено методологічні засади ефективного використання рослинної сировини для одержання сечовинних

мастил. Показано, що використання продуктів взаємодії олійної сировини з етилендіаміном дозволяє збільшити захисні властивості одержаних сечовинних мастил завдяки збільшенню кількості атомів азоту в структурі мастил.

- 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.

Амідуюванням 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 150-200°C.

Знайдено новий метод утилізації відходів олійного виробництва – фосфатидного концентрату. Показано, що амідуювання 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 У), що працює у широкому інтервалі температур та навантажень, вологих та інших агресивних середовищах, 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 використаних 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 наукових працях, в тому числі 4 статей у фахових виданнях та 1 стаття, що входить до міжнародних науково-метричних баз даних Scopus та Web of Science, а також 3 тезах доповідей на міжнародних 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.

## **1. ПРОДУКТИ ОЛЕОХІМІЇ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПАЛИВНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Основним напрямом державної політики України у сфері використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки є створення умов для реалізації безвідходних технологічних процесів за повного залучення побічних і вторинних продуктів. Водночас відбувається невпинне зростання витрат на одержання первинної сировини для промислового виробництва. Останнім часом до цих факторів додається проблема ресурсної залежності України від зовнішніх джерел багатьох видів сировини. Все це свідчить про важливість проблеми ресурсокористування і необхідність розгляду її у рамках єдиного підходу до соціально-екологічних й ресурсно-технологічних аспектів. З огляду на обмеженість нафти і газу власного видобутку та низьку біорозкладуваність нафтопродуктів світове співтовариство активно переорієнтовується на біологічну відновлювальну сировину. Одним із шляхів сповільнення негативного впливу паливно-мастильних матеріалів (ПММ) на біосферу є використання відновлюваної рослинної сировини з одночасним підвищенням продуктивності ресурсів як на стадії переробки, так і в процесі створення і використання нових речовин і матеріалів. Розвиток світового ринку біоматеріалів в цілому та його важливої складової – ринку олив, мастил та функціональних присадок, зокрема, є найбільш динамічним і перспективним. І хоч за своїм сировинним і науково-виробничим потенціалом Україна є однією з найбільш привабливих у Європі, ринок її працює безсистемно, не керується і не контролюється державою. Як наслідок, майже весь вирощений сільськогосподарськими підприємствами ріпак експортується у країни Євросоюзу для виробництва біодизелю, а малоліквідні побічні продукти від очищення олій не знаходять кваліфікованого використання. Враховуючи збільшення частки нехарчового споживання олій і тваринних жирів до 20-23 % [1], власне забезпечення України мастильними матеріалами лише на 24,2%, нафтою та

природним газом, відповідно на 12 % і 60 % [2], комплексне розв'язання проблеми пошуку нових джерел альтернативної сировини для виробництва мастильних матеріалів та поліфункціональних присадок до них залишається найактуальнішою проблемою сьогодення. Серед основних альтернатив продуктом мінерального походження 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 левову частку. Перш за все це стосується виробництва мастильних матеріалів та їх компонентів. Серед них важливе місце відведено азотовмісним похідним вищих жирних кислот (ВЖК), 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. На сьогодні в Україні такі продукти піддають утилізації що збільшує загальні витрати виробництва. Тому пошук шляхів використання відходів виробництва олій в якості сировини для виробництва мастильних матеріалів є одним з основних напрямків досліджень в усьому світі.

Зазвичай, знешкодження і знищення відходів вважають вимушеним неекономічним процесом, оскільки спалювання вимагає витрат енергії, а захоронення, окрім транспортних і трудових витрат, небезпечно екологічними наслідками з непередбачуваним виникненням інфекційних й інвазійних хвороб у людей, тварин і птахів.

Аналіз існуючих способів перероблення жиромісних відходів показує, що мікробно-ферментативна утилізація жирних речовин як аеробним, так і анаеробно-аеробними методами зброжування відходів, найбільш прийнятна з боку гігієни і охорони навколишнього середовища,

проте вона економічно неприйнятна через втрату гліцерину і жирних кислот  $C_{9-21}$  - цінної дефіцитної сировини для виробництва ПАР, косметичних, парфумерних, фармацевтичних та інших чисельних матеріалів широкого вжитку.

За останнє десятиріччя синтезу біоПАР присв'ячена чисельна кількість публікацій теоретичного, експериментального і прикладного характеру. Разом з тим системні дослідження з цих питань, як і технологічні рішення прикладного спрямування, є власністю фірм і не розголошуються.

Ідея досліджень полягає у впровадженні в економіку України інноваційного досвіду західних країн з використання відновлювальних побічних продуктів для синтезу екологічно безпечних ПАР та розроблення на їх основі дисперсних систем і матеріалів з покращеними екологічними властивостями.

В індустріально розвинених країнах Північної Америки, Далекого Сходу і особливо Західної Європи перехід на альтернативну поновлювану сировину розпочато ще у 80-х роках минулого століття. Щорічний приріст екологічно безпечних ПАР на основі відновлювальних сировинних ресурсів у Німеччині, Франції, Англії й Італії, які займають лідируючі позиції, складає понад 5 % і вже сьогодні досяг 15-20 % від їх загальної кількості. Найпоширенішою технологією вважається процес, в основі якого лежить схема трансестерифікації кокосової олії метанолом з подальшим перетворенням метилових естерів у вищі жирні спирти й численні ПАР. У Німеччині за цією схемою успішно працює завод фірми "Когніс", який постачає ПАР Європейським країнам, у тому числі й Україні [3].

Серед спеціалізованих вітчизняних наукових установ розробленням біосинтетичних продуктів і матеріалів, як альтернативи мінеральним сировинним та синтетичним продуктам, головним чином паливно-мастильної галузі, на базі технічних олій (ріпакова, соєва, рицинова)

займаються науково-дослідна лабораторія композиційних матеріалів Хмельницького національного університету у співпраці з Київським університетом харчових технологій, Харківський технічний університет ХПІ, ООО “Науково-технічний центр ВНДІХІМПРОЕКТ” [3-5].

Окрім того ІБОНХ НАН України ім. В.П.Кухаря існують розробки в напрямку одержання ПАР-присадок до мастильних матеріалів на рослинній основі, які суттєво покращують експлуатаційні властивості мастильно-холодильних рідин, олив, пластичних мастил [6 - 10]. Дослідження їх властивостей та створення ефективних інгібіторів корозії [11], консерваційних олив [12] та емульгаторів-стабілізаторів інвертних дисперсій для нафтогазовидобувної галузі [13 - 15]. Вважаємо, що подальше розкриття закономірностей між будовою ПАР, їх структурою і властивостями в об'ємі розчинів і на межі поділу фаз у поєднанні з синтезом екологічно безпечних ПАР на базі доступної жиромісної побічної сировини дозволить створити низку практично важливих технологічних систем і матеріалів.

### **1.1. Аналіз сучасного стану виробництва і використання олій, побічних і вторинних жирових продуктів.**

Світовий ринок рослинних олій характеризується високою динамічністю, значними і частими коливаннями цін і змінами тенденцій, що зумовлено залежністю від кон'юнктури ринків рослинних олій, тваринних жирів, м'яса і фуражного зерна. Окрім того, впродовж останніх років, поруч зі споживанням рослинних олій для харчових цілей, значно зросло їх використання для технічних потреб. Останнє найбільш яскраво простежується на прикладі США та Західної Європи, де ці олії використовуються у хімічній промисловості для виробництва екологічно сприятливих ПАР, високоякісних комбікормів, біодизельного палива, базової основи моторних олив для двотактних двигунів, гідравлічних олив



тощо. До найбільш розповсюджених на світовому ринку олійних культур відносяться: ріпак, соняшник, соя і пальми. Відповідно, найбільше використання для виробництва палив і олив одержали олії з цих культур [16, 17].

Згідно даних USDA [17], світовий урожай соняшника у 2018/2019 маркетинговому році (МР) склав 47 млн.т, що на 15% більше за показник попереднього року (41 млн.т). У майбутньому періоді (до 2021/22 МР) в Дослідному інституті у сфері харчової та сільськогосподарської політики (Food and Agricultural Policy Research Institute – FAPRI) прогнозують [16] щорічне зростання виробництва насіння соняшника на рівні 1-2%. Передбачається, що основними рушіями такого зростання стануть Україна, Росія, Аргентина, та інші країни СНД.

Частка соняшника складає близько 9% ринку олійних культур, а соняшnikової олії – 10% світового ринку рослинних олій у 2016/2017 МР [17]. Найбільшими виробниками соняшnikової олії є Україна, ЄС, Росія та Аргентина. Відмічається, що виробництво соняшника збільшилося в 2017/2018 рр. у порівнянні з 2016/2017 рр. в Україні з 15 млн.т до 16 млн.т, Росії – з 11 млн.т до 12 млн.т, а в ЄС зменшилось – з 9 млн.т до 8 млн.т. Водночас в Аргентині виробництво соняшника за цей період залишилося сталим – 4 млн.т.

Найбільшими споживачами соняшnikової олії залишаються країни ЄС, Росія, Туреччина та Україна [16]. В цілому, впродовж 2019-2022 р.р. передбачається зростання імпорту соняшnikової олії, передусім країнами Азії, Америки та Близького Сходу на 20% з огляду на підвищення стандартів харчування та зростання економік цих країн.

Що стосується рослинних олій для виробництва біопалива, то, за прогнозами Організації Економічної Співпраці та Розвитку (ОЕСД) [18], попит вже не зростатиме так швидко, як це було у 2005–2010 роках.

Постійне зростання попиту на соняшnikову олію не могло не відобразитися на рівні цін на цей продукт. За період з 2003 по 2017 роки

світова ціна на соняшникову олію зросла більше ніж в 1,32 рази (з 896 до 1179 дол. США/т), але за 2015/2016 та 2016/2017 МР ціна знизилася на 4,95%. Згідно прогнозів [16], у наступному десятиріччі середньорічний приріст цін на соняшник та продукти його переробки не перевищуватиме 2%.

Через широке технічне використання, зокрема для виробництва біодизелю і ПАР різноманітного вжитку, основною олійною культурою у багатьох країнах світу став ріпак. У зв'язку зі створенням сортів ріпаку з низьким вмістом глюкозинолатів і ерукової кислоти найближчим часом потреби в цій олії зростатимуть. За даними [17], у 2017/2018 МР ріпак займав близько 12,1% світового ринку олійних культур, а ріпакова олія – 15,2%. Підвищені увага і попит зумовлені тим, що ріпак є культурою широкого спектру використання. Насіння ріпаку містить 40-49% олії й приблизно 26% білка. Приблизно 80% вирощеного насіння переробляється на олію, що відповідає всім вимогам щодо якості харчового продукту за відсутністю холестерину. Ріпак – високорентабельна культура, рівень її рентабельності становить 205%, що перевищує показники соняшнику і сої. Водночас він дозволяє більш раціонально використати природно-кліматичні й земельні ресурси регіонів та налагодити промислове виробництво важливих товарів побутового і технічного призначення.

Існує широкий спектр можливості технічного використання ріпакової олії. У хімічній промисловості ця олія може конкурувати з багатьма оліями або тваринними жирами, наприклад, у виробництві біодизелю. Використання ріпакової олії як дизельного палива дозволить замінити обмежені запаси природної нафти, знизити навантаження на навколишнє середовище, завдяки зменшенню викидів вуглекислого газу, швидкому і порівняно легкому біорозкладанню. Так, у землі вона розкладається через 7 діб на 95%, тоді як мінеральні - лише на 16%.

Згідно прогнозів Міністерства сільського господарства США у 2018/2019 рр. світове виробництво насіння ріпаку досягне 73 млн.т, що на

3,5 млн.т більше ніж у 2016/2017 рр., в тому числі, у країнах ЄС збільшиться на 1,5 млн.т, Канаді – на 2,0 млн.т. Експерти пов'язують це з коливанням цінової політики та збільшенням площ під ріпак. Найбільшими споживачами ріпакової олії протягом останніх років залишались країни ЄС, Китай, Індія та Канада. З огляду на виробництво біопалива в майбутньому очікується зростання попиту на ріпакову олію, що не могло не відобразитись на рівні цін на цей продукт. За 2005/2006 МР ціна на ріпак складала 292 дол. США/т. Однак у 2007/2008, 2010/2011 та 2011/2012 МР ціна підвищилася, відповідно до 644, 647 та 616 дол. США/т. У 2016/2017 МР зниження цін на ріпак до 432 дол. США/т зумовлено збільшенням врожаю ріпаку на 3,9% та зниженням світових цін на нафту.

Аналіз засвідчує, що серед олійних культур найбільші посівні площі, обсяги виробництва, переробки і торгівлі має соя, яка займає – 45,5% посівних площ під олійними у світі, тоді як ріпак і соняшник – 12,7% і 9,5%, відповідно. Тенденція збільшення площ під олійними культурами збережеться і надалі, причому в основному за рахунок зростання посівів соняшнику і ріпаку. Виробництво насіння ріпаку буде зростати прискореними темпами – на 28% за десятиріччя, а обсяги торгівлі насінням олійних зростуть на 20%, у тому числі насінням ріпаку на 23% у зв'язку зі збільшенням попиту на біодизельне пальне.

Передбачається, що споживання рослинних олій у світі також збільшиться на 26%, у тому числі соняшnikової олії – на 9,04%, ріпакової – на 8,7%, соєвої – на 8,9% та пальмової олії – на 14,3%. Обсяг світової торгівлі рослинними оліями прогнозується збільшити за десятиріччя на 24%, у тому числі ринок соняшnikової олії – на 75%, в зв'язку зі збільшенням попиту на харчові продукти та виробництво біопалива.

Україна вважається однією з країн світу, де традиційно вирощуються олійні культури. Поряд із зерновими та цукровим буряком, насіння олійних, насамперед соняшнику, ріпаку та сої вважається опорою землеробства, завдяки сприятливому природному, трудовому,

геополітичному й ресурсному потенціалу. Олійна продукція користується зростаючим попитом на світовому ринку, перш за все, через прогресуюче зростання цін на мінеральні енергоресурси та зменшення їх природних запасів, а також завдяки масштабним проектам Євросоюзу з квотного виробництва біодизелю.

Виробництво, використання та споживання основних видів олій в Україні зведені в таблиці 1.1 [19, 21].

Таблиця 1.1

## Виробництво та використання основних видів олій в Україні

Виробництво					
Показники/Продукт	Величини показників, млн.т, за роки:				
	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20
Соняшник	4,659	4,158	5,010	5,784	4,687
Ріпак	0,062	0,093	0,062	0,093	0,130
Соя	0,128	0,155	0,173	0,174	0,238
Кукурудза	1,427	1,387	1,088	1,387	1,380
Льон	0,001	0,002	0,0027	0,0034	0,002

Як видно з наведених показників, обсяг виробництва олій збільшився: соняшnikової на 15 %, ріпакової в 1,5 рази, соєвої олії на 26%. У структурі виробництва 2019 р. найбільша частка припадає на соняшник – 63%, кукурудзу – 28%, ріпак – 2,5%, сою – 8,9%. Така ситуація склалася не стільки завдяки пріоритетному розвитку виробництва насіння олійних культур і зростання обсягів його переробки в Україні, як експорту в Нідерланди, Францію, Бельгію, Туреччину, Німеччину, Індію та ін. Приведені обсяги виробництва ріпакової олії в Україні свідчать про конкурентноспроможність вітчизняного виробництва. Проте, величини експорту вказують на відсутність вільних обсягів для організації власного виробництва біопалива, ПАР і ММ. Для зміщення пріоритетів в сторону вітчизняного виробника необхідно врегулювати експортну та цінову

політику і збалансувати, з урахуванням потреб України включно з використанням для технічних цілей, внутрішнє споживання і експорт сільськогосподарської продукції за умов вільної торгівлі з Європейським Союзом [21, 23, 24].

### 1.2. Жирнокислотний склад олій і фосфатидів та сприятливі фактори і недоліки використання продуктів рослинного походження у виробництві паливно-мастильних матеріалів

На першому етапі заміни нафтової сировини на відновлювальну рослину в процесі виготовлення ПММ пропонувалося використовувати олії як самостійно, так і у вигляді дисперсійного середовища в композиціях пластичних мастил, олів і рідких палив. Переконливими аргументами слугувала порівняльна оцінка головних функціональних фізико-хімічних властивостей олій між собою і типовим представником нафтових олів – базовою оливою I-20A [25, 26], результати яких зображені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Порівняння фізико-хімічних характеристик технічних олій та мінеральної оливи I-20A

Олії, оливи чи їх композиції	Густина за 20°C, кг/м <sup>3</sup> , не більше	Кінематична в'язкість $\nu$ , мм <sup>2</sup> /с, за температури		ІВ, не менше	КЧ, мг КОН/г, не більше	Температура, °C		Колір за ASTM
		40°C	100°C			спалаху, не більше	застигання	
Ріпакова	915	34-37	8-9	145	4,0	236	-14	2,0-3,0
Соняшникова	922	32-36	7-9	160	0,2	318	-16	1,0-1,5
Ріцинова	974	105-110	19-20	110	2,0	296	-18	1,0-1,5
Ріприцол-5 (Ріпакова+ 5%ріцинової)	920	42-46	10-11	140	3,6	240	-15	2,0-2,5

Закінчення таблиці 1.2

Ріприцол-20 (Ріпакова+ 20%ріцинової)	938	72-76	15-17	130	2,7	265	-16	1,5-2,0
Інд.олива I-20A	890	29-30	7,5- 8,0	90	0,07	200	-15	1,0-1,5
I-20A + ріприцол-5 (1:1)	907	45-47	9,0- 9,5	115	1,3	220	-15	1,0-1,5
I-20A + ріприцол-20 (1:1)	920	55-58	11-13	105	0,8	240	-16	1,5-2,0

Як показує аналіз даних табл. 1.2, практично за всіма показниками олії переважають нафтовий аналог. Структуру рицолу слід характеризувати як трибологічно найбільш активну за відношенням до металічних поверхонь тертя та фізико-хімічними властивостями, тобто здатну утворювати за рахунок активованих процесів адсорбції чи хемосорбції найбільш стійкі в жорстких умовах тертя межові змащувальні плівки, хоча з техніко-економічної точки зору рицол є олією менш доступною і більш дорогою у порівнянні із ріполом та соєолом.

Враховуючи особливі трибохімічні властивості рицолу, важливо знайти оптимальне співвідношення ріполу чи/і соєолу в композиціях з рицолом.

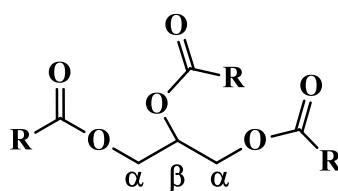
В контексті розроблення теоретичних основ даної проблеми акцент зроблено на певних особливостях тригліцеридної структури олій та базових фізико-хімічних властивостях вихідних олій. Широкий спектр запропонованих методів покращення фізико-хімічних характеристик олій спрямовано на створення композицій, наприклад ріполу і соєолу з рицолом, що в оптимальних кількостях дозволить покращити такі важливі для ММ фізико-хімічні характеристики як температура застигання і в'язкість.

Водночас олії являють собою складний комплекс сполук: триацилгліцерини, вільні жирні кислоти, фосфоліпіди, токофероли, барвники, вода та інші, частка і співвідношення яких залежить від складу і природи олії, а головне – тригліцеридна структура є термічно нестійкою і легко піддається окисненню. У зв'язку з цим процеси хімічної трансформації спрямовують на усунення двох несприятливих факторів будови молекул олій, які визначають їх функціональні властивості.

В триацилгліцериновій структурі олій загальної формули виділяють дві первинні естерні  $\alpha$ -групи і  $\beta$ -група при вторинному С-атомі [27 – 29]. Такий розподіл естерних груп відображає як енергетичні стани, так і їх вплив на триботехнічні показники оливо:

Схема 1.1.

Структура тригліцеридів вищих жирних кислот олій.



Первинні групи є енергетично стійкими як до хімічних перетворень, так і до триботехнічних впливів на олії; вторинні групи є енергетично нестійкими, значно більш чутливими до небажаних хімічних перетворень на енергетично активованих поверхнях тертя, що призводить до погіршення функціональних властивостей олій як ММ, зокрема підвищення кислотного числа, в'язкості та адгезії до поверхонь [28, 30].

Виходячи із специфіки будови молекул олій, оцінку можливості використання їх в якості базових оливо в галузі ММ слід проводити спираючись на певні науково-технічні засади, зокрема з урахуванням загальновідомих вимог до них з боку функціональних і експлуатаційних властивостей, які визначаються на основі співставлення двох суперечливих факторів оцінки якості олій за принципом «будова – властивості»:

З одного боку, сприятливий фактор гліцериново-естерної структури у поєднанні з довгими вуглеводневими ланцюгами ацильних залишків

молекул олій зумовлює якісні властивості відносно вимог до базових олив, які проявляються в їх полярності, поверхневій активності, а також в належних початкових в'язкісних і антифрикційних властивостях;

З іншого – такі несприятливі фактори, як наявність в молекулах олій вторинної бета-естерної групи та поєднання із значною ненасиченістю ацильних залишків (понад 80%) в комплексі породжують досить чутливу енергетичну нестабільність молекул, яка за умов їх експлуатації в енергетично «збагачених» вузлах тертя машин зумовлює низку їх функціональних недоліків як олив – термоокисної нестабільності [28, 30].

Сприятливість саме естерної і довголанцюгової ацильної складових олій підтверджується тривалою практикою створення ММ широкого за асортиментом і обсягом класу синтетичних естерних олив, які виявляють найкращі функціональні й експлуатаційні властивості. Водночас успішне і ефективне використання олій в галузі ММ вимагає хімічного модифікування ацилгліцеринів з ненасиченими ацильними залишками і складає сутність важливої проблеми підвищення стабільності інгредієнтів в процесі розроблення раціональних напрямів і методів комплексного перероблення побічних продуктів виробництва олійно-жирових продуктів.

Таким чином, актуалізована проблема використання олій як поновлювальної сировини для синтезу екологічно безпечних біосинтетичних ПАР з покращеними фізичними, функціональними і експлуатаційними властивостями, зокрема для використання в якості ММ, підводить до структурно-логічної схеми комплексного перероблення олій та їх оптимізованих композицій. Зазначена схема ґрунтується на первинних і вторинних процесах переробки технічних олій (ТО).

В контексті сировинного потенціалу рослинних відходів варто вказати на утворення низки домішок, які утворюються в процесі очищення як харчових, так і технічних олій для виробництва, наприклад мила або біодизелю. Насамперед мова йде про фосфоліпиди, які корисні як антиоксиданти, проте під дією вже слідових кількостей води (0,25-0,5 %)



самочинно випадають з олії у вигляді пухкого осаду. На першому етапі проходить седиментаційне розділення фаз різної густини під дією сил гравітації. При цьому одержують осад, що отримав назву відстійного фузу чи бакового відстою. До його складу входять фосфатиди (10-45 %), залишкова олія (45-85 %), вода (2,5–40 %) та не розчинні в діетиловому етері речовини – частинки лушпиння, обривки клітинних стінок (1,5-2,5 %) тощо.

Для більш повного видалення фосфатидів та інших супутніх речовин далі проводять гідратацію олії, що являє собою перший етап комплексного процесу рафінації і визначає не тільки якість олії, але й ефективність наступних стадій її переробки. При наявності води полярні групи молекул фосфатидів гідратуються, набрякають і збільшуються в об'ємі, внаслідок чого їх стійкість порушується і настає коагуляція основної маси фосфатидів, яка супроводжується розділенням системи на дві фази з виділенням осаду. Отже, в процесі рафінації рослинних олій одержують очищену олію, що являє собою практично чисті тригліцериди жирних насичених і ненасичених кислот та чисельні побічні продукти – відстійний фуз, гідратаційний осад, фосфатидний концентрат, соапсток, більшість з яких до цього часу не знаходить кваліфікованого використання [31].

Водночас, як і ацилгліцерини, за хімічною будовою фосфатиди являють собою естери гліцерину, в яких два гідроксили естерифіковані вищими жирними кислотами, а третій – фосфорною кислотою, одна з валентностей якої заміщена аміноспиртами (схема 1.2.) [31 – 33].

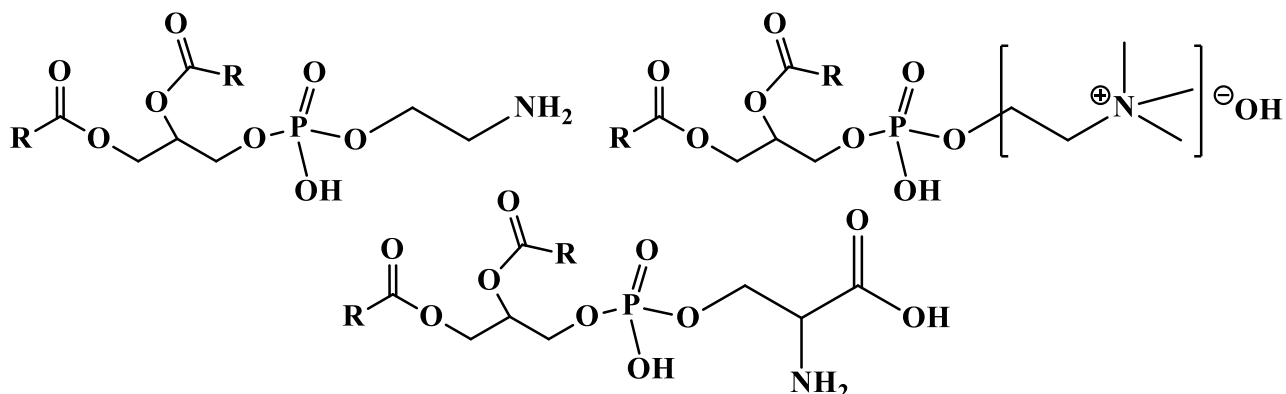
Завдяки цьому вони можуть стати стабільним джерелом високоякісної сировини для різних технічних потреб.

Рафіновані жири часто містять значну кількість продуктів окиснення (альдегіди, кетони), внаслідок чого мають недостатньо високу якість, що ускладнює їх імпорт. У зв'язку з цим інноваційним напрямком розвитку галузі є підвищення якості олійно-жирової продукції та термінів її

зберігання, зниження вартості і, таким чином, підвищення конкурентоспроможності на внутрішньому і світовому ринках.

Схема 1.2.

Основні складові фосфатидного концентрату.



В УкрНДІОЖ НААН над встановленням шляхів гальмування процесу окиснення і підвищення поживних якостей, забезпечення конкурентоспроможності й безпечності олій активно працюють, зокрема із залученням фосфоліпідів [34, 35].

Сучасні економічні умови вимагають раціонального підходу до використання не тільки олій і жирів, але й промислових відходів як вторинного сировинного ресурсу. До таких продуктів відносяться жирові пінні концентрати (жиропіномаса), що утворюються при флотаційному очищенні виробничих стоків переробних підприємств. Найчастіше ці відходи пропонується спалювати або піддавати захороненню на спеціальних полігонах, що завдає серйозної шкоди екології. Водночас, жиропіномаса містять близько 43-48% ліпідів, які в значній мірі представлені жирними кислотами (28-61%) з високим ступенем ненасиченості (вміст поліненасичених жирних кислот становить 38-44%). Це дає підстави сподіватися, що за обезводнення і певної хімічної трансформації жиропіномасу вдасться використати в технічних напрямках.

Традиційна переробка низькосортних жирів пов'язана з великими витратами трудових ресурсів, води, енергії, допоміжних матеріалів. При цьому вихід готового продукту становить лише 50%, решта - йде у

відходи. Перспективним способом стало отримання з них за допомогою ферментативного гідролізу жирних кислот для технічних цілей [36]. Цей спосіб не вимагає складного технологічного обладнання і великих енерговитрат. Рентабельність процесу може бути забезпечена за рахунок використання ферментного препарату без глибокого очищення і створення умов його оборотного використання шляхом іммобілізації.

### **1.3. Шляхи і методи комплексного перероблення олій в перспективні функціональні присадки до мастильних матеріалів.**

Зростаючі потреби в нафтопродуктах разом із постійним підвищенням цін на них і погіршенням екологічного стану навколишнього середовища зумовлюють пошук нових джерел альтернативної сировини. Серед них чільне місце посідають рослинні 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 левову частку. [25,28,37]

Зважаючи на динаміку виробництва та споживання олій, світова промисловість і надалі розвиватиметься в олеохімічному напрямі [37]. Перш за все це стосується виробництва біодизельного палива і поверхневоактивних речовин (ПАР). Серед них важливе місце відведено азотовмісним похідним вищих жирних кислот (ВЖК), які через комплекс специфічних властивостей, широко використовують для технічних потреб. Це і замаслювачі для підвищення адгезії, агенти регулювання гладкості та фрикційних властивостей у процесах прядіння, перемотування, витягування, кручення ниток і ткацтва, пластифікатори у виробництві пластмас, емульгатори-стабілізатори дисперсних систем, гідрофобізатори, інгібітори корозії, і поліфункціональні присадки до мастильних та

полімерних матеріалів, захисні компоненти мікромеханічних і мікроелектронних пристроїв [38]. Зауважимо, що більшість сучасних олеохімічних технологій базується на використанні рафінованих олій, яких в Україні для технічних потреб немає.

Валовий збір олійних культур в Україні становив в 2018 р. 12 млн т, з них, за рекордної урожайності 3 т/га, на частку насіння ріпаку припадає 3 млн. т, з яких 86 % або експортовано в країни Євросоюзу США/т, переважно для виробництва біопалива. На власні технічні потреби використано всього 350 тис. т насіння ріпаку. Через високі ціни на зовнішніх ринках ця тенденція зберігатиметься й надалі. За реалістичним сценарієм, маючи власні потужності з переробки олій, можливість використання незадіяних мільйонів гектарів сільськогосподарських угідь, у тому числі близько 40 тис. га відчужених земель навколо Чорнобильської АЕС, за вирощування вітчизняних (стійких до заморозків і різких коливань температури) високоерукових сортів озимого ріпаку можна обробити майже 3 млн га ґрунту. За урожайності 3 т/га з цієї площі реально щорічно збирати понад 9 млн т насіння ріпаку, з якого можна отримати близько 3 млн т олії і 150–300 тис. т побічних продуктів – фузів, гідрофузів, фосфатидного концентрату – ефективної сировини для створення мастильних матеріалів [39]. Додавши до цього непридатні для харчових цілей жиромісні відходи харчової, м'ясо-молочної і м'ясопереробної галузей промисловості, 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, які важко піддаються біорозкладанню [39,40].

#### **1.4. Кисне- та азотвмісні продукти хімічної трансформації олій**

В літературі зустрічається декілька шляхів конверсії тригліцеридних фрагментів молекул олій. Основними є омилення [27, 38, 41],

переестерифікація [38, 27, 41, 42, 43] та переамідування етерних груп [27, 38, 41].

Переамідування тригліцеридів хоч і не має такого широкого застосування, залишається перспективним напрямком модифікації олій та жирів [44, 45]. Описані в літературі умови проведення переамідування кардинально різняться за температурними режимами та часом ведення синтезів і потребують додаткового уточнення [45 - 48].

Нині на олеохімічних заводах для синтезу ПАР або біодизелю використовують очищені олії [1, 30, 49]. Промислові схеми зводяться до лужного чи кислотного гідролізу гліцеридів з утворенням кислот чи їх похідних і наступних хімічних трансформацій їх у відповідні ПАР.

Авторами [30 - 36] проведено роботи з хімічних перетворень олій та жирів, який полягає в безпосередній взаємодії триацилгліцеринів з амінами, без виділення жирних кислот чи продуктів їх перетворень, що дозволило одержати як моно- й діацилгліцерини, так і азотовмісні, зокрема аміноаміди, діаміди, алкілімідазоліни жирних кислот за спрощеними і менш енергоємними технологіями. Перші за своїми властивостями можуть бути використані в косметичній, фармацевтичній, а другі – як адсорбційно активні речовини в нафтогазовій промисловості для захисту свердловин і трубопроводів від корозії, гідрофобізаторів і поліфункціональних присадок до мастильних і полімерним матеріалів [50 – 59].

На жаль, велика частина лабораторних синтезів цих ПАР здійснюється методом емпіричного підбору умов і явно недостатня увага приділяється кінетичним дослідженням багатостадійних реакцій. В результаті, подальше тиражування розроблених процесів в промислових масштабах часто обертається серйозними енергетичними, сировинними та трудовими затратами. Наприклад, більшість авторів переконана в необхідності використання надлишку моно- і діетаноламінів при підвищених температурах у присутності чи без каталізаторів [60 - 62]. Водночас моноетаноламіді ЖК соняшникової олії (екстракційної чи після

першої нейтралізації) автори [63] отримують з виходом 95% за еквімолярних співвідношень олія / моноетаноламін (1 / 3) в присутності 0,2% NaOH від загальної маси реагентів за 120-150°C протягом 3 годин. У близьких умовах (мольне співвідношення олія : моноетаноламін: КОН = (1: 3: 0,4), 120-125°C, 4 години) практично з кількісним виходом утворюються і моноетаноламіді ЖК ріпакової олії [5]. Навпаки, в роботі [64] переамідування тригліцеридів кукурудзяної олії пропонують проводити кип'ятінням в етанолі в присутності етилату натрію, як каталізатора, протягом 8 годин, підтримуючи мольне співвідношення олія: амін: етилат натрію, рівним 1: 5,6: 5,7.

Вважаємо, що єдино правильним шляхом розв'язання цих розбіжностей є оптимізація постадійних перетворень і дослідження виявленню визначальних чинників перебігу реакцій у часі.

Проблема паливно-мастильних матеріалів в контексті енергетичних завдань України в 21 сторіччі, в рамках якої ця робота виконана, належить до найактуальніших проблем сучасності і з кожним роком загострюється. Для України це питання національної безпеки, проте їх розв'язання далеке від практичного втілення, оскільки відсутня мотивація і зацікавленість приватного капіталу в фінансуванні робіт з організації виробництва ПММ. Сільгоспвиробники обмежуються експортом сировини, а напрацювання академічних закладів через відсутність державних заводів натикаються на перепони впровадження своїх розробок на приватних підприємствах. Нездоланною поки що перепорою є і відсутність законодавчого механізму з поводження з відходами, як і передачі новітніх технологій з їх переробки господарюючим приватним підприємствам, бо державних вже практично немає. Саме тому готові до впровадження ПММ припадають пилюкою в архівах.

Азотовмісні ПАР, одержані хімічною трансформацією естерної складової тригліцеридів жирних кислот олій, широко використовуються в якості мастильних матеріалів для підвищення адгезії, агентів регулювання

гладкості та фрикційних властивостей в процесах прядіння, перемотування, витяжки та крутіння ниток, пластифікаторів при виробництві пластмас, емульгаторів-стабілізаторів дисперсних систем, захисних компонентів мікромеханічних і мікроелектронних пристроїв [59, 65 - 67]. Вони не тільки не поступаються нафтохімічним аналогам за експлуатаційними властивостями, але легко і швидко розкладаються з повною асиміляцією природним біосередовищем.

Подвійні зв'язки жирнокислотних фрагментів, в свою чергу, піддають гідрогенізації, для подальшого одержання маргаринів та кулінарних жирів, а також для отримання туалетного та господарського мила, стеарину та ін. [27, 38, 41].

Також заслуговує уваги метод епоксидування подвійних зв'язків з метою перетворення на більш стабільні структурні компоненти. Реакцію проводять пероксидом водню, в середовищі органічних кислот здатних створювати надперикиси які, реагуючи з ненасиченими зв'язками тригліцеридів жирних кислот (ЖК), утворюють пероксидні кільця [27, 68 - 71]

Утворення епоксидів ВЖК олій проходить за механізмом Прилежаєва (схема 1.3). Реакція включає в себе утворення пероксикислоти (надкислоти) з подальшою атакою кратного зв'язку алкена атомом кисню.

Схема 1.3.



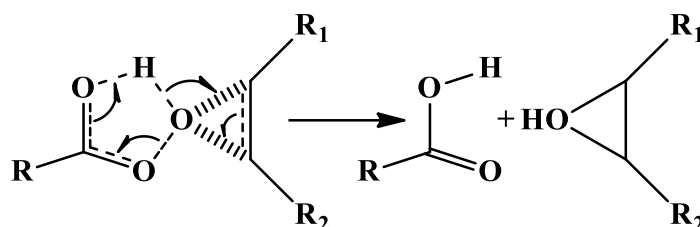
R= H, CH<sub>3</sub>, Ph

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= H, Alk, Ar

Характерною відзнакою реакції є утворення перехідного стану (схема 1.4) з подальшим перегрупуванням зв'язків та розкладанням на пероксид і вихідну кислоту:

Схема 1.4.

Перехідний комплекс в реакції Прилежаєва.



R= H, CH<sub>3</sub>, Ph

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= H, Alk, Ar

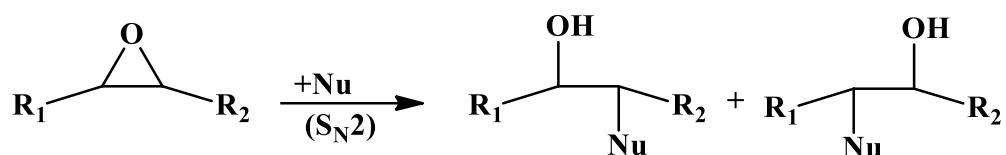
В ролі епоксидуючих агентів частіше всього використовують пермурашину, пероцтову, пертрифтороцтову, пербензойну, м-хлорпербензойну, моноперфталеву кислоти.

Реакцію ведуть з пероксидом водню при досить низьких температурах (30-60°C). Однак в літературних джерелах зустрічаються методики з підняттям температури до 80-90°C [72,73]. Очевидно, що надмірне підняття температури для процесів, які вивчаються в даній роботі недоцільне і тягне за собою додаткові витрати [72 – 78].

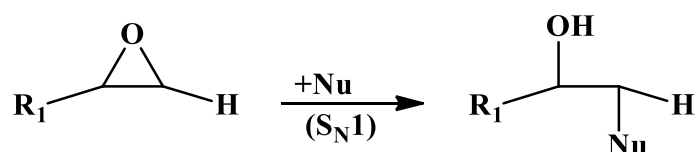
Одержані епоксиди олій та жирів можуть самі бути використані в якості цільових продуктів в композиціях мастильних матеріалів. Із джерел видно, що епоксидовані олії мають високі трибологічні та в'язкісні характеристики при цьому надбають підвищеної стійкості до окиснення (у порівнянні з вихідними оліями) за рахунок модифікації найбільш активних реакційних центрів [73, 76, 77, 79, 80].

Введення функціональних груп проходить через приєднання замісників під час розкриття епоксидного кільця. В більшості випадків реакція йде за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення S<sub>N</sub>2:





У разі відсутності замісників з одного боку оксиранового кільця реакція може йти за механізмом  $S_N1$  із приєднанням нуклеофільного агента до більш просторово доступного атому:



Подвійні зв'язки в оліях та жирах, а також одержані з них оксиранові кільця розташовані в середині алкільних ланцюгів тригліцеридів вищих жирних кислот тобто є просторово екранованими. Відтак перевагу слід віддавати механізму  $S_N2$ .

Прикладом таких реакцій може стати гідроліз з утворенням діолів, або алкохоліз з утворенням відповідних етерів. [81 - 86]

Одним варіантом подальшого модифікування може виступати естерифікація.

Карбонові кислоти, зокрема мурашина, оцтова, тощо, були використані авторами для розкриття кілець епоксидованих олій з метою одержання складних поліефірполіолів, котрі, як було доведено, мають потенціал протизношувальної дії [87 -90].

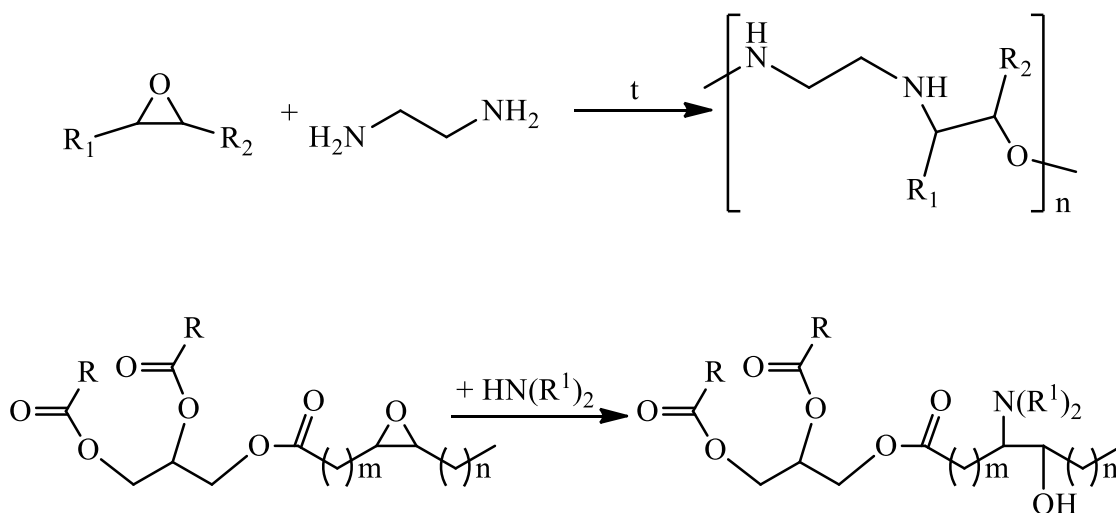
Неорганічні кислоти такі як HCl, HBr и  $H_3PO_4$  також були описані в якості агентів розкриття епоксидних кілець [91, 92]. Через низьку змішуваність неорганічних кислот та епоксидованих олій виникає необхідність введення до реакційної суміші полярних розчинників, таких як ацетон, трет-бутиловий спирт, тощо [80].

Окрім того відомі процеси з використанням амінів та аміноспиртів в якості нуклеофільних агентів. В промисловості реакцію амідуння епоксидів різної природи частіше всього проводять з метою проведення закріплення (затвердіння) епоксидних смол (схема 1.5) [93].

Для проведення процесів використовують поліалкілполіаміни із в структурою, що містить принаймні дві вільні аміногрупи для утворення полімерної структури.

Схема 1.5.

Загальне рівняння реакції амідування епоксидів та епоксидів олій



Реакції амідування під час розкриття епоксидних кілець проводять в широкому діапазоні температур в присутності лужних каталізаторів та в інтервалах часу від декількох хвилин до десятків годин [82,93 – 96].

Так, у разі отримання епоксидних смол з використанням поліалкілполіамінів процеси проводять в інтервалі температур 100-250°C в залежності від структури аміну [93]. Автори [94] проводять розкриття епоксидного циклу окису стиролу етилендіаміном за 20-50°C протягом 8 годин, використовуючи при цьому широкий перелік розчинників. Реакції епоксидів з аніліном і бензиламіном автори [95] проводять за 75 °C протягом 6 годин.

Таким чином, розробка однозначної методики отримання азотовмісних похідних тригліцеридів жирних кислот становить інтерес з лабораторної та виробничої точок зору.

Окрім того, модифікація тригліцеридів ЖК шляхом одержання азотвмісних похідних відкриває широкі перспективи в розробленні антиокислювальних і антикорозійних присадок до мастильних матеріалів.

З літературних джерел відомо, що інгібітори корозії у вуглеводневому середовищі, адсорбуються на поверхні металу полярною групою таким чином, що вуглеводневий ланцюг виявляється на зовнішній стороні утвореної плівки, викликаючи гідрофобізацію поверхні. До цієї вуглеводневої плівки приєднуються вуглеводні мастила, завдяки чому на поверхні металу виникає подвійна плівка, яка перешкоджає її контакту з корозійними агентами.

Як інгібітори корозії використовують аліфатичні аміни (первинні, вторинні, третинні), гетероциклічні аміни, солі амінів, похідні карбаміду, сульфонати різних металів та амінів, тощо. [97 – 99].

Реакції окислення органічних сполук відносяться до вільно радикальних реакцій. Їм притаманний розгалужений ланцюговий механізм що проходить зі збільшенням загальної швидкості реакцій в ході перетворення (автокаталіз).

Відтак припинення процесів окислення серед іншого залежить від наявності агентів здатних обривати ланцюги радикальних реакцій – антиоксидантів [100]. В цій ролі можуть виступати речовини, що містять в своїй структурі амінний азот, який здатен віддавати неподільну пару електронів та протон і працювати як інгібітор подібних процесів.

Механізм дії найбільш розповсюджених антиоксидантів (аміни, феноли, нафтоли і ін.) Полягає в обриві реакційних ланцюгів: молекули антиоксиданту взаємодіють з активними радикалами з утворенням малоактивних радикалів. Окислення сповільнюється також у присутності речовин, що руйнують проміжні продукти реакцій. В цьому випадку падає швидкість утворення вільних радикалів.

Дія антиоксидантів заснована на їх здатності обривати розгалужене ланцюгове окиснення. При цьому можливі два механізми:

При першому молекула антиоксиданту, що містить рухливий атом водню або неподільну пару електронів, реагує з радикалом. При цьому

утворюється менш активний радикал і уся низка реакцій окислення заповільнюється.

В другому - молекула антиоксиданту взаємодіє з проміжним продуктом окислення, розпад якого веде до розгалуження ланцюга, з утворенням стабільного з'єднання. За першим механізмом діють похідні вторинних амінів і фенолів (останні, як правило, менш ефективні), по другому - органічні похідні Фосфіти і сульфідів. Спільне застосування антиоксидантів, що діють за різними механізмами, іноді призводить до синергічно ефекту. [100 – 102].

Захист за допомогою антиоксидантів особливо важливий для продуктів, молекули яких містять найбільш чутливі до окислення ненасичені зв'язки (наприклад, жири, олії та їх похідні).

Ефективність дії антиоксидантів досить велика. Так, введення в деякі олії і жири всього 0,001-0,01% антиоксидантів може надовго призупинити їх окислення. Зміст антиоксидантів в ненасичених високомолярних з'єднаннях становить зазвичай 0,5-3%; при цьому період індукції окислення, характеризує повільний розвиток процесу, зростає в десятки разів.

З приведенного аналізу науково-технічної і патентної літератури випливає, що амід ВЖК є одним із найчисельніших високоефективних ПАР широкого вжитку в багатьох сферах людської діяльності. Синтезу їх на основі відновлювальної рослинної сировини, зокрема олій, дослідженню властивостей і пошуку заміників вартісних й екологічно небезпечних нафтохімічних ПАР приділяється значна увага. Однак, збільшення чисельності населення у світі (особливо у країнах Азії) на фоні одночасного росту стандартів якості життя і необхідність забезпечення їх продуктами харчування піднімає хвилю невдоволення громадськості з приводу технічного використання олій. Тому, вибраним нами пріоритетним напрямком досліджень є пошук олієжирової сировини, розроблення на її основі наукових засад безвідходного виробництва

екобезпечних ПАР з поглибленням знань щодо перебігу реакцій трансформації їх структури і створення композиційних практично-важливих технологічних систем і матеріалів.

На відміну від відомих підходів з використання для синтезу біоПММ рафінованих олій [103], одним з напрямків запропонованої роботи стало розроблення технологій на основі фосфатидного концентрату (ФК) – побічного продукту виробництва олій, який сьогодні не знаходить кваліфікованого використання.

Наявна в науково-технічній літературі інформація щодо природи, компонентного складу, структури, властивостей та фазової поведінки побічних продуктів оліє-жирового виробництва та поверхнево-активних систем на їх основі, засвідчують перспективи залучення вторинних жирових концентратів для синтезу ефективних ПАР для різних галузей народного господарства [1, 5, 31, 63, 64, 67, 104, 105]. Взаємодією ФК з амінами і діамінами [5, 63, 64, 104, 106] продемонстрована можливість синтезу ефективних емульгаторів-стабілізаторів інвертних емульсій змішаної будови, що поруч з олійнорозчинними етаноламидами та амідоестерами жирних кислот, містять у своєму складі водно-олійнорозчинні фосфатидилгліцериди та їх солі, які володіють комплексними властивостями. В подальших дослідженнях передбачається залучення інших доступних технічних жирів і відходів харчової промисловості.

Узагальнення науково-технічної інформації і результати попередніх досліджень переконливо показали, що завдяки наявності азоту, сірки і фосфору ФК доцільно використовувати не для одержання біодизелю, а як активний додаток до мастильних матеріалів. Цьому сприяють притаманні йому специфічні властивості, зокрема висока адгезія до металевих поверхонь та плівкоутворююча здатність і природні змащувальні властивості. Водночас, пряме використання ФК як загусника пластичних систем недоцільне через підвищення в'язкості й корозійної

активності в процесі зберігання, внаслідок як перебігу вільнорадикальних процесів полімеризації, так і посилення об'ємного структурування системи в цілому, а також незадовільна термоокиснювальна стабільність не дозволяють використовувати їх в сучасних мастилах і тривалих технологічних процесах з підвищеними температурами. Для усунення цих недоліків його піддають трансформації шляхом нуклеофільного трансамідування амінами з утворенням поверхнево-активних амідів вищих жирних кислот.

Відома низка металургійних антифрикційних мастил на гідратованих або комплексних кальційових загусниках [107]. Ці мастила задовільної якості, але часто несумісні між собою та виявляють недостатню антиокиснювальну стійкість і захисну здатність в агресивних середовищах, внаслідок чого не завжди придатні для застосування в жорстких умовах експлуатації металургійного обладнання.

На пострадянському просторі в металургійній галузі досі широко використовують мастило Уніол-2 за ГОСТ 23510, яке виготовляється на основі залишкової нафтової оливи і комплексного кальційового мила жирної та оцтової кислот, містить антиокиснювальну присадку. За антиокиснювальною стабільністю, захисними властивостями та трибологічними характеристиками, особливо при підвищених температурах, це мастило не задовольняє вимогам сучасних специфікацій для металургійних мастил.

Примітним і важливим є те, що антикорозійні властивості в агресивних середовищах щодо сталі і чавуну фосфатидовмісні реагенти проявляють не лише в оливах, а й у складі інвертних емульсій. Уже в концентрації понад 2 %, при співвідношенні фаз вода/олива у діапазоні 40/60÷60/40 % об., високостабільні емульсії забезпечують захист сільськогосподарської техніки (комбайни, трактори, сівалки тощо) на період міжсезонної консервації. Перевага цих систем над нафтохімічними інгібіторами корозії типу ЕС-2, КРЦ-А, нафтохім-3, ТАЛ-25-13-Р полягає в

тому, що вони будуть руйнуватися мікроорганізмами в природних екосистемах і не завдаватимуть шкоди навколишньому середовищу.

Окрім підвищення властивостей за рахунок введення різних функціональних присадок увага дослідників зосереджена на властивостях дисперсійних середовищ та загусників мастил.

В останній час найбільш затребувані мастила працездатні в широкому температурному робочому діапазоні та необхідним рівнем трибологічних і реологічних характеристик, стійкі за високих температур та в присутності вологи. Вищенаведеним вимогам у повній мірі відповідають мастила на сечовинних або уреатних загусниках [108]. Перша пропозиція використання в якості загусника мастил полісечовини опублікована в 1954 році [109]. Причиною пошуку і розробки нового виду мастильного матеріалу обумовлено відсутністю у ті часи хімічної термічностійких загусників для силіконових олив. 85 Каталіз та нафтохімія, 2020, № 29 Полісечовинні або уреатні мастила (УМ) виявилися некорозійними, високоплавкими, хімічно- і термостабільними, з достатніми реологічними властивостями. З того часу і по сьогодні спостерігається невпинна зацікавленість до цього типу пластичних тиксотропних колоїдних систем. Зараз загусником УМ, як правило, слугують високомолекулярні продукти взаємодії ізоціанатів з амінами, що містять у своєму складі 2 або 4 сечовинні групи  $-NH-(CO)-NH-$ . Вони характеризуються термічною і хімічною стійкістю, а також загущувальною здатністю до нафтових та синтетичних дисперсійних середовищ. На основі ди- або тетрасечовини можна одержати мастила, придатні до експлуатації в екстремальних умовах за високих температур та навантажень. УМ не втрачають своїх властивостей у контакті з водою, нафтопродуктами, агресивними та миючими речовинами. Тобто там, де у більшості випадків традиційні багатоцільові мастила малоефективні чи взагалі непридатні. З іншого боку, УМ ненабагато дорожчі відповідних мастил, одержаних на одних й тих самих дисперсійних середовищах. Саме цим пояснюється

достатньо висока частка УМ в загальному балансі використання мастил у промислово розвинутих країнах світу. Станом на 2017 р. частка УМ в загальному обсязі світового виробництва мастил становила 5,93% і складала приблизно 70 тис. т [110]. І, якщо в Північній Америці частка цих мастил становить 6,88%, в Європі – 5,86%, в Китаї – 4,3%, то в Японії – 29,17%. Японія – єдина країна, де цим мастилам приділяється належна увага, та вони знайшли широке застосування в промисловості. Важливо відмітити, що спостерігається постійно зростаючий обсяг виробництва УМ на фоні зниження загального світового тоннажу мастил. В Україні перші зразки УМ розроблені ще у 80-х роках ХХ століття [111], але широкого розповсюдження не набули, що пояснюється недостатньою обізнаністю потенційних споживачів з можливостями цього унікального виду мастильних матеріалів. Для виготовлення УМ використовують аміни різної природи з вмістом у вуглеводневому ланцюгу до 20 атомів карбону та 2,4-толуїлендіізоціанат (ТДІ) або 4,4'-дифенілметандіізоціанат (МДІ). В Україні ці продукти не виробляються, але імпортуються для одержання широкого спектру хімічної продукції. Водночас, вітчизняна промисловість є потужним виробником олій та тваринних жирів – перспективної сировинної бази для синтезу органічних олеохімічних речовин різноманітного призначення замість імпортованих нафтохімічних. В ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України розроблені технології комплексного використання і переробки олій на біосинтетичні поверхневоактивні речовини (ПАР) – гідроксокислоти, аміноаміди, імідазоліни, сульфани вищих жирних кислот тощо, які можуть використовуватися як поліфункціональні присадки [112]. Таким чином, мета нашої роботи – олеохімічний синтез ПАР, що містять первинну аміногрупу, виготовлення на їх основі сечовинної дисперсної фази УМ та дослідження властивостей одержаних тиксотропних систем



## **Узагальнення результатів аналітичного огляду науково-технічної і патентної літератури та постановка завдань досліджень.**

Оцінка стану сучасного виробництва мастильних матеріалів та рослинних олій впевливо переконує в необхідності розробки нових шляхів і методів використання останніх в промисловому виробництві.

Існуючі методики переробки оліо-сировинних компонентів відчутно різняться між собою та потребують додаткового уточнення. Особливо це стосується створення азотвмісних похідних рослинного походження та використання їх в промисловості.

Відходи виробництва олій сільськогосподарської промисловості на сьогодні взагалі не мають цілеспрямованого використання і можуть стати перспективним джерелом сировини для виробництва мастильних матеріалів.

Також привертає на себе увагу використання технічних олій, які для подальшого виробництва як правило, піддають очистці, що тягне за собою додаткові витрати.

Для вирішення поставлених завдань необхідно провести роботу за декількома основними напрямками:

- пошук методик модифікації рослинних олій шляхом їх амідування;
- ушук шляхів використання відходів виробництва рослинних олій (фосфатидного концентрату);
- ушук методик модифікації неочищених рослинних олій та рослинних олій технічного призначення;
- удосконалення розроблених методик синтезу корисних промислових речовин та складових мастильних матеріалів на біологічній основі;

- проведення випробувань властивостей одержаних речовин з метою заміни ними існуючих промислових аналогів мінерального походження.

## РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕАГЕНТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ.

### 2.1. Вихідні реагенти.

З метою наближення досліджень до реальних виробничих умов, в роботі намагалися використовувати вихідні речовини промислового походження.

Олеохімічні складові мастильних матеріалів отримували на основі продуктів перетворення рафінованої соняшникової (за ДСТУ 4536:2006) (СО) олії, виготовлена в ПАТ «Ніжинський жирокOMBінат».

Ріпакова (РО) також отримана на цьому підприємстві(за ДСТУ 46.072:2003).

Фосфатидний концентрат (ФК) від очищення ріпакової олії одержано на Запорізькому масложировому комбінаті, за ДСТУ 4526:2006

Зразки усіх олій за необхідності додатково очищали відстоюванням за температури 0-5 °С для виділення фосфоліпідів та вільних жирних кислот [113], а вологу видаляли методом азеотропної перегонки, запропонованим в [114].

Жирнокислотний склад та властивості соняшникової, ріпакової, олій та фосфатидного концентрату наведені в табл. 2.1, а основні фізико-хімічні властивості в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1.

Вміст основних складових та жирнокислотний склад зразків  
вихідних олій та фосфатидного концентрату

Показник	Речовина		
	СО	РО	ФК
Вміст основних складових			
Ацилгліцериди	100	99,7	38,4
Фосфоліпіди	-	0,3	60,1

## Закінчення таблиці 2.1

Жирнокислотний склад продуктів			
Меристинова (C <sub>14:0</sub> )	0,40	1,35	-
Пальметинова (C <sub>16:0</sub> )	6,50	5,4	3,7
Пальметолієнова (C <sub>16:1</sub> )	0,30	-	-
Стеаринова (C <sub>18:0</sub> )	4,70	2,0	2,4
Олеїнова (C <sub>18:1</sub> )	21,2	56,8	22,5
Лінолева (C <sub>18:2</sub> )	40,7	24,1	26,1
Ліноленова (C <sub>18:3</sub> )	23,2	9,8	4,8
Арахінова (C <sub>20:0</sub> )	0,7	2,30	-
Ейкозєнова C <sub>20:1</sub>	2,3	1,7	3,5
Ерукова (C <sub>22:1</sub> )	-	0,2	3,7

Представлені в таблиці 2.1 результати показують, що основними складовими усіх сировинних компонентів є олеїнова, лінолева та ліноленова кислоти. Але їх співвідношення для соняшникової олії складає приблизно 1/2/1 а для ріпакової 6/2/1. Це означає, що в середньому на одну молекулу тригліцеридів соняшникової олії припадає 9 подвійних зв'язків, а ріпакової 6.

Таблиця 2.2.

## Властивості олій та фосфатидного концентрату

Показник	Олія			
	СО	РО	ОРО	ФК
Кінематична в'язкість за 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	30,52	31,97	42,38	98,31
Кислотне число, мг КОН/г	0,36	2,31	1,82	4,7
Йодне число, г 0,5I <sub>2</sub> /100 г	127,38	107,22	124,61	45,2
Температура помутніння, °С	-18,1	-12,4	-7,2	-

В дослідах використовувалися аміни перелік та найважливіші для роботи властивості яких наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

## Властивості вихідних амінів

Аміни	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Показник заломлення за 20°С	Густина за 20°С, кг/м <sup>3</sup>
Моноетаноламін	10	170	1,4538	1012,0
Діетаноламін	28	269-271	1,4776	1096,6
Трис(гідроксиметил)а мінометан	172	219-220 (10 мм рт.ст.)	1,544	1353,0
втор-Бутиламін	-104	63	1,3938	724,6
Діетиламін	-50	56	1,3861	717,0
Дібутиламін	-51	161	1,4168	767,1
Ди-(3,3'-метил)-бутиламін	-44	187-188	1,4230	767,0
Октадециламін	52,9	232(32 мм рт.ст.)	1,4522	862,0
Етилендіамин	10	116	1,4540	899,2
N-(2-гідроксіетил) етилендіамін	-28	239	1,4861	1029,0
N,N`-біс(2-гідроксіетил)-етилендіамін	99	269	1,4610	1095,8

В якості дисперсійних середовищ використовувалися індустріальні оливи I-20А та I-40А нафтового походження фірми ТОВ «Лукойл

Лубрикантс Україна» (Київ, Україна) з характеристиками, зведеними в табл. 2.4.

Таблиця 2.4.

## Характеристики індустріальних олив І-20А та І-40А

Показник	Значення	
	І-20А	І-40А
Густина, кг/м <sup>3</sup>	870,2	883,1
Кінематична в'язкість за 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	31	65
Температура спалахування у відкритому тиглі, °С	200	236
Температура топлення, °С	-17	-16
Кислотне число, мг КОН/г	0,006	0,006
Зольність, %	0,004	0,005

Гідроксид калію, гідроксид натрію, 40% перекис водню, мурашина кислота, придбані в ТОВ «Хімлаборреактив».

## 2.2. Методи досліджень.

Гомогенізацію напівготових мастил проводили на 3-валковій перетирочній машині виробництва фірми "Gustav Obermeyer KG" (Німеччина) шляхом 4 кратного пропускання за температури 25°C з відстанню між валками 0,03 мм.

Жирнокислотний склад усіх сировинних компонентів визначали хроматографічно за ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава».

Будову досліджуваних речовини оцінювали методом ІЧ-спектроскопії у тонкій плівці на Фур'є спектрометрі моделі Vertex 70 фірми Bruker (США). Інтерпретацію спектрів проводили у програмі OPUS 6.0.72.

ЯМР-спектри отримували на приладі Bruker AVANCE DRX-500 із застосуванням розчинників – дейтерованого диметилсульфоксиду (DMSO-d<sub>6</sub>) чи дейтерованого хлороформу (CDCl<sub>3</sub>) і внутрішнього стандарту – тетраметилсилану (TMS). <sup>1</sup>H ЯМР-аналіз проводили за частоти 400 МГц. Інтерпретацію накопичених сигналів здійснювали за допомогою програми SpinWorks 4.

Вміст подвійних зв'язків в продуктах визначали за йодним числом згідно з ГОСТ2070-82 «Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов».

Вміст азоту в продуктах визначали за ДСТУ ГОСТ 17444:2009 «Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот».

Стійкість до окиснення продуктів оцінювали за ГОСТ 981-75 «Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления», та за ГОСТ 5734-76 «Смазки пластичные. Метод определения стабильности против окисления».

Антикорозійну дію досліджуваних речовин визначали за ГОСТ 9.080-77 «Единая система защиты от коррозии и старения. Смазки пластичные. Ускоренный метод определения коррозионного воздействия на металлы».

Антикорозійні властивості мастильних матеріалів в динамічних умовах оцінювали методом визначення швидкості корозії підшипників кочення при швидкості обертання підшипників 500 хв<sup>-1</sup> протягом 3 годин по зміні поляризаційного опору на стенді "Дінакоротест". Швидкість корозії розраховували за формулою:

$$i_k = \frac{2K}{S} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E - \Delta I \cdot R_{ом}}$$

де  $I_k$  – швидкість корозії, А / см<sup>2</sup>; К – постійна перерахунку поляризаційного опору в значення швидкості корозії, В; S – площа

електрода,  $\text{cm}^2$ ;  $\Delta I$  – вимірюваний струм, А;  $\Delta E$  – поляризаційне напруга, В;  
 $R_{\text{ом}}$  – опір середовища, Ом.

Біорозкладування продуктів та мастильних матеріалів з ними визначали за ДСТУ 4247:2003 (SECL 33-A-93, NEQ) Нефтепродукты.

Метод определения биоразлагаемости

Інші фізико-хімічні та експлуатаційні властивості досліджуваних речовин (густина, кінематична в'язкість, температура спалаху та ін.) визначали за стандартними методиками.



### РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРИСАДОК ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ОЛІЙ.

#### 3.1.1. Епоксидування тригліцеридів кислот ріпакової олії .

З літературних джерел видно, що методики епоксидування олій відчутно різняться між собою за співвідношенням реагентів, температурою та часом синтезу. Під час роботи автор намагався використовувати методику яка забезпечує максимальні виходи продуктів при найменших витратах на процес.

Очищену олію (СО), мурашину кислоту та перекис водню брали у мольних співвідношеннях 1/5/2 відповідно. Отже масове співвідношення СО/НСООН/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> склало 880/230/68, безпосередньо для синтезу брали 114,782/30/8,87 г відповідно.

Синтез проводили за наступною загальною методикою:

В тригорлий реактор оснащений термометром, мішалкою та зворотнім холодильником, завантажували оливу, додавали кислоту і охолоджували реакційну суміш до 10±1 °С. Після досягнення необхідної температури з крапельної воронки додавали перекис водню повільно піднімаючи температуру. Приблизна швидкість додавання 1-2 краплі/хв. Час додавання складав 1 годину. Після додавання реакційну суміш витримували при температурі 45±1 °С ще 3 години.

По завершенню синтезу реакційну суміш охолодили до кімнатної температури та відділили на воронці НСООН. Для покращення подальшого розділення перед промивкою до реакційної суміші додавали 45мл гексану. Реакційну суміш промивали (Зрази по 150мл) 10%водним розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до лужного рН та відділяли на воронці.

Після нейтралізації промивали реакційну суміш водою 1,0л Н<sub>2</sub>О в три прийоми до рН=7 та відділяли на воронці. Промиту та відділену суміш залишили сушитись над CaCl<sub>2</sub> на 16 годин.

Від осушеної суміші відділяли твердий залишок фільтрацією, або фугуванням на 7000 об/хв та відганяли гексан.

Зразок віддавали на спектр.

У такий спосіб з означеної кількості реагентів вдалося одержати готовий продукт з майже кількісним виходом.

Підчас досліджень було виявлено низку практично важливих особливостей проведення синтезу.

Вплив зміни концентрації пероксиду водню та мурашиної кислоти в процесі одержання епоксидів олій проводили за температури 50°C, в продовж 3 годин. Із трьох компонентів системи кількість молів олії залишали сталою, а змінною був вміст кислоти, або перекису в реакційній суміші (Рис.3.1).

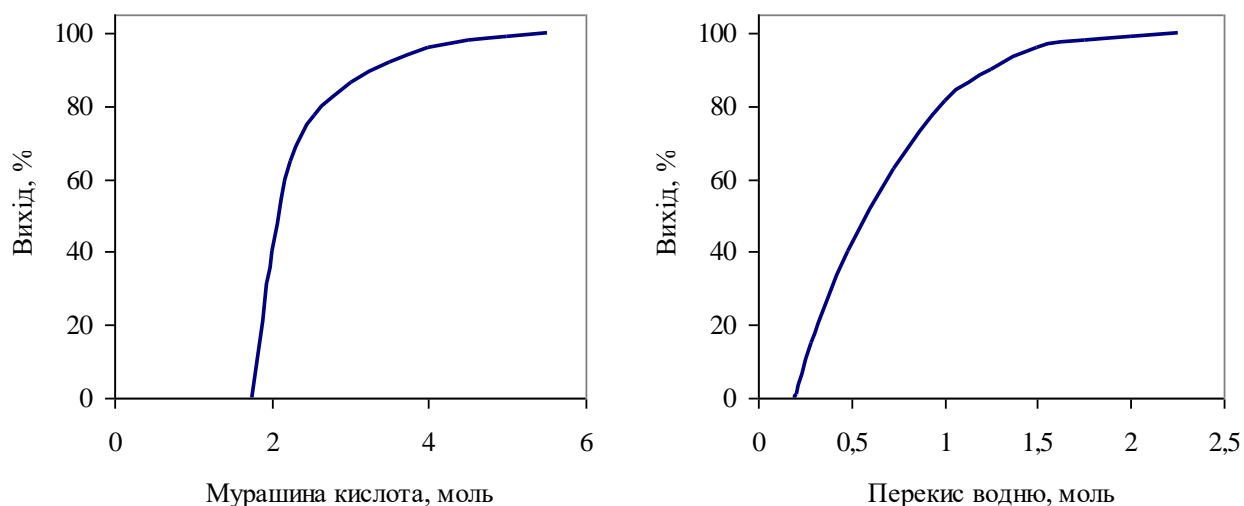


Рисунок 3.1. Залежність виходів епоксидів від вмісту реагентів на 1 моль олії.

Співвідношення реагентів має сенс зберігати незмінним, через те, що зменшення або збільшення кількості пероксиду водню, чи мурашиної кислоти не дає суттєвих покращень при необхідності продовжувати синтез для одержання задовільних виходів.

Оптимальну температуру синтезу виявляли ведучи синтези при сталому співвідношенні реагентів протягом 3 годин.

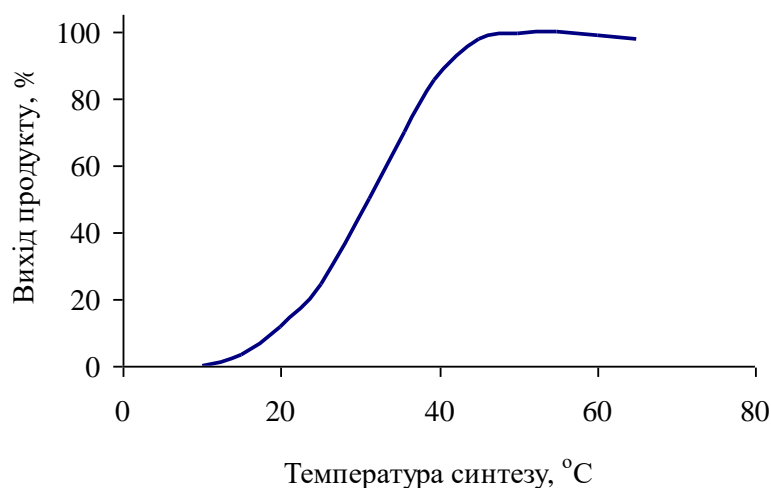


Рисунок 3.2. Залежність виходів епоксидованих олій від температурних режимів синтезу.

З результатів синтезу видно (Рис. 3.2), що температуру синтезу піднімати вище 50°C не варто, оскільки починається інтенсивний саморозігрів реакційної суміші і термоконтроль стає неможливим. При нижчій температурі зменшуються виходи продуктів. З тієї-ж причини додавати пероксид водню слід при низькій температурі, а вже потім підключати нагрів та вести основний процес. При цьому за температури 10°C і нижче реакція із дослідженими речовинами взагалі не йде.

Також при піднятті температури дещо знижуються виходи основного продукту через його гідроліз та ацилування епоксидних кілець в присутності кислоти та води.

Для виявлення оптимального часу проведення епоксидування нами проведено низку синтезів де тривалість була змінною величиною, співвідношення олія/ мурашина кислота/ перекис водню складало 1/5/2, а температура становила 45°C (Рис 3.3).

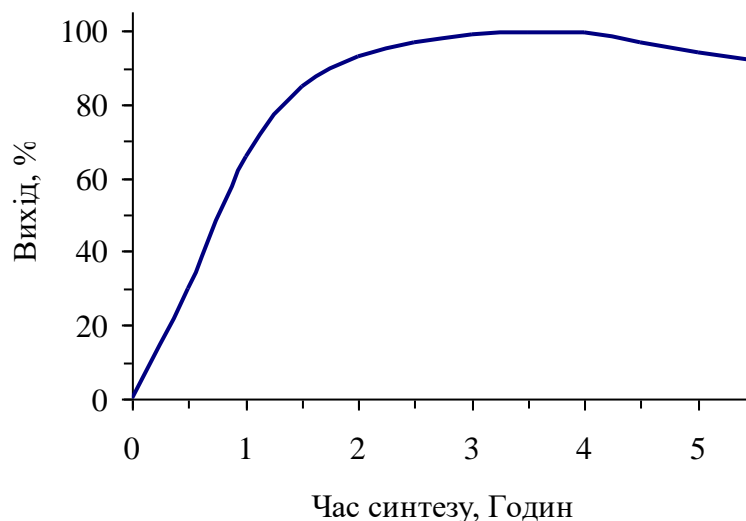


Рисунок 3.3. Залежність виходу основного продукту від часу синтезу.

Результати здебільшого співпали з літературними джерелами а оптимальним часом синтезу для дослідженого набору речовин і параметрів можна вважати 3-3,5 години. Тривалість синтезу можна продовжити до 4-х годин і більше, але при подальшому збільшенні цього параметру в умовах агресивного середовища починаються процеси гідролізу та розкриття епоксидних кілець, що призводить до втрати основного продукту.

Відділення надлишкової кислоти одразу після синтезу є важливою операцією, оскільки це дозволяє зменшити витрати при нейтралізації та дещо її спростити (зменшити спінювання в наслідок виділення  $\text{CO}_2$ ).

Під час виділення продукту до реакційної суміші має сенс додавати розчинник із розрахунку  $45 \text{ см}^3$  розчинника на 100г вихідної олії. Для розведення може бути використаний будь-який розчинник, що змішується з органічною фазою реакції та не змішується з водою (гексан,  $\text{CCl}_4$ , тощо). Без розведення розділення на ділильній воронці йде занадто повільно через високу в'язкість реакційного середовища. Подальша фільтрація (за умови використання цього прийому) майже не йде (5 мл/годину) через забивання фільтру. Варто відзначити, що в подальших операціях розчинник регенерують і є можливість його багаторазового використання.

Нейтралізацію та подальшу промивку водою реакційної суміші можна проводити в різну кількість етапів та різною кількістю розчину соди та води. Головним є дотримання умови зміни рН середовища.

Після промивки та осушіння для відділення твердої фази від розчину продукту, нами проведено фугування 7000 об/хв. протягом 15 хв. Фугування на 3000 об/хв та при 5000 об/хв не призводить до повного відділення осушника навіть при подовженні операції до 1 години.

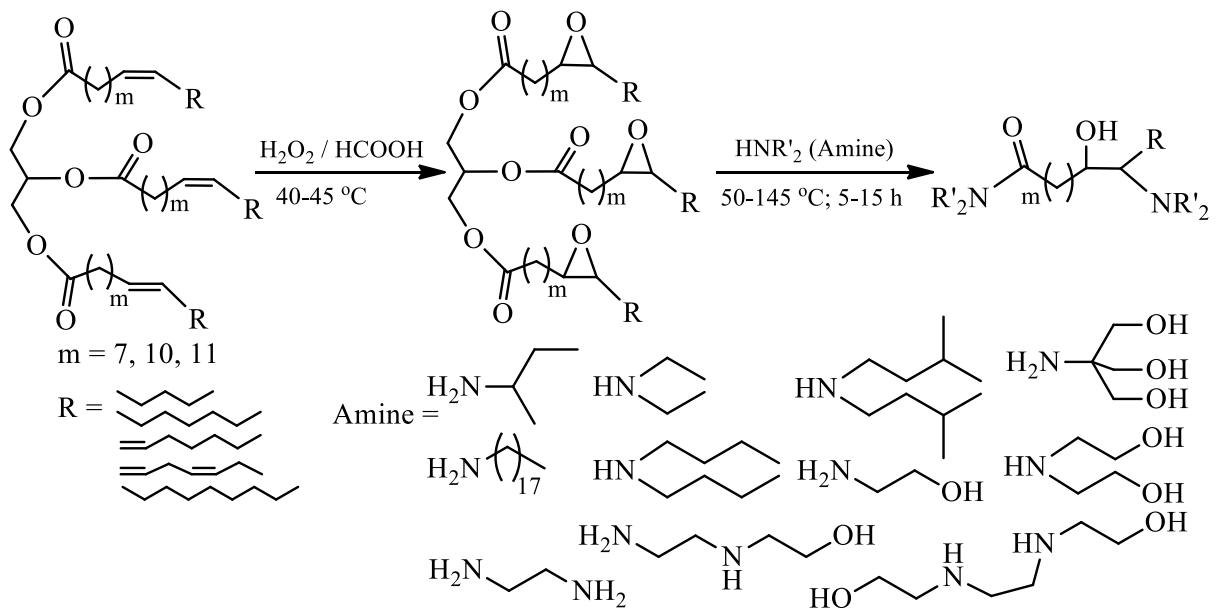
Після фугування від суміші під вакуумом водострумного насоса відганяли розчинник, виділяючи готовий продукт.

### 3.1.2. Амідкування тригліцеридів кислот соняшникової і ріпакової олій з одночасним приєднанням амінів по епоксидному кільцю та карбонільним групам.

Амідкування тригліцеридів ВЖК олій та амінування епоксидних груп в літературі як правило розглядають окремо. Маючи за мету удосконалення досліджуваних процесів та оптимізацію технології виробництва, ці дві реакції поєднали та проводили в одному реакційному об'ємі.

Схема 3.1

Одержання амідамінів вищих жирних кислот олій.



На одну молекулу ЕО припадає три естерні рупи. Кількість епоксидних груп залежить від кислотного складу вихідної олії, а саме від кількості подвійних зв'язків на одну молекулу. Наприклад для олії що використовували (таб. 2.1) співвідношення подвійних зв'язків одинарні (олеїнові)/ парні (лінолеві)/ трійні(ліноленові) приблизно дорівнює 1/ 2/ 1. В одній молекулі епоксидованого тригліцериду олії міститься в середньому  $2 \times 3 = 6$  епоксидних груп. Виходячи з цього загальне мольне співвідношення епоксидована олія/амін має бути 1/9. Беручи до уваги можливість регенерації аміну, останній варто брати в надлишку. Реальне мольне співвідношення епоксидована олія/амін складало 1/9,1.

За необхідності в синтезі використовували каталізатор КОН. Його кількість із розрахунку 1% мас. епоксидованої олії.

Синтез проводили за наступною загальною методикою:

В реактор оснащений термометром, мішалкою та зворотнім холодильником, завантажували епоксидовану олію (ЕО), амін та, за необхідності каталізатор. Досягали температури синтезу, та витримували 5~12годин (таблиця 3.1). Температура та час синтезу обумовлені структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями аміну.

У разі синтезу без каталізатора після проведення реакції зворотній холодильник міняли на прямий, та відганяли залишок вихідного аміну.

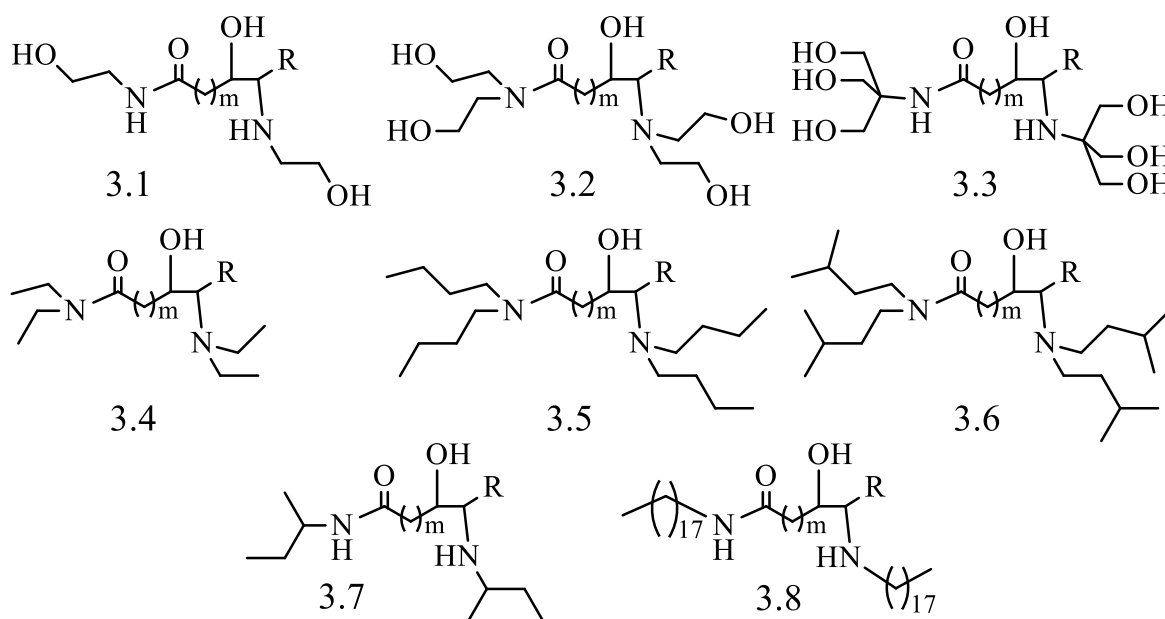
У разі синтезу з каталізатором, та/або коли вихідний амін твердий, після проведення амідування реакційну суміш заливали  $\text{CCl}_4$  та відмивали від каталізатора та надлишків аміну до  $\text{pH}=7$ . розчин сушили над  $\text{CaCl}_2$  та відганяли  $\text{CCl}_4$ . Співвідношення  $\text{ЕО}/\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  складало  $20\text{гр}(\approx 22\text{см}^3)/50\text{см}^3/3 \times 25\text{см}^3$ .

Через відмінність структури амінів, що використовували, хімічна будова одержаних амідамінів та методики їх синтезу різнились між собою. Умови одержання амідамінів залежали не лише від реакційної здатності вихідних речовин, а й від їх фізикохімічних властивостей (температури

кипіння, агрегатного стану, тощо). Крім того для усіх сполук нами виявлено оптимальну температуру та тривалість синтезів.

Схема 3.2.

Структурні формули одержаних амідамінів вищих жирних кислот олій.



Сполука 3.1. До 20 г епоксидованої олії додавали 5,695 г моноетаноламіну, суміш витримували за температури 60°C протягом 5 годин. Після проведення синтезу від реакційної маси під вакуумом водострумного насосу (30 мм рт.ст.) відганяли непрореагований амін та під глибоким вакуумом (4-10 ммрт.ст.) в атмосфері азоту відганяли гліцерин, що утворився.

Сполука 3.2. одержана аналогічно сполуці 1.1 з тією різницею, що амідуючим агентом був діетаноламін у кількості 9,803 г, температура синтезу становила 100°C, а час синтезу 7 годин.

Сполука 3.3. До 20г епоксидованої олії додавали 11,294 г Трис(гідроксиметил)амінометану та 0,2 г КОН, суміш витримували за температури 130°C протягом 7 годин. Після проведення синтезу розводили 50 см<sup>3</sup> та відмивали водою непрореагований амін та каталізатор до рН=7. Відмиту суміш сушили відстоюванням над CaCl<sub>2</sub> протягом 6 годин. Від

осушеної суміші фугуванням на 7000об/хв. протягом 30 хв. відділяли тверду фазу. Після того від розчину під вакуумом відганяли розчинник одержуючи готовий продукт. З водного розчину каталізатору екстракцією  $\text{CCl}_4$  регенерували непрореагований амін.

Також синтез можна вести без каталізатора, але виникає необхідність піднімати температуру синтезу до  $140^\circ\text{C}$  а час подовжувати до 8 годин. В такому разі регенерація непререагованого аміну спрощується до відгонки води під вакуумом.

Сполука 3.4. До 20 г епоксидованої олії додавали 6,819 г диетиламіну та 0,2 г КОН, суміш витримували за температури  $65^\circ\text{C}$  протягом 9 годин. Після проведення синтезу від реакційної маси під вакуумом водострумного насосу (30 мм рт.ст.) відганяли непрореагований амін. По завершенню відгону реакційну суміш розводили  $50\text{ см}^3$   $\text{CCl}_4$  та відмивали водою на ділільній воронці до  $\text{pH}=7$ . Відмиту суміш сушили відстоюванням над  $\text{CaCl}_2$  протягом 6 годин. Від осушеної суміші фугуванням на 7000об/хв. протягом 30 хв. відділяли тверду фазу. Після того від розчину під вакуумом відганяли розчинник одержуючи готовий продукт.

Сполука 3.5. одержана аналогічно сполуці 1.1 з тією різницею, що амідуючим агентом був дібутиламін у кількості 12,05 г , температура синтезу збільшена до  $135^\circ\text{C}$  а час синтезу до 12 годин.

У разі використання каталізатору методика аналогічна методиці одержання сполуки 1.4. при цьому температура синтезу становить  $110^\circ\text{C}$ , а час синтезу 8 годин.

Сполука 3.6. одержана аналогічно сполуці 1.1 з тією різницею, що амідуючим агентом був 3,3'-метил-дібутиламін у кількості 14,666 г , температура синтезу збільшена до  $150^\circ\text{C}$  а час синтезу до 14 годин, а для відгонки непрореагованого аміну використовували більш глибокий вакуум (4-6 мм рт.ст.).



У разі використання каталізатору методика аналогічна методиці одержання сполуки 1.4. при цьому температура синтезу становить 140°C, а час синтезу 12 годин.

Сполука 3.7 одержана аналогічно сполуці 1.4 з тією різницею, що амідуючим агентом був втор-бутіламін у кількості 6,819 г, температура синтезу становила 65°C, а час синтезу 6 годин.

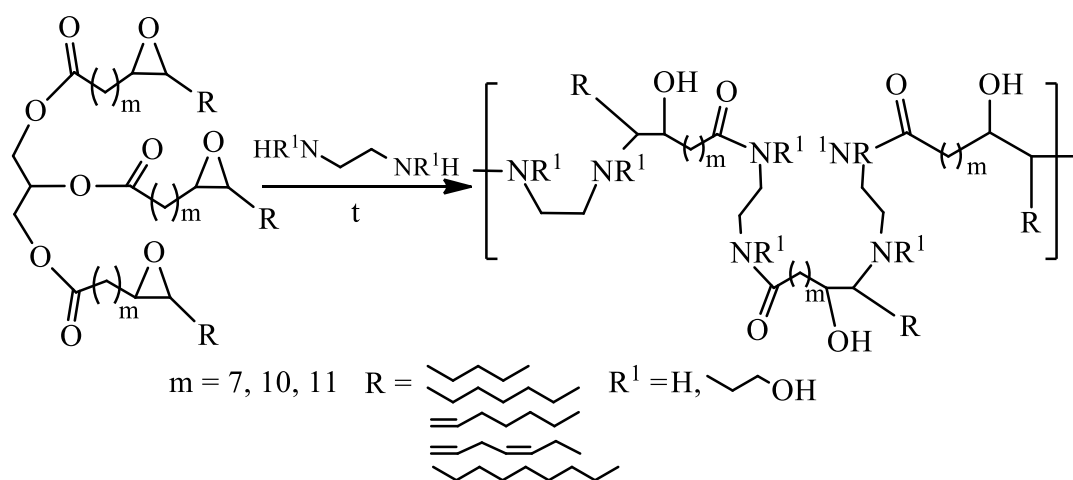
Сполука 3.8 одержана аналогічно сполуці 1.3 з тією різницею, що амідуючим агентом був октодециламін у кількості 25,129 г, температура синтезу становила до 160°C, а час синтезу 12 годин.

У разі використання каталізатору температура синтезу становить 140°C, а час синтезу 8 годин.

Під час досліджень виявилось, що при амідуванні похідними етилендіаміну, останні утворюють з епоксидованими оліями полімерні сполуки. При цьому процес полімеризації епоксидованих олій проходить одночасно з процесами амінування та амідування.

Схема 3.3.

Полімеризація епоксидованих олій з похідними етилендіаміну.



В результаті утворюються сполуки з високою в'язкістю та густиною, погано розчинні у воді та органічних розчинниках через великі розміри своїх молекул.

Оскільки через означені причини введення таких продуктів в мастильні матеріали технічно не можливе в подальшому довелося відмовитися від їх використання.

Умови проведення амідування епоксидованих олій та виходи основного продукту наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Умови проведення синтезів та виходи продуктів.

№	Амін що використовувався в синтезі	Ката-ліза-тор	Умови синтезу		Вихід, % мас.
			Темпера-тура, °С	Тривалі-сть, 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	Дібутиламін	-	135	12	99,6
	Дібутиламін	КОН	110	8	100
3.6	3,3'-метил-дібутиламін	-	150	14	98,9
	3,3'-метил-дібутиламін	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 / 9,1 / 0,1					

Описані в таблиці 3.1 умови є оптимальними оскільки при зниженні температури реакції з відповідними амінами не йдуть, а при зменшенні тривалості синтезу зменшуються виходи основного продукту.

При проведенні досліджень виявлено, що в середньому, збільшення довжини вуглеводневого ланцюгу амінів на один атом вуглецю потребує підвищення температури синтезу на 5-15°C разом зі збільшенням тривалості процесу на 0,5-1,5 годин для одержання високих виходів. Однак при підвищенні температури зростає вірогідність розкладання та осмолення вихідних речовин [102].

Введення каталізаторів, наприклад гідроксидів металів, дозволяє пом'якшити ці умови і знизити температуру на 20-30°C та зменшити час проведення реакції на 3-5 годин.

### **3.1.3. Доведення будови одержаних амінних похідних олії.**

Оскільки для синтезів брали аміни із подібною структурою хімічна будова(схема 3.2.) та ІЧ-спектри готових продуктів також мали деякі спільні риси (рисунок 3.4.).

На ІЧ-спектрах смуги біля 2920, 2855  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням груп  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ , а смуги біля 1460 та 720  $\text{cm}^{-1}$  деформаційним коливанням  $-\text{CH}_2-$ . Біля 1640  $\text{cm}^{-1}$  смуги валентних коливань  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  груп, 1555  $\text{cm}^{-1}$  та 1055  $\text{cm}^{-1}$  – деформаційним коливанням цих груп. Саме ці смуги підтверджують утворення амідів. Також проходження реакції з карбонільним фрагментом підтверджує зникнення смуг біля 1745 та 1160  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідали групам  $\text{C}=\text{O}$  естерів

Крім того ІЧ-спектрам одержаних продуктів притаманна наявність широкої пологої смуги в інтервалі 3364 - 3193  $\text{cm}^{-1}$  із максимумом в районі 3300  $\text{cm}^{-1}$  що відповідає  $\text{OH}$  групам які утворилися в наслідок розкриття епоксидного кільця. У разі наявності протону смуга має конічну форму. (рисунок 3.4.) [115].

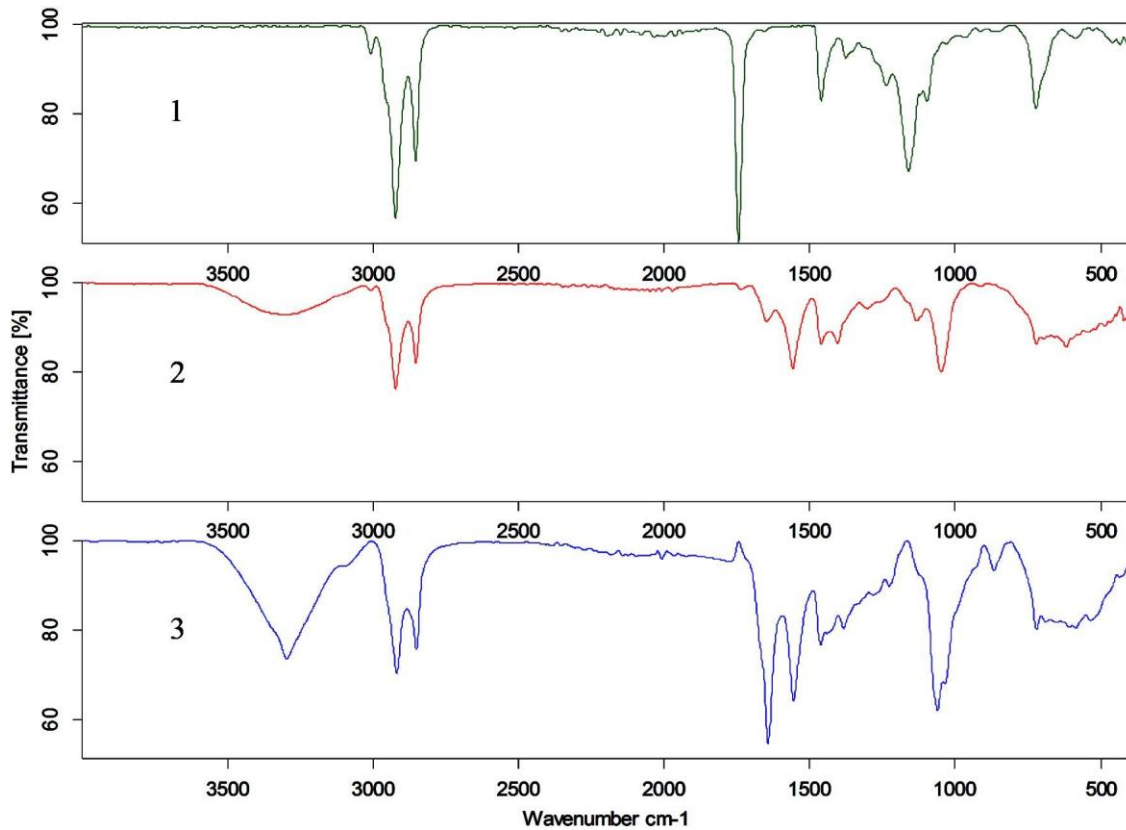


Рисунок 3.4. ІЧ-спектри епоксидованої олії (1) та одержаних на її основі похідної моноетаноламіну (2) та похідної 1-метил-пропіламіну (3).

Розкриття епоксидних кілець додатково підтверджують падіння вмісту епоксидних груп в готових продуктів у порівнянні з вихідним епоксидом (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2.

Доведення будови одержаних амідамінів

Сполука	Характеристика			
	ІЧ-спер	Вміст, %		
		Азоту		Епокси- дів
		теор.	факт.	
ЕО	2923, 2855, 1461, 722 (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1744, 1160 (O-C=O).	0,0	0,0	9,8358

## Закінчення таблиці 3.2

3.1	2920, 2856, 1459, 721, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1642, 1555, 1056 (N-C=O); 3293 (-OH).	7,4	7,1	0,0
3.2	2919, 2853, 1460, 719, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1640, 1557, 1053 (N-C=O); 3301 (- OH).	6,1	5,9	0,0
3.3	2922, 2856, 1461, 721, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1643, 1552, 1055 (N-C=O); 3300 (-OH).	5,7	5,5	0,0
3.4	2921, 2855, 1459, 718, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1638, 1553, 1057 (N-C=O); 3296 (-OH).	6,9	6,9	0,0
3.5	2918, 2855, 1461, 722, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1647, 1559, 1051 (N-C=O); 3299 (-OH).	5,5	5,3	0,0
3.6	2921, 2855, 1467, 721, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1639, 1556, 1052 (N-C=O); 3300 (-OH).	5,0	5,1	0,0
3.7	2919, 2854, 1463, 719, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1641, 1554, 1054 (N-C=O); 3302 (-OH).	6,9	6,7	0,0
3.8	2922, 2856, 1461, 720, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1644, 1558, 1057 (N-C=O); 3305 (-OH).	3,7	3,4	0,0

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. Тим не менше результати впевнено свідчать про введення амінної складової при розкритті епоксидних кілець. Розрахунок теоретичного вмісту азоту базувався на тому, що в середньому на кожен молекулу досліджених продуктів припадає три амінних замісника (один на карбоніл, два на розкриті епоксидні кільця). Відтак, у разі проходження реакцій лише з карбонільними групами, вміст азоту в продуктах був би в 2-3 рази менший за теоретичний та одержаний нами на практиці.

### **3.2. Фізико-хімічні та функціональні властивості синтезованих ПАР-присадок до мастильних матеріалів .**

Для синтезу описаних продуктів використовувалася одна й та сама олія, відтак властивості амідамінів залежали від структури їх амідної складової.

Одержані речовини мастило-подібні або тверді речовини від світло-жовтого до коричневого кольору. Розчинність у воді в них також різна. Так для представленого ряду лише речовини 1 та 7 розчинні у воді, тоді як речовини з більш важкими замісниками у воді не розчиняються.

Основним напрямком досліджень була розробка складових мастильних матеріалів на основі відновлюваної сировини. Напрацьовані речовини могли-б стати такими продуктами за умови позитивних результатів випробувань їх експлуатаційних властивостей. З літератури відомо, що заміщені аміни серед іншого використовують в ролі антиокиснювальних та антикорозійних присадок. Доказом наявності захисних функцій одержаних продуктів мало стати вивчення їх властивостей при введенні в базове мастило.

Мастило виготовляли за загальноприйнятою технологією одержання мастил, що містять у своєму складі літійові мила жирних кислот, і включає такі стадії:

- синтез літійових мил жирних кислот у середовищі базової оливи;
- зневоднення одержаної оливно-мильної суміші;
- термомеханічну обробку суміші та її охолодження;
- введення амідамінів;
- гомогенізацію готового мастила.

Одержані мастила досліджені за антикорозійними та антиокислювальними властивостями (табл. 3.3). Корозійну дію мастил на метали проводили за температури 100°C протягом 3 годин, а антиокислювальні випробування проводили за температури 120°C, протягом 10 годин. Такі умови вважаються жорсткими для більшості мастил, а для літійових мастил 120°C є верхньою температурною межею застосування мастила.

Таблиця 3.3.

## Антикорозійні та антиокислювальні властивості амідомінів

Мастило із введеним зразком №	Корозійна дія на сталь за ГОСТ 9.080	Корозійна дія на мідь за ГОСТ 9.080	Приріст кислотного числа, мг КОН/г за ГОСТ 5734
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			

Наведені результати дозволяють зробити низку важливих висновків щодо впливу різних функцій цих груп на захисні властивості одержаних амідамінів.

У випадку коли б наявність функціональних груп (наприклад гідроксилів) в замісниках була вирішальною, властивості присадок мали б зміщуватися в більшу чи меншу сторону відносно усіх продуктів де таких груп не має. Результати- ж досліджень такої закономірності не підтвердили.

Крім того, з приведених результатів видно, що всі досліджені речовини проявляють антикорозійні та антиокиснювальні властивості, однак із зростанням довжини вуглеводневих ланцюгів в амідних замісниках антиокислювальна дія спадає.

Виходячи з цього можна зробити висновок, що для представленого ряду продуктів головним є вплив стеричного фактору. А саме, збільшення екранування азоту із 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 протону при азоті, хоч і впливають на антиокислювальні властивості, але не змінюють їх принципово.

Для визначення впливу синтезованих ПАР на об'ємно-механічні та експлуатаційні властивості мастильних композицій проведено розширені випробування. В попередніх дослідженнях найкраще проявили себе похідні етаноламіну (серед алканоламінів) та діетиламіну (серед алкіламінів), тому виготовлені два літійові мастила з використанням цих амідамінів. Проведені їх випробування разом з товарним мастилом Літол-24, до складу якого входить антиокислювальна присадка Нафтам-2 (ГОСТ 39), за основними показниками закладеними ГОСТ 21150. Результати випробувань мастильних композицій наведено в таблиці 3.4.



Як можна бачити з результатів випробувань, при введенні в мастильні композиції амідамінів покращуються їх антиокислювальні та антикорозійні властивості, при цьому об'ємно-механічні властивості мастил залишаються незмінними.

Таблиця 3.4.

Вивчення експлуатаційних властивостей амідомінів вмастилах.

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

Це дає змогу стверджувати про перспективність використання синтезованих ПАР в якості функціональних присадок до мастильних матеріалів.

#### Висновки до третього розділу

1. Розроблено метод одержання амідоамінів вищих жирних кислот олій через поєднання реакцій амідуювання і транс амідуювання в один процес.
2. За розробленою методикою напрацьовано низку ПАР з використанням олії та різних амінів в якості сировини.
3. Досліджені антикорозійні та антиокислювальні властивості одержаних амідних похідних олій в складі мастильних матеріалів.
4. Встановлено, що синтезовані присадки можуть використовуватися в мастильних матеріалах як альтернатива продуктам нафтового походження.

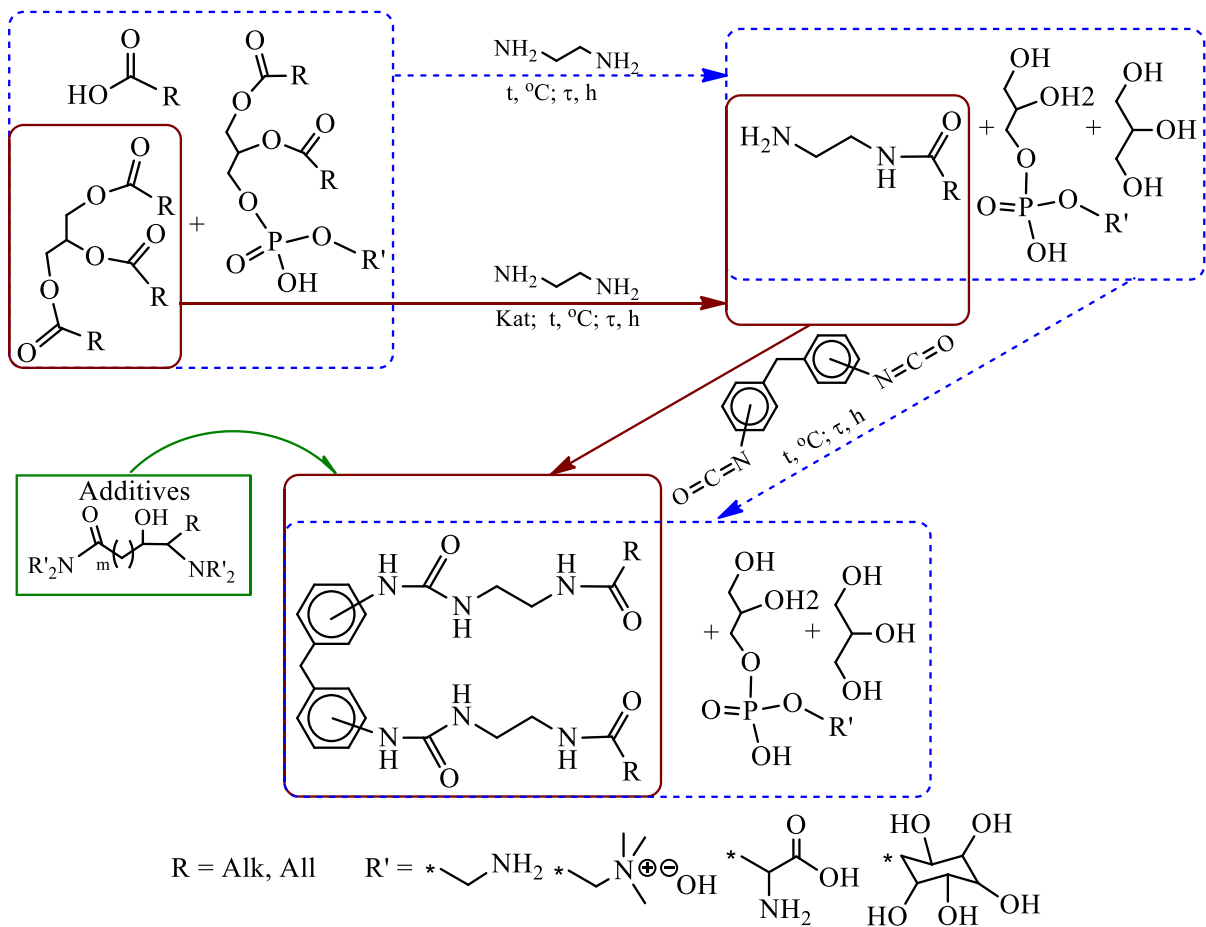
## РОЗДІЛ 4. СТВОРЕННЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ОЛЕОХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ.

Наступним кроком досліджень стало одержання сечовинних мастил з використанням продуктів олійного виробництва (олій та фосфатидного концентрату) шляхом амідуювання етилендіаміном та проведенням конденсації з поліізоціанатом.

Відмінність процесів полягала в неможливості використання каталізаторів для амідуювання фосфатидного концентрату, та введенні вищеописаних амідамінів в якості захисних присадок в сечовинні мастила на основі олії. Загальні рівняння одержання сечовинних мастил наведено на схемі. 4.1.

Схема 4.1

Одержання сечовинних мастил на рослинній основі



#### 4.1. Одержання сечовинних мастил на основі олій.

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

##### 4.1.1. Дослідження каталітичної дії трет-бутилату калію в реакціях амідуювання олій.

Для всебічного вивчення каталітичної дії трет-бутилату калію (тут і надалі tBuOK) досліджували вплив на процес амідуювання олій таких чинників як: кількість каталізатору в реакційному середовищі, температура та тривалість проведення синтезів.

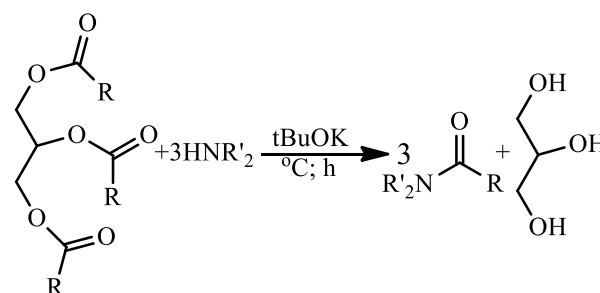
Амідуювання проводили за загальною методикою: в реактор завантажували розрахункову кількість олії та аміну, піднімали температуру до заданої та додавали каталізатор. Мольне співвідношення олія/ амін в усіх випадках складала 1 / 3,1. Момент додавання каталізатору вважали початком реакції. Після додавання каталізатору реакційну суміш перемішували при заданій температурі необхідну кількість часу.

Схема 4.2

Загальне рівняння реакції амідуювання

тригліцеридів олій

Після завершення процесу від реакційної суміші під вакуумом відганяли надлишковий амін. Після відділення аміну реакційну суміш відмивали від каталізатора та



гліцерину, що утворився, трет-бутиловим спиртом. Одержані продукти сушили під вакуумом. В реакції амідуювання проходить заміна карбонільної групи естеру на карбонільну групу амиду. Така зміна чітко просліджується в ІЧ-спектрах готових продуктів за зникненням смуги -C=O карбонілу біля

1740 та 1160  $\text{cm}^{-1}$  з одночасною появою смуг біля 1640 та 1550  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають карбонілам утворених амідів. Це дозволило контролювати проходження реакції відбираючи проби реакційної суміші і аналізуючи їх [115].

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 [116].

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 автори 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 ді- 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  $^{\circ}\text{C}$  [60]. Однак, згодом виявилось, що в наслідок високої каталітичної активності  $t\text{BuOK}$  за таких температур синтез проходить занадто швидко. Це унеможливило виявлення основних умов проведення реакцій і дослідження довелося вести при значно нижчих температурах. Вплив вмісту каталізатору на виходи готових продуктів визначали провівши низку синтезів за температури 60  $^{\circ}\text{C}$ , тривалості 6 годин та змінним вмістом каталізатора від 0 до 100 мольних відсотків із розрахунку на олію (рис. 4.1).

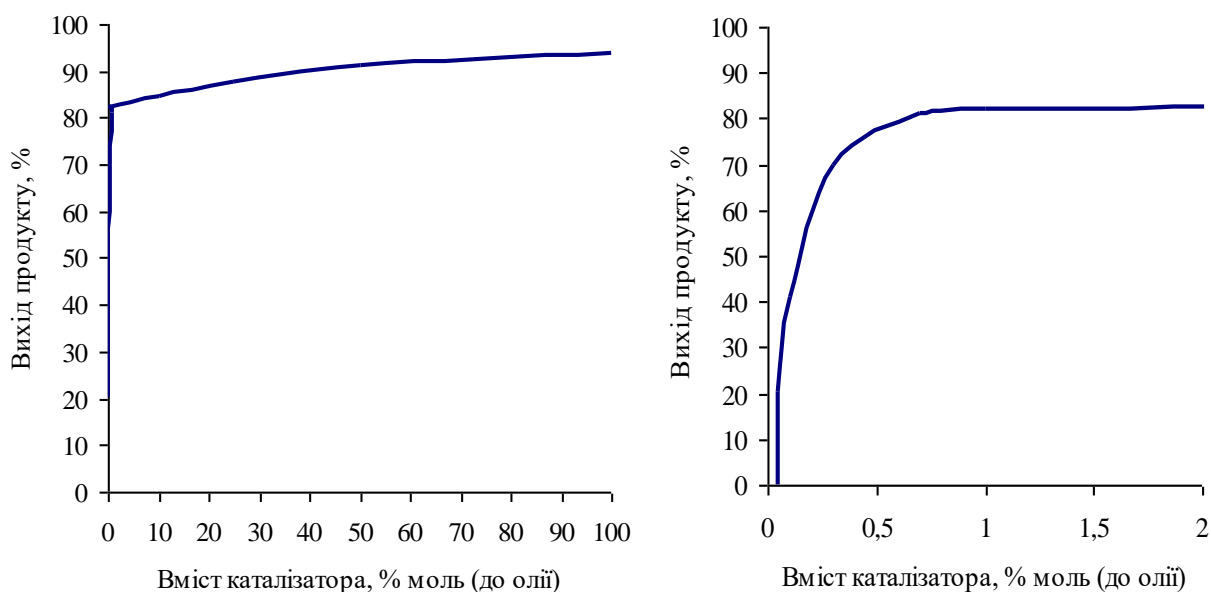


Рисунок 4.1 – Залежність виходу реакції амідування олії від кількості tBuOK за 60 °C протягом 6 г, за мольного співвідношення олія/амін = 1/3,1.

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 і, на нашу думку, не є доцільним. Користуючись одержаними результатами концентрація каталізатору 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 амідування. Оскільки температурні режими цього процесу залежать також від структури аміну, для досліджень використовували діетаноламін (ДЕА), етилендіамін (ЕДА) та дібутиламін (ДБА). Синтези проводили протягом 6 годин (рис. 4.2).

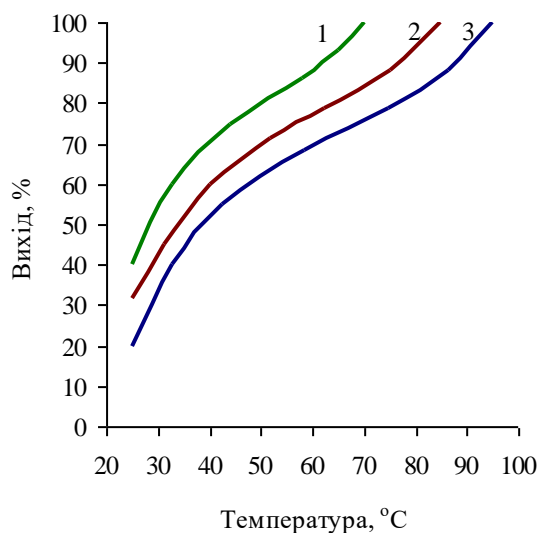


Рисунок 4.2 – Залежність виходів амідів ріпакової олії від температури з різними амінами в присутності tBuOK протягом 6 годин, за мольного співвідношення олія/амін/каталізатор = 1 / 3,1 / 0,01: 1 – ДЕА, 2 – ЕДА, 3 – ДБА

З результатів досліджень видно, що при використанні tBuOK амідування проходить вже за кімнатної температури. Однак, за 6 годин синтезу вихід продуктів не сягає вище 40 %, а у випадку синтезу з дібутиламіном – 20 % через найнижчу реакційну здатність в представленому ряду. Оптимальний інтервал температур застосування tBuOK для реакцій з представленим рядом амінів склав 60-95 °C. Варто зазначити, що згідно з літературними даними реакції в присутності лугів, або без каталізаторів в заданих інтервалах температур не проходять або йдуть із занадто низькими виходами [58-61].

Провівши описані дослідження ми зосередили увагу на виявлені динаміки амідування олій в часі. Синтези проводили за кімнатної температури (рис. 4.3, криві 1-3а) та за 60 °C (рис. 4.3, криві 1-3б)

Одержані данні свідчать, що трет-бутилат калію каталізує реакцію амідування навіть за кімнатної температури, однак, час синтезу для такої температури зростає до десятків годин що, в свою чергу, 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 амідування.

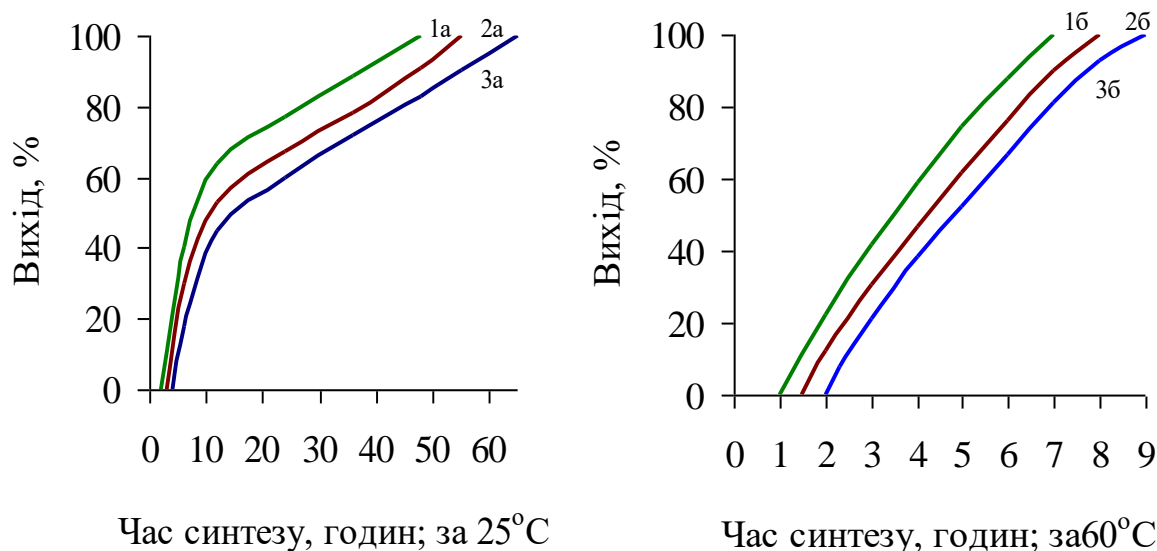


Рисунок 4.3 – Залежність виходів амідів ріпакової олії від часу синтезу з різними амінами в присутності tBuOK. Співвідношення олія/амін/каталізатор = 1 / 3,1 / 0,01 за температури 25 °С: 1а – ДЕА, 2а – ЕДА, 3а – ДБА; за температури 60 °С: 1б – ДЕА, 2б – ЕДА, 3б – ДБА

Крім того, через більш розширений хімічний склад, використання фосфатидного концентрату в якості сировини відкривало широкі перспективи з боку покращення властивостей готових мастильних матеріалів.

Амідовані етилендіаміном продукти використано для одержання полісечовинних мастил шляхом проведення конденсації з поліізоціанатом.

#### 4.1.2 Одержання сечовинних мастил на основі амідованих олій.

Сечовинні мастила на основі олій одержували в дві стадії (схема 4.3).

Синтез амінних напівпродуктів проводили за методикою амідкування ріпакової олії етилендіаміном (ЕДА) [117].

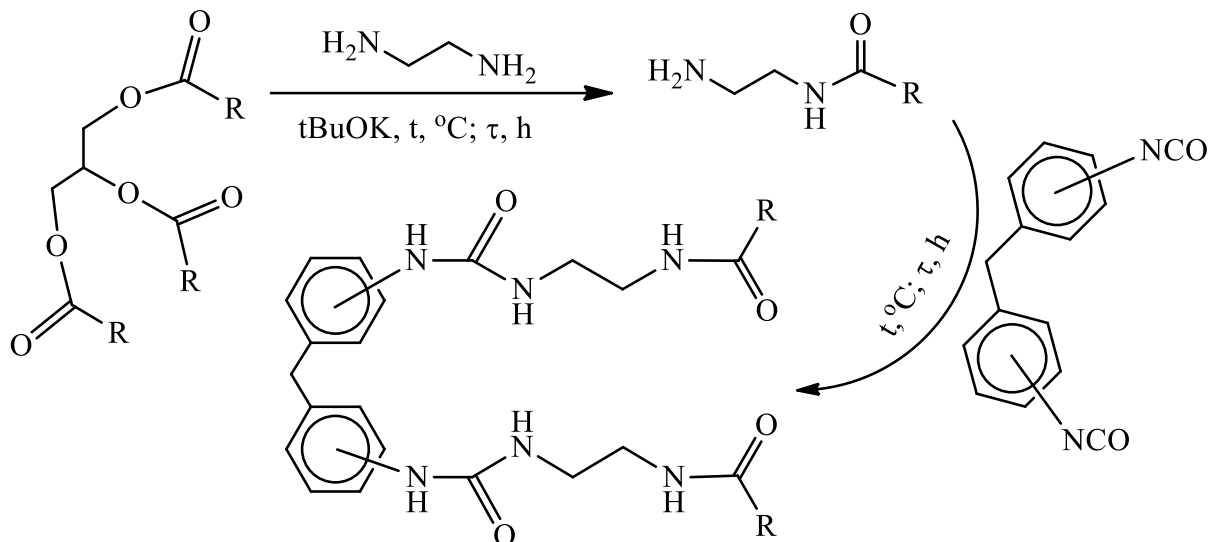
За фізичним станом моноаміноаміди жирних кислот (МАЗК) – мастилоподібні речовини світло-коричневого кольору, добре розчинні в



спиртах, частково – у воді і п-ксилолі, не розчиняються в гексані та ізооктані.

Схема 4.3

Одержання загусника сечовинних мастил на основі олій



Сечовинне мастило (СМО) одержували з використанням поліізоціанату (ПІЦ). Це в'язка рідина коричневого кольору з характерним запахом із вмістом NCO груп – 32 % .

Для одержання мастила готували окремі розчини ПІЦ і МАЖК у мольному співвідношенні 1:2,5 у нафтовій оліві 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 покращення трибологічних властивостей у продукт вводили присадку Етерол-10S (ТУ У 20.5-03563790-015:2016) у кількості 1,5 % мас. Захисні властивості покращували за рахунок введення описаних вище амідоамінів.

На рис. 4.4 представлені ІЧ-спектри СМО та його окремих компонентів.

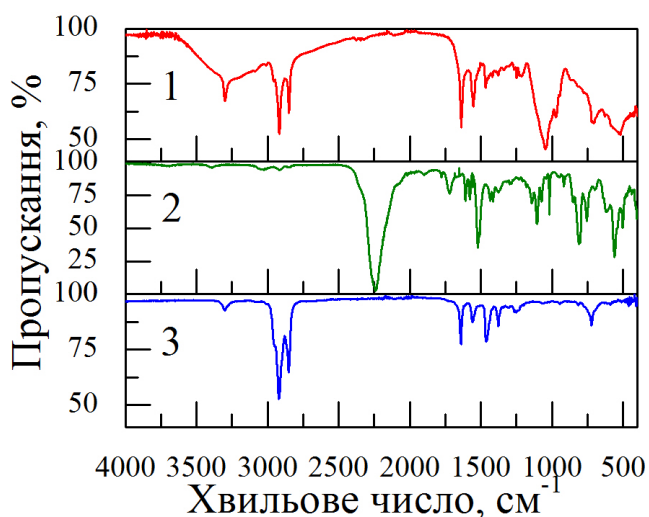


Рисунок 4.4. Інфрачервоні спектри мастила та вихідних речовин його одержання:

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

Ізоціанатним групам  $N=C=O$  ПЦЦ відповідають асиметричні валентні коливання в області  $2280\text{--}2230\text{ см}^{-1}$ . Як зазначалося вище, для МАЖК характерні валентні коливання  $NH$ -групи за  $3295\text{ см}^{-1}$ ,  $C=O$ -груп амідів за  $1640\text{ см}^{-1}$  і деформаційних коливань  $N-H$ -зв'язків за  $1550\text{ см}^{-1}$ . На спектрі СМО ця смуга відсутня зовсім, що свідчить про взаємодію ізоціанату з МАЖК та утворення сечовинного загусника [115].

#### 4.1.3. Застосування амідамінів олії в мастильних матеріалах на основі олій.

Для перевірки захисних властивостей амідамінів їх вводили в одержані сечовинні мастила в кількості  $0,5\text{--}3,0\%$  мас. перед стадією гомогенізації.

Антиокисні властивості зразків мастил аналізували відповідно до ГОСТ 5734-76 за зміною кислотного числа після термічної обробки за температури  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 10 год на мідній пластині. Оскільки в процесі окиснення мастил утворюються речовини кислотного типу, за їх кількістю можна оцінити захисні властивості антиокисних присадок. Очевидно, що кращими вважаються зразки, в яких приріст кислотного числа після випробувань менший.

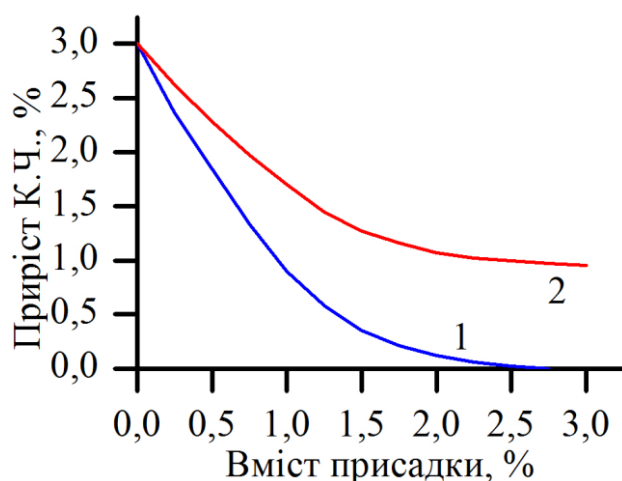


Рисунок 4.5 Антиокисні властивості зразків мастил із використанням похідних: 1 – моноетаноламіну, 2 – 1-метилпропіламіну

Як видно з результатів досліджень (рис. 4.5), найбільша антиокисна активність присадок спостерігається в інтервалі концентрацій 1,25–2,0 %. Введення присадок у більших кількостях майже не змінює антиокисні властивості готового мастила.

Антикорозійні властивості досліджених мастил вивчали згідно з ГОСТ 9.080-77 на сталевих і мідних пластинах. Через особливості структури загусника сечовинні мастила самі по собі проявляють деяку антикорозійну активність. Тому досліджені зразки мали задовільні показники супротиву корозії навіть за вмістом присадок 0,75 % мас. і в усьому дослідженому інтервалі концентрацій.

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 [118].

На кривій термогравіметричного аналізу (ТГ) синтезованого мастила початкова горизонтальна ділянка до 200 °С свідчить про його високу стійкість до термодеструкції (рис. 4.6). Лише по досягненні 300 °С спостерігається вертикальний уступ на кривій, що вказує на інтенсивний хімічний розпад дисперсійного середовища мастила. На кривій диференціального термічного аналізу (ДТА) спостерігаються два екзотермічних ефекти в температурному інтервалі 350–550 °С, які

характеризують інтенсивну термоокисну деструкцію дисперсійного середовища та сечовинного загусника.

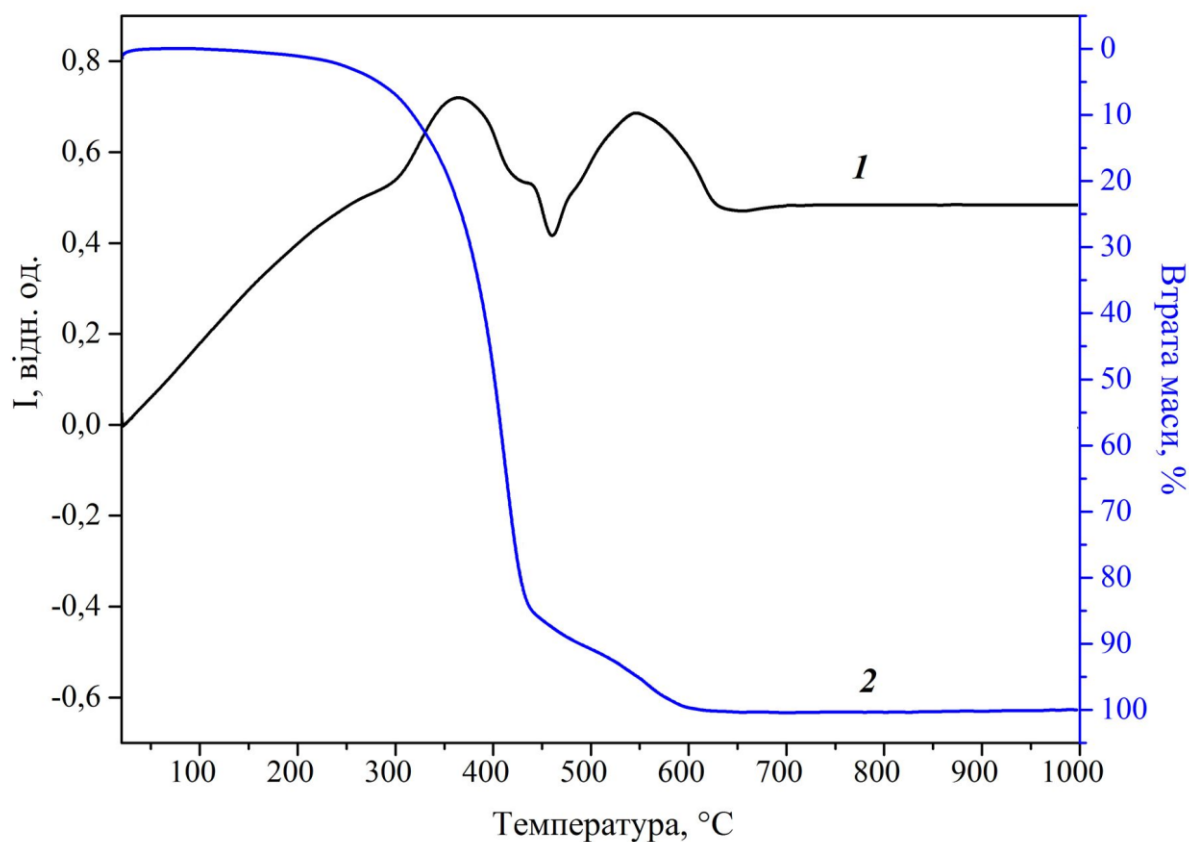


Рисунок 4.6. Дериватограма сечовинного мастила: 1 – диференціальний термічний аналіз, 2 – термогравіметричний аналіз

Отримані за цією методикою результати дають можливість визначити верхню температурну межу застосування СМ, виготовлених на базовій нафтовій оліві, в інтервалі температур 150–200 °С. Зі зміною дисперсійного середовища верхня температурна межа може зміщуватися в ту чи іншу сторону.

Крива ТГ на рис. 6 свідчить про 100 %-ну втрату маси мастилом при нагріванні до 600 °С. На відміну від мильних мастил, СМ не утворює золи. Це вигідно вирізняє його при експлуатації в умовах високих температур, оскільки на поверхнях тертя виключається утворення нагару та відкладення шламів, а значить, збільшується строк їх експлуатації.

У таблиці 4.1 наведено результати порівняльних досліджень властивостей одержаних на основі олій сечовинних мастил із використанням антиокисних 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 інгібітора окиснення.

Таблиця. 4.1

Порівняльні властивості розробленого сечовинного мастила і товарного мастила Маспол

Показник	Метод випробовування	Значення показників для мастил		
		Маспол	СМО-1	СМО-2
Пенетрація за 25 °С, мм·10 <sup>-1</sup> , з перемішуванням: – P <sub>1</sub> (60 подв. тактів) – P <sub>2</sub> (100000 подв. тактів) – ΔP (P <sub>2</sub> -P <sub>1</sub> )	ASTM D 217	270 342 72	272 310 38	264 305 38
Температура крапання, °С	ISO 2176	228	245	240
Колоїдна стабільність, %	ГОСТ 7142	9,0	8,1	8,5
Приріст кислотного числа (120 °С, 6 год), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,22	0,14	0,16
Корзійна дія: – на мідь – на сталь	ГОСТ 9.080	Витр. Витр.	Витр. Витр.	Витр. Витр.

Закінчення таблиці 4.1

Трибологічні характеристики на чотирикульковій машині, Н	ГОСТ 9490			
Навантаження:				
– $P_k$ (критичне)		921	980	1039
– $P_z$ (зварювання)		1568	2450	2607
Біорозщеплюваність, %	SECL33-A-93	29,8	36,7	36,4

Завдяки інгібуючій дії загусника та присадки на основі амідамінів олій СМО за приростом кислотного числа за високих температур переважає антиокисні властивості мастила Маспол, що містить у своєму складі промисловий інгібітор окиснення. Водночас уведення до складу СМО сульфанив Етерол-10S (ТУ У 20.5-03563790-015:2016) рослинного походження дало змогу підвищити протизношувальні властивості, позбавитися неприємного запаху, притаманного більшості сульфурвмісних присадок, і надати йому високих трибологічних властивостей в жорстких умовах експлуатації.

Як показують результати досліджень механічної стабільності СМО за зміною показника пенетрації після тривалого механічного руйнування, застосування у складі загусника продукту взаємодії ППЦ із МАЖК приводить до покращення механічної стабільності ( $\Delta P$ ) розробленого мастила порівняно з мастилом Маспол виявилася значно меншою. 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 як високотемпературне антифрикційне мастило в умовах високих навантажень та в широкому температурному діапазоні.

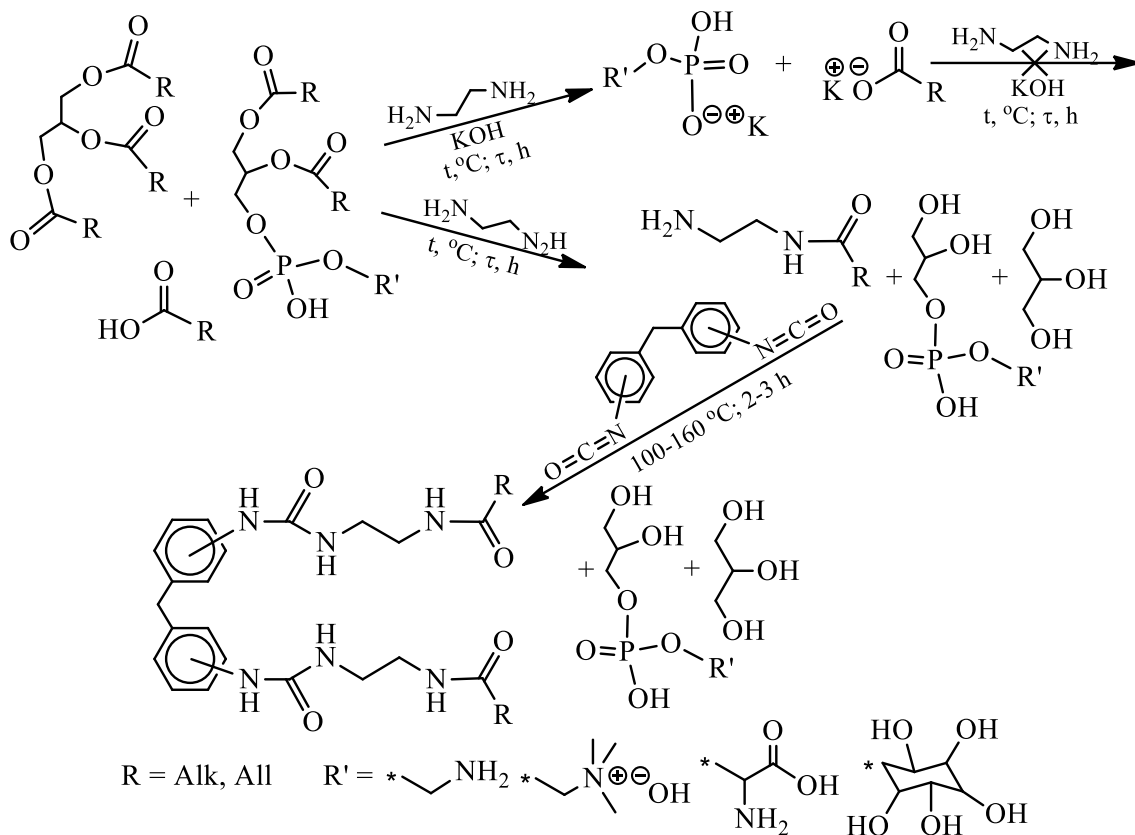
#### 4.2. Одержання сечовинних мастил на основі фосфатидного концентрату.

В процесі одержання та очистки олій окрім цільових продуктів утворюється побічна речовина – фосфатидний концентрат. Через відчутну кількість доцільно використовувати його в якості сировини для одержання мастильних матеріалів.

Для одержання сечовинних мастил необхідно було одержати амідований фосфатидний концентрат (АФК) з подальшою конденсацією з поліізаціанатом (схема 4.4).

Схема 4.4

Одержання сечовинних мастилна основі фосфатидного концентрату.



В процесі роботи виявилось, що лужні каталізатори при використанні самі реагують з фосфоліпідною частиною ФК, проходить процес омилення і амідуювання в подальшому не йде.

Таким чином амідуювання ФК довелося проводити без каталізаторів за рахунок утримання відносно високих температур та часу синтезу.

#### **4.2.1 Амідуювання фосфатидного концентрату олій з метою одержання мастильних матеріалів.**

Методика амідуювання фосфатидного концентрату описана раніше [117].

Аміноаміди одержували наступним чином: в реактор завантажували розрахункову кількість фосфатидного концентрату та етилендіаміну, піднімали температуру до 120 °С та витримували при перемішуванні протягом 4 годин. Мольне співвідношення олія/ амін складала 1 / 3,1. По завершенню процесу від реакційної суміші під вакуумом відганяли надлишковий амін.

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 [116].

Метою проведення реакції з етилендіаміном було одержання моно-заміщених амідів фосфатидного концентрату (тут і надалі - АФК) які б містили вільні аміногрупи для подальших синтезів.

Оскільки реакція амідуювання проходить не миттєво, в дослідженнях також вивчався вплив часу проведення синтезу на виходи цільових продуктів для різних температурних режимів.

З результатів синтезів видно, що підняття температури вище 120°С стимулювало проходження реакцій тригліцеридів ВЖК ФК із вже



утвореними амідами, що спричиняло падіння виходів цільового продукту (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2

Умови амідування фосфатидного концентрату етилендіаміном

Час, годин	Вихід продукту, %мас. за температури проведення синтезу					
	60 °С	100 °С	110 °С	120 °С	130 °С	150 °С
1	32,9	65,2	63,7	78,4	70,5	88,7
2	44,7	73,9	76,1	86,3	86,2	93,9
3	51,4	84,7	84,5	99,5	100	95,2
4	56,0	95,4	96,1	100	95,8	87,3

Крім того надмірний нагрів реакційної суміщі викликав проходження побічних реакцій окиснення вихідних речовин, що також зменшувало виходи цільових продуктів.

#### 4.2.2 Одержання сечовинних мастил на основі амідованого фосфатидного концентрату олій.

Амідований етилендіаміном фосфатидний концентрат (АФК) використано для одержання сечовинних мастил шляхом проведення конденсації з поліізоціанатом. Як дисперсійне середовище використали базову оливу з в'язкістю за 100 °С 21,4 мм<sup>2</sup>/с. Мاستило у загальному випадку одержували за наступною методикою: готували окремі розчини ПЩ 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. За цією температури відбувалося утворення сечовинного загусника взаємодією ПЩ з АФК, ця реакція є екзотермічна та проходить з високою швидкістю без утворення побічних продуктів. А гліцеролфосфати в мастильних композиціях виступали в ролі присадок, які покращують трибологічні характеристики. Далі цю суміш нагрівали та проводили термооброблення

за 150 °С впродовж 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 (СМФ) вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії (рис.4.7.).

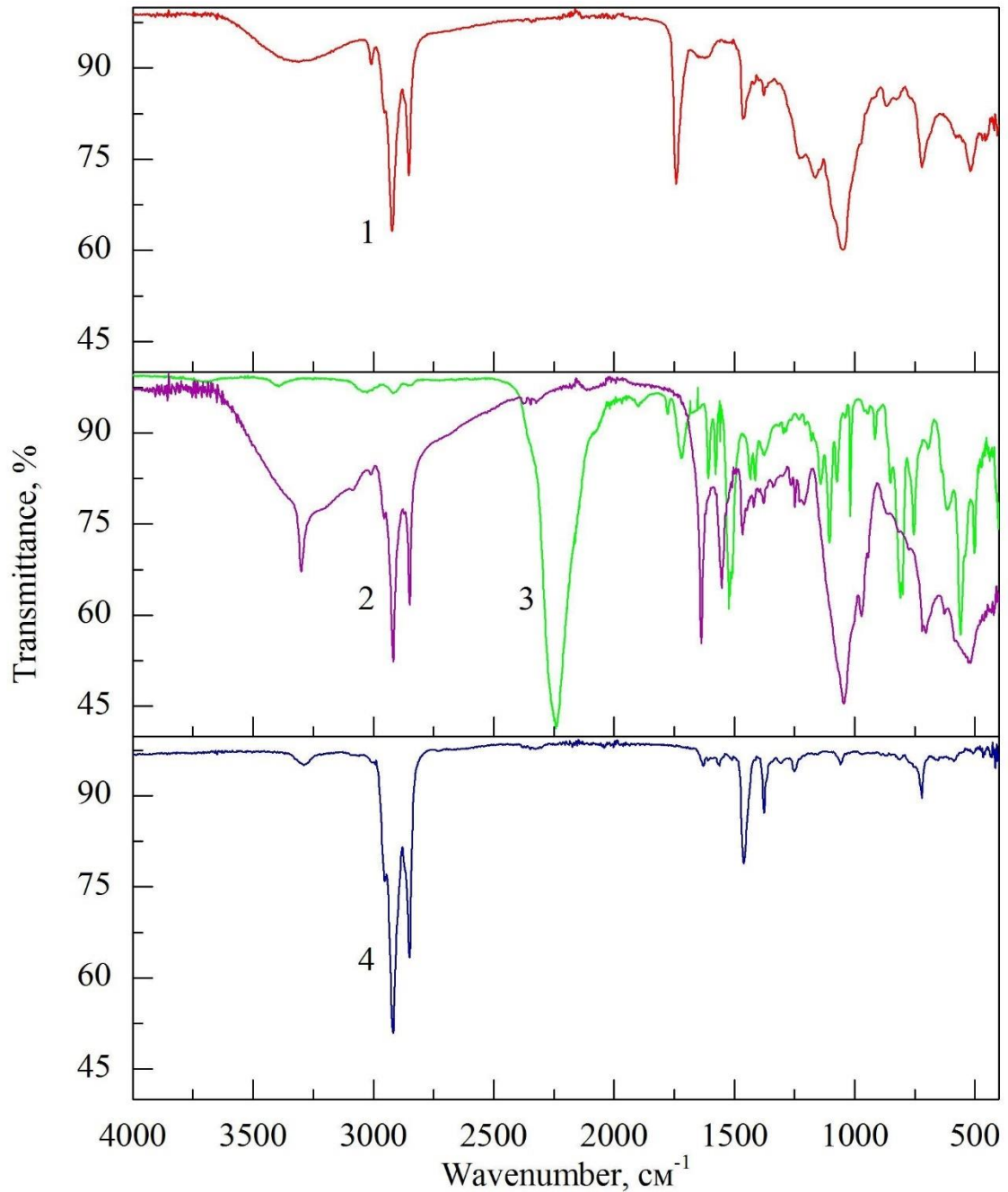


Рисунок 4.7. ІЧ-спектри: 1 – вихідного фосфатидного концентрату, 2 – амідованого фосфатидного концентрату, 3 – поліізоціанату, 4 – готового сечовинного мастила

В ФК спостерігається дуже широка інтенсивна смуга в області 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$ , яка зумовлена валентними коливаннями гідроксильних груп (ОН). При 3600–3500  $\text{cm}^{-1}$  коливання ОН, пов'язані внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. При 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  коливання ОН, включені в міжмолекулярні водневі зв'язки. При 3400–3200  $\text{cm}^{-1}$  характерні коливання ОН, зв'язаних водневим зв'язком ОН О=C. При 2917 і 2849  $\text{cm}^{-1}$  – валентні коливання СН зв'язку в  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - і СН-групах, при 1745 і 1160  $\text{cm}^{-1}$  – валентні коливання карбонильної групи С=О естерів, крім того при 1050  $\text{cm}^{-1}$  – валентні коливання Р-О групи РООН. В амідованих ФК з'являється смуга при 3300  $\text{cm}^{-1}$  валентних коливань NH групи, крім того смуги 1745 і 1160  $\text{cm}^{-1}$ , С=О груп естерів ФК зникають підчас амідування з появою відповідних 1640  $\text{cm}^{-1}$  – валентних та 1555  $\text{cm}^{-1}$  і 1055  $\text{cm}^{-1}$  – деформаційних коливань С=О груп утворених амідів [115].

На спектрі ПЩ присутня інтенсивна смуга асиметричних валентних коливань в області 2280–2230  $\text{cm}^{-1}$  характерна групам -N=C=O. В готових СМФ ця смуга відсутня зовсім і пропадає смуга при 3300  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає NH групі, що свідчить про повну взаємодію ПЩ з АФК, які одержані за різних методик, з утворенням сечовинної дисперсної фази.

Таким чином, по-перше, не відбувається перевитрата реагентів. А по-друге, ПЩ, як і аміни жирних кислот, за Globally Harmonized System (GHS) відносяться до речовин небезпечних для здоров'я людини, тому не витримавши співвідношення до їх повного витрачання, можна одержати токсичне мастило. Хоча продукт повної взаємодії цих компонентів – сечовина безпечна, відповідно, і мастила на цьому органічному загуснику теж.

Завдяки застосуванню сирого МДІ, одержуємо органічний загусник, молекули якого містять більшу кількість сечовинних сполук порівняно з класичною дисечовиною. Більша кількість сечовинних сполук, на думку

деяких дослідників [119], позитивно впливає на змащувальні властивості СМФ і експлуатаційні характеристики композиції в цілому.

Стійкість одержаних зразків в умовах високих температур дослідили за допомогою дериватографічного аналізу (рис.4.8). Як і у випадку з мастилами на олійній основі продукти одержані на основі фосфатидного концентрату показали повну відсутність зольних залишків при нагріванні та високу стійкість.

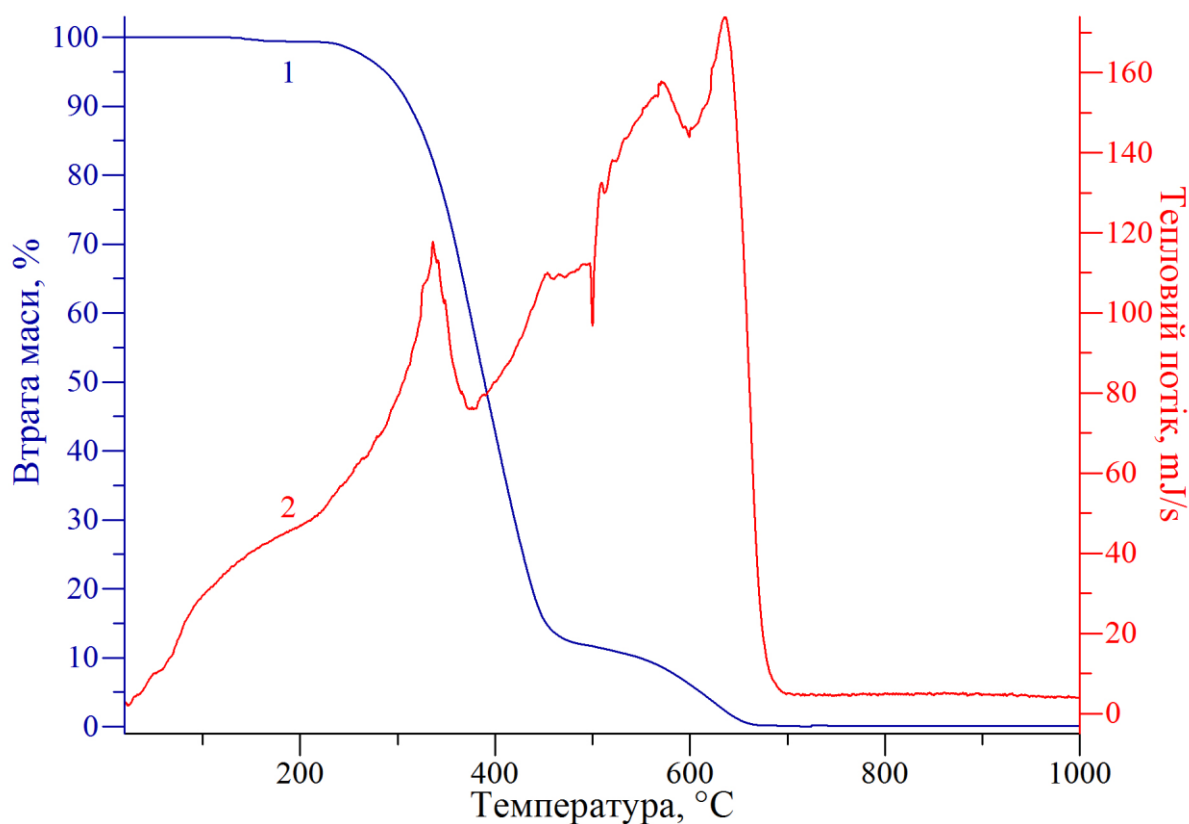


Рисунок 4.8 Дериватограма зразка мастила СМФ: 1 – крива термогравіметрії; 2 – диференціального термічного аналізу

Як видно з кривої термогравіметрії (рис. 4.8, крива 1) синтезованого мастила СМФ, до 180–200 °C воно залишається термічно стійким, втрати маси практично відсутні. Лише за досягнення 250–300 °C починається інтенсивна втрата маси, очевидно, з хімічним розкладом в інтервалі 350–450 °C як самого сечовинного загусника, так і дисперсійного середовища

мастила з повним розкладом його за 650 °С. Зразок мастила СМФ з гліцеролфосфатидами не утворює золи. В той же час мастила на мильних загусниках утворюють осади, які залишаються сталими в інтервалі температур 650–1000 °С.

На кривій диференціального термічного аналізу (рис. 4.8, крива 2) починаючи з температури 350 °С спостерігається низька екзотермічних ефектів, які характеризують термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища, дисперсної фази мастила. За досягнення температури 650 °С зникають будь-які енергетичні ефекти через повний термічний розклад зразка.

Таким чином, верхня температурна межа використання розроблених мастил, за результатами дериватографічних досліджень та розрахунково за температури крапання, знаходиться на рівні 180–200 °С.

Також проведено порівняння властивостей (табл. 4.3) синтезованого сечовинного мастила (СМФ) з товарним мастилом Маспол виробництва ВАТ «АЗМОЛ». Це мастило призначене для вузлів тертя технологічного обладнання та працює в межах температур від -20 до 150 °С. Воно являє собою нафтову оливу загущену сечовиною та містить багатофункціональні присадки.

Промислове мастило за консистенцією відповідає 2 класу NLGI (National Lubricating Grease Institute), тому для об'єктивного порівняння властивостей зразки синтезованих мастильних композицій виготовлені відповідного класу. В основу системи NLGI класифікації мастил покладена їх консистенція, яка визначається за величиною «робочої» пенетрації (з перемішуванням 60 подвійних тактів). 2 клас NLGI найбільш розповсюджений серед мастил, що промислово виготовляються, та значення їх робочої пенетрації знаходиться в межах від 275 до 295 мм·10<sup>-1</sup>.

Відомо, що мастила чутливі до високої температури. Топлення загусника призводить до розрідження мастила з втратою межі міцності або, навпаки, термозміцнення.

Таблиця 4.3

Фізико-хімічні властивості розроблених сечовинних мастил на основі  
амідованого ФК та товарного мастила Маспол

Найменування показника, одиниці виміру	Метод випробування	Значення показників	
		Маспол	СМФ
Температура краплепадіння, °С	ISO 2176	228	248
Пенетрація за 25 °С, мм·10 <sup>-1</sup> (з перемішуванням): 60 подвійних тактів (P <sub>1</sub> ) 10 000 подвійних тактів (P <sub>2</sub> ) ΔP	ISO 2137	270 342 72	285 330 45
В'язкість за температури мінус 30 °С і середньому градієнті швидкості деформації 10 с <sup>-1</sup> , Па·с,	За ГОСТ 7163	1882	1868
Колоїдна стабільність, % мас. виділеної оливи	За ГОСТ 7142 метод А	10,0	5,6
Трибологічні характеристики за температури (20±5) °С: Критичне навантаження (P <sub>к</sub> ), Н Навантаження зварювання (P <sub>з</sub> ), Н Діаметр зношування за 40Н (d <sub>з</sub> ), мм	ГОСТ 9490	921 1568 0,64	980 1568 0,62
Водостійкість, за температури 79 °С впродовж 1 год, %,	За ASTM D 1264	1,1	0,8
Стійкість до окиснення, Приріст кислотного числа (120 °С, 10 ч.), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,22	0,14
Корозійна дія на мідь	ASTM D 4048	1a	1a
Біорозщеплюваність, %	CECL 33-A-93	29,8	37,3

Водночас, це провокує термоокиснювальну деструкцію молекул дисперсійного середовища. Основними показниками термічної

стабільності мастил є температура крапання та максимальна робоча температура. Як випливає з результатів досліджень (табл. 4.3), температура крапання СМФ, за якої воно із пластичного твердого переходить у рідкий стан, складає 246–248 °С. В [120] наводять розрахунок максимальної робочої температури мастил за температурою крапання. За температури крапання мастила до 150 °С максимальна робоча температура на 25 °С нижче, за температури крапання від 150 до 205 °С – робоча нижче на 40 °С, і за крапання вище 205 °С – робоча буде нижче на 70 °С. Максимальна робоча температура синтезованих мастил складає 176–178 °С, що вказує на належність даної тиксотропної системи до високотемпературної. Також треба мати на увазі, що за рівнянням Арреніуса, яке стосується використання мастильних матеріалів за різних температур, зазначається, що за кожного підвищення робочої температури на 10 °С термін служби мастил скорочується вдвічі.

В процесі експлуатації мастила зазнають впливу не тільки підвищених температур, а й швидкостей та навантажень, які призводять до механічної деструкції їх структурного каркаса. Мастило під дією на нього невеликих навантажень в умовах звичайних температур поводить себе як тверда речовина, за досягнення навантаження критичного значення починає пластично деформуватися та текти подібно рідині, а після зняття зусилля знову набуває властивостей твердого тіла [108]. Здатність антифрикційних мастил протистояти руйнуванню дисперсної фази характеризується їх механічною стабільністю. Механічна стабільність – це здатність дисперсних систем зберігати свою консистенцію та механічні властивості за довготривалого впливу деформації зсуву, що характеризує тиксотропні властивості мастил. Тобто їх здатність практично миттєво відновлювати свій структурний каркас після припинення прикладання навантаження у вузлах тертя. Стійке до механічного руйнування мастило суттєво не змінює структуру, не розріджується і не витікає з вузла тертя – чим подовжує термін його експлуатації. Якщо мастило після припинення

дії навантаження сильно твердіє, то воно переставє поступати до вузла тертя. Мастила з низькою механічною стабільністю швидко руйнуються, розріджуються і витікають з вузлів тертя. Механічну стабільність синтезованих мастил оцінювали за різницею  $P_2 - P_1 = \Delta P$  наступним чином: за  $\Delta P < 30$  – відмінна; за  $\Delta P = 30 - 60$  – добра; за  $\Delta P = 61 - 100$  – задовільна; за  $\Delta P > 100$  – незадовільна. За даними табл. 1 можна констатувати, що механічна стабільність обох мастил є доволі висока.

Відомо, що мастила на сечовинних загусниках працездатні в широкому інтервалі температур, за великих навантаженнях, в присутності води, стійкі до окиснення та механічного руйнування. Як свідчать дані табл. 1, синтезовані мастила характеризуються високою водо-, антиокислювальною стійкістю та не викликають корозію кольорових металів. Наявність гліцеролфосфатидів в зразку СМФ дозволило покращити трибологічні властивості до рівня промислового мастила з присадками. Крім того, розроблені мастила на амідованих ФК за екологічними характеристиками переважають товарний аналог, показник біорозщеплюваності вдалося знизити майже на 7 %.

Підсумовуючи дані, можна констатувати, що мастила на базі амідованих відходів олійно-жирової промисловості показали високі експлуатаційні характеристики. Їх трибологічні властивості забезпечуються наявними фосфоровмісними залишками. А утворений АА сечовинний загусник мастила характеризується високими об'ємно-механічними властивостями, стійкістю до окиснення, води та працездатністю за високих температур.

#### **4.3. Технологія одержання сечовинних мастил на рослинній основі.**

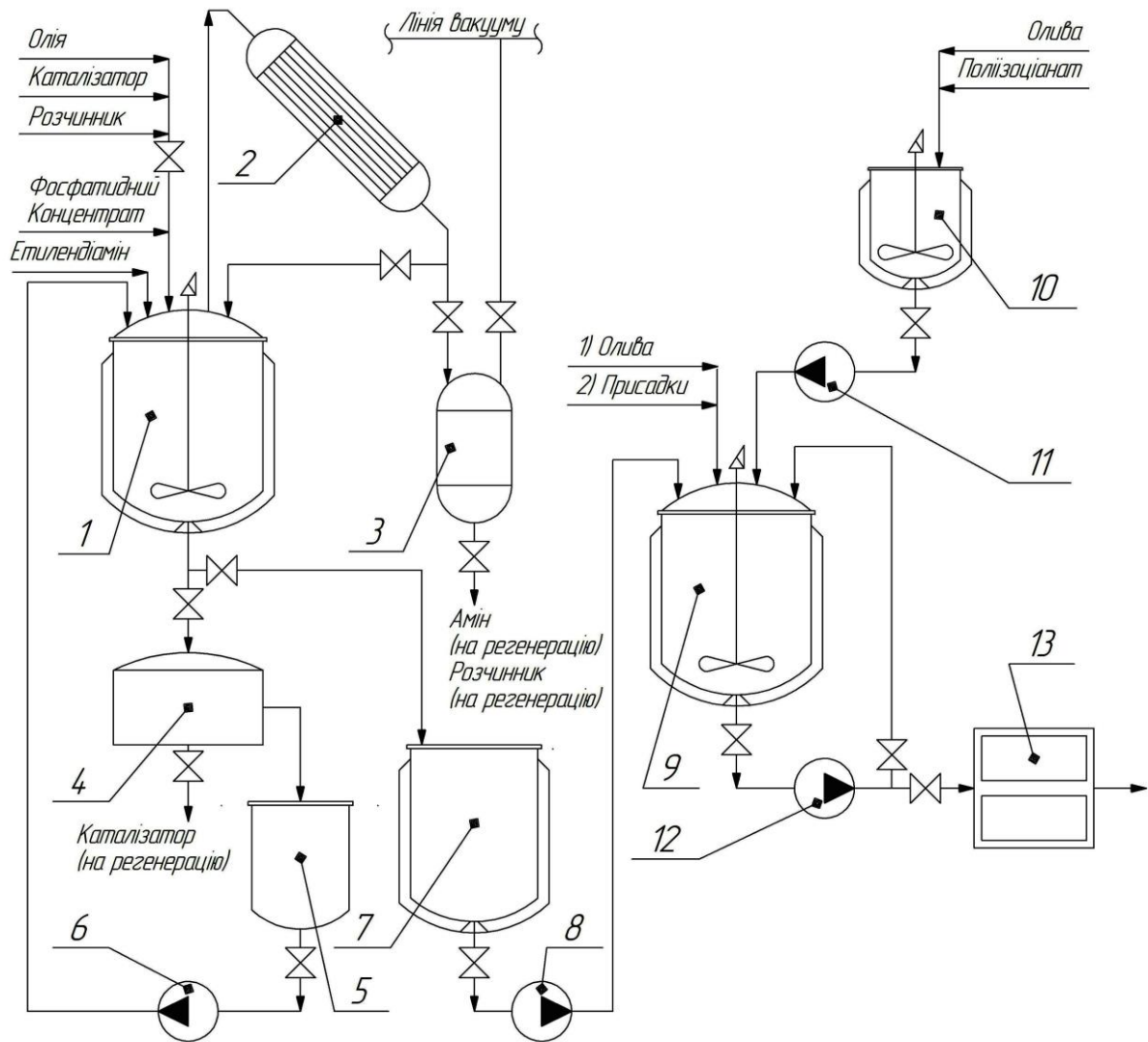
Технології одержання сечовинних мастил на основі олій відрізнялася від технології заснованої на фосфатидному концентраті наявністю стадії



відділення каталізатора та включання в склад мастила додаткових функційних присадок із відповідним апаратним оформленням (схема 4.5).

Схема 4.5

### 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.

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 амідкування 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 перевантажують в ємність 7, а розчинник із збірника 3 віддають на регенерацію.

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 підігрівують 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 моноамідами 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.

Згідно з ТУ та технологічною картою мастило повинно відповідати показникам якості наведеним в табл.4.4

Таблиця 4.4

## Показники якості мастила "УРІНОЛ"

згідно з нормативно-технічною документацією

№ п/п	Назва показника	Значення	Метод контролювання
1	Зовнішній вигляд та колір	Однорідна мазь від світло- жовтого до темно- коричневого кольору	За ГСТУ 38.001- 94
2	Температура крапання, °С, не нижче	225	За ГОСТ 6793-74
3	Пенетрація за температури 25 °С з перемішуванням (60 подвійних ударів), $m \cdot 10^{-4}$ , в межах	від 265 до 295	За ГОСТ 5346-78 метод В
4	В'язкість за температури мінус 30 °С і середньому градієнті швидкості деформації $10 \text{ c}^{-1}$ , Па·с, не більше	2000	За ГОСТ 7163-84

## Закінчення таблиці 4.4

5	Колоїдна стабільність, % мас. виділеної оливи, не більше	15	За ГОСТ 7142-74 метод А
6	Випарність за температури 120 °С за 1 год, %, не більше	2,5	За ГОСТ 9566-9566
7	Трибологічні характеристики за температури (20±5) °С: - навантаження критичне (Рк), Н, не менше	921	За п.7.3 ТУ
8*	Водостійкість за температури 79 °С впродовж 1 год, %, не більше	3,0	За ASTM D 1264-18e1
9	Стійкість до окиснення, мг КОН на 1 г, не більше	0,5	Згідно з ГОСТ 5734-76
10	Корозійна дія на метал	Витримує	За ГОСТ 9.080-77 та п.7.4 ТУ
* Показник 8 визначається за методом ASTM D за постачання продукції на експорт за межі СНД.			

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

### Висновки до четвертого розділу.

1. Підтверджено можливість використання трет-бутилату калію як каталізатора реакцій амідування 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 ніж луги та інші алкоголяти металів.

2. На основі продуктів реакції етилендіаміну з оліями одержано полісечовинне мастило шляхом проведення конденсації з поліізоціанатом. В якості захисних присадок в мастилі використано одержані амідаміни олій.

Одержані мастила випробувано за основними експлуатаційними показниками. Випробування показали, що досліджувані полісечовинні мастила за своїми захисними та протизношувальними властивостями не поступаються промисловим зразкам порівняння і можуть використовуватися в умовах підвищених температур та навантажень. Доведено можливість використання синтезованих амідамінів в одержаних сечовинних мастилах рослинного походження.

3. Методом амідування фосфатидного концентрату етилендіаміном та подальшою реакцією з поліізоціанатом одержано полісечовинні мастило. Доведено, що досліджуване сечовинне мастило за своїми захисними та протизношувальними властивостями не поступаються промисловим зразкам порівняння і може використовуватися в умовах підвищених температур та навантажень без введення додаткових функціональних присадок.

4. За результатами роботи розроблено технологію одержання сечовинних мастил на рослинній основі, оформлено відповідну технологічну документацію та одержано пробні партії готових мастил.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

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

1. Розроблено і вперше застосовано метод отримання амідамінів вищих жирних кислот олій, що поєднує реакції амінолізу і амідування 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 антикорозійні і антиокиснювальні властивості в 2-2,5 рази, не поступаються промисловим продуктам і можуть використовуватися в мастильних матеріалах як альтернативи продуктам нафтового походження.

3. Підтверджено можливість використання трет-бутилату калію як каталізатора реакцій амідування 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 порівняно з гідроксидами та алкоголями лужних металів.

4. На основі продуктів реакції етилендіаміну з оліями одержано сечовинне мастило шляхом проведення конденсації з поліізоціанатом. Як захисні присадки в мастилі використано одержані амідаміни олій.

Одержаному мастилу проведено випробування основних експлуатаційних властивостей. Випробування показали, що досліджувані сечовинні мастила не поступаються промисловим зразкам порівняння і можуть слугувати замінювачами існуючих мастил. Доведено можливість використання синтезованих амідамінів в одержаних сечовинних мастилах рослинного походження.

5. Методом амідкування фосфатидного концентрату етилендіаміном та подальшою реакцією з поліізоціанатом одержано сечовинне мастило. Доведено, що високі показники експлуатаційних властивостей досліджуваного 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ковальов В.М. Альтернативный источник сырья для ПАВ/ В.М.Ковальов, С.Шкваренина, М.Кралик и др.// Хімічна промисловість України.- 2007, №3 (80).- С.10-13.
2. Річний звіт НАК «Нафтогаз України» за 2017 рік, [WWW документ], URL – [www.naftogaz.com/files/Zvity/NAK\\_AnRep2017-UA.pdf](http://www.naftogaz.com/files/Zvity/NAK_AnRep2017-UA.pdf) (16 травня 2018).
3. Стрій Л.О. Маркетинговий аналіз ринку мастильних матеріалів України / Стрій Л.О., Гаврилюк А.Г.// Матеріали І Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Формування потенціалу економічного розвитку промислових підприємств» (Одеський національний політехнічний університет). – Одеса, ОНПУ, 2015 – С. 66-68
4. Кириченко В.В. Якісні мастильні біоматеріали з технічних олій. Стан і перспективи переробки/ В.В.Кириченко, О.М.Полумбрик, В.І.Кириченко // Хімічна промисловість України.– 2008, №3(86). – С. 9–18.
5. Pop G.S. Disperse systems based on vegetal phosphatides/ G.S. Pop, Ju.S. Vodachivskiy, V.I. Bilenka// Катализ и нефтехимия.– 2013, №22.– С.19-26.
6. Бодачівська Л.Ю. Трансформація олій і фосфатидів та перспективні напрямки використання синтезованих продуктів / Л.Ю. Бодачівська, Г.С. Поп, О.Є. Донець // Матеріали наукової конференції „Біологічні ресурси і новітні біотехнології виробництва біопалив”. – Київ. – 2014. – С.59-63.
7. Пат. на винахід №102182 України, МПК (2013.01) С10М113/00; С10М125/30; С10М133/00. Мастило для вузлів тертя промислового обладнання /Г.С.Поп, Л.В. Железний, Л.Ю.Бодачівська, М.В.Курбатова // ІБОНХ НАН України. Заявка а 2012 004179 від 04.04.2012. Опубл. 10.10.2012, Бюл. №19.



8. Патент на корисну модель № 116423 України «Спосіб синтезу бутилових естерів жирних кислот»/ Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Яковенко А.В., Коновалов С.В.// ІБОНХ НАН України. Заявка від 25.05.2017.

9. Зубенко С. Вплив подовження вуглецевого ланцюга спиртової групи естерів на властивості біодизельного палива/ С. Зубенко, М. Охріменко, С. Коновалов, Л. Патриляк, А. Яковенко // Проблеми хімотології. Зб. Наукових праць. – К.: Центр учбової літератури.– 2017. – С. 45-47.

10. Preparation of potassium butylate with potassium hydroxide and n-butyl alcohol for using in triglyceride transesterification process, Zubenko S.O., Konovalov S.V., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Катализ и нефтехимия, № 26

11. Пат. на винахід №92699 України МПК (2009), С23F11/00. Інгібітор корозії//Поп Г.С., Процишин В.Т., Бодачівська Л.Ю., Кравець С.В./ ІБОНХ НАН України // Опубл. 25.11.2010. Бюл.№22.

12. Пат. на винахід №91469, Поп Г.С., Процишин В.Т., Бодачівська Л.Ю./ ІБОНХ НАН України // Консерваційна олива.- Опубл.26.07.2010. Бюл.№14.

13. Пат. РФ №2320403, МПК<sup>7</sup> В01F 17/14 (22, 34), С09К 8/035. Эмульгатор-стабилизатор инвертных эмульсий и способ получения его активной основы/ В.П.Кухарь, Г.С. Поп, В.М. Кучеровский// Заявл. 29.12.2006. Опубл. 27.03.2008. Бюл.№9.

14. Pop G. Les émulsions inverses écologiques de sûreté à la base végétative/ 5<sup>e</sup> Congrès mondial de l'émulsion // Abstracts.-Lyon - France.– 4-A 216.– P.286.

15. Поп Г.С. Колоїдно-хімічні важелі керування властивостями полегшених інвертних дисперсій/ Г.С.Поп, В.І.Біленька.– Катализ и нефтехимия.– 2007, № 15.– С.112–116.

16. Food and Agricultural Policy Research Institute, FAPRI-MU Report #02 – 2018 – 26 p.
17. The United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service Office of Global Analysis. March 2019. – 39 p.
18. OECD/Food and Agriculture Organization of the United Nations (2018), Agricultural Outlook 2018-2027. 50 p.
19. Статистичний щорічник України за 2019 рік – К.: Держкомстат України, 2020. – 305 с.
20. Основні економічні показники розвитку сільськогосподарських підприємств за 2019 р. – К.: Держкомстат України, 2020. – 127 с.
21. Foreign Agricultural Service, USDA. Global Agricultural Information Network. Ukraine Oilseeds and Products Annual, 2016. – 54 p.
22. Чехова І.В. Функціонування ринку соняшнику в Україні. – Вісник аграрної науки. – 2015, №1. – 71-75.
23. Перетворення сільського господарства України на рушійну силу економічного зростання. Стратегія розвитку сектору зернових та олійних культур. На замовлення Американської торгівельної палати в Україні та Європейської бізнес-асоціації. – BE Berlin Economics GmbH. All rights reserved. – 2012. – P. 45.
24. Brümmer B. The impact of market and policy instability on price transmission between wheat and flour in Ukraine. *European Review of Agricultural Economics*/ B.Brümmer, S.von Cramon-Taubadel, S. Zorya//.– 2009, V.36.– P. 203-230.
25. Евдокимов А. Ю. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс, Л. Н. Багдасаров. – М. : ЦНИИТЭИМС, 1995. – 35 с.
26. Сіренко Г. О. Дослідження рослинних олій у якості мастильних матеріалів / Г. О. Сіренко, О. Л. Сав'як // Полімерний журнал НАН України. – 2006. – № 28(1). – С. 69-78.

27. Тютюнников Б. Н., Бухштаб З. И., Гладкий Ф. Ф. и др., Химия жиров. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос, 1992. – 448 с.
28. Erhan S.Z. Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants / S.Z. Erhan, J.M. Perez. – Eds.AOCS Press, IL. – 2002. – 385 p.
29. Stepina Vaclav. Lubricants and special fluids / V.Stepina, V. Vesely. – Amsterdam; London; New York; Tokio, 1992. – 700 p.
30. Фукс И. Г. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения/ И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А. А. Джамалов // Химия и технология топлив и масел. – М. : Химия, 1992. – № 6. – С. 36-38.
31. Поп Г.С. Інвестиційно, екологічно й економічно привабливі технології використання побічних продуктів від очистки рослинних олій/ Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Р.Л. Вечерік//Зб. праць міжнар. конф. "Сотрудничество для решения проблемы отходов".– Харків.– 2004.– С.147–150.
32. Арутюнян Н.С. Фосфолипиды растительных масел /Н.С.Арутюнян, Е.П.Корнена// Москва: Агропромиздат.– 1986.
33. Терещук Л.В. Фосфолипиды в производстве новых видов эмульсионных продуктов // Проблемы и перспективы здорового питания: Сб. науч. трудов. – Кемерово: Кемеровский технол. институт пищевой пром-ти.- 2000.– С. 52–53.
34. Демидов І.М. Дослідження механізму антиоксидантного впливу соняшникового фосфатидного концентрату на окиснення соняшникової олії /І.М. Демидов, А.О. Крамаренко. – Харчова промисловість.– Київ: НУХТ, 2010, №9.– С.7–11.
35. Демидов И. Н. Фосфолипиды, как ингибиторы окисления масел/ И.Н. Демидов, А.А. Крамаренко. – Вестник Национального технического университета «ХПИ».– Харьков: НТУ «ХПИ».– 2008, № 3.– С.66–71.

36. Б.Ф. Петров, А.А. Ермолаев Инновационные технологии переработки жировых отходов и низкосортных рыбных жиров // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7 – С. 148-150.
37. Gupta V.K., Tuohy M.G., Kubicek C.P. et al., Bioenergy research: advances and applications, Waltham, Elsevier; 2014.
38. Kjellin M., Johansson I., Surfactants from renewable resources, West Sussex, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 336.
39. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Донець О.Є., Матеріали V Всеукр. з'їзду екологів з міжнар. участю, Вінниця, 2015, 192.
40. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А. Смазочные материалы в техносфере и биосфере.– Киев: Атика-Н.– 2012.– 290 с.
41. Паронян В. Технология жиров и жирозаменителей, М., ДеЛи принт, 2006 с. 760.
42. Kandedo J., Lee K. T., Bhatia S., Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. Biomass and bioenergy, 2009, 33(2), 271—276.
43. Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup> Catsby communication, 2007, 8(12), 2159—2165.
44. Поп Г.С., Бодачевский Ю.С., Сафронов О.И., Катализ и нефтехимия, 2016, (25), 62-68.
45. Patil T. A., Amidation of lanolin and Amidation of Vegetable Oils for Rust Preventive Coatings Application, International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. 2016, 6(1), 504-512
46. Поп Г.С., Бодачевский Ю.С., Сафронов О.И., / Синтез і властивості алканоламідів вищих жирних кислот високоерукової ріпакової олії // Катализ и нефтехимия, 2016, (25), 62-68
47. Emad A. Jaffar Al-Mulla, Wan Md. Zin Wan Yunus, Nor Azowa Bt Ibrahim, Mohd Zaki A. Rahman, Enzymatic Synthesis of Palm Olein-based Fatty Thiohydroxamic Acids, J. Oleo Sci., 2010, 59(5), 157-160.

48. Мельник А.П., Чумак О.П., Малик С.Г., Хусанов А.Е., Исследование взаимодействия гидроксиэтилэтилендиамина с подсолнечным маслом Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2015, 6(76), 44-49.

49. Поп Г.С. Побочные продукты очистки растительных масел – эффективное сырье для получения ПАВ многофункционального назначения/ Г.С.Поп// Сб. работ 1X Межд-го симпозиума «Дни ПАВ и косметики-2010».– Киев: ООО «НТЦ «ВНИИХИМПРОЕКТ».–2010.– С.1-8.

50. Осенко М. Олії та жири: склад, методи одержання, якість / М. Осенко, А. Українець, Усаток С. та ін. // Харчова і переробна промисловість. — 2004, № 5.— С.17-18.

51. Пономарьов П. Х. Потенційна небезпечність швидкої їжі // Вісник Львівської комерційної академії. Наукова періодика України.– 2009.– Вип. 10.

52. Мельник А.П. Получение моно-, диацилглицеринов и этаноламидов амидированием масел. Получение. Применение. / Мельник А.П. Матвеева Т.В., Папченко В.Ю.// Монографія. – Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing.– 2013. – 273 с.

53. Мельник А.П. Дослідження одержання кисень-, азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшникової олії / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. та ін.// Вісник національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”.– 2012, № 18. – С. 85–88.

54. Мельник А.П. Investigations of several surface-active properties of alkyimidazoline salts / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. и др.// Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2013, № 5/6 (65) – С. 36 – 39.

55. Мельник А.П. Отримання поверхнево-активних моно- та діацилглицеринів амідуванням лляної олії / Мельник А.П., Матвеева Т.В.,

Папченко В.Ю. и др. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2013, № 2/6 (62) – С. 21 – 24.

56. Папченко В.Ю. Дослідження одержання поверхнево-активних циклічних азотовмісних органічних речовин / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. та ін. // Вісник національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2015. – № 7 (1116). – С. 51–57.

57. Папченко В.Ю. Исследование кинетики получения глицерина / Папченко В.Ю. // Международная научно-практическая конференция «Наука и цивилизация». — Шеффилд: «Наука и образование», 2015.– Том 14. – С. 64 – 66.

58. Папченко В.Ю. Научные основы технологии диэтаноламидов жирных кислот/ Папченко В.Ю.//Материалы X Международной научно-практической конф. «Перспективные научные исследования – 2014». – София: Бялград-БГ ООД.– 2014. – Т. 42. – С.27 – 29.

59. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev.– 2007 – № 107.– P. 2411-2502.

60. Adewuyi A. Synthesis of alkanolamide: a nonionic surfactant from the oil gliricidia sepium/ A. Adewuyi et al.– J.Surfact Deterg.– 2012.– Vol.15.– P.89-96.

61. Корнеева И.Э. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла/ И.Э. Корнеева, Л.В.Зорина, Х.С.Шихалиев.– Воронежский ГУ, Сер.: Химия, біологія, фармація.– 2013, №2.– С.39-40.

62. Emad A. Difatty Acyl Urea from Corn Oil: Synthesis and Characterization/ Fatty Acyl Urea from Corn Oil: Synthesis and Characterization// Emad A. Jaffar Al-Mulla, Wan Md. Zin Wan Yunus, Nor Azowa Bt Ibrahim and Mohd Zaki A. Rahman// J. Oleo Sci.– 2010.– V.59, (5).– P. 157-160.

63. Бодачівська Л.Ю. Трансамідування фосфатидного концентрату високомолекулярними первинними амінами.- Катализ и нефтехимия.- 2009, №17. – С.84-90.
64. Поп Г.С. Трансамідування олій і фосфатидів – перспективний шлях синтезу екобезпечних речовин комплексної дії.- Тези доповідей XXII Укр. конф. з орг. хімії. – Ужгород.-2010 (20-25 вересня). – С.54.
65. Fainerman V.B. Surfactants: Chemistry, Interfacial properties, applications/ V.B. Fainerman, D.Mobius, R.Miller (Eds.).- Elsevier.-2001.- 661 p.
66. Rudnick L. Lubricant additives chemistry and application. second edition. – New York: CRC Press, 2010. – 777 p.
67. Поп Г.С. Оливорозчинні емульгатори-стабілізатори на базі вищих жирних кислот олій для нафтогазової галузі / Г.С. Поп, Ю.С. Бодачівський, О.Є. Донець // Нафтогазова галузь України. – 2014. – № 5. – С. 32-38.
68. О'Брайен Р. 4. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен; пер. с англ. 2-го изд. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды. — СПб.: Профессия, 2007. — 752 с
69. Сверн Д., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 7, М., 1956, с. 476-544.
70. Малиновский М.С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961 с.62-79.
71. Shangde Sun, Ping Li, Yanlan Bi, Fugang Xiao/ Enzymatic Epoxidation of Soybean Oil Using Ionic Liquid as Reaction Media// J.Oleo Sci. 63, (4) 383-390 (2014)
72. Способ получения эпоксицированных растительных масел Пат. 2058308 Российская Федерация МПК С07D303/16, С07D301/16/ Б.И. Бугай, В.Г. Шарыкин, С.Ю. Мельник и др. //, Applicant(s): BORISLAVSKOE PROIZVODSTVENNO-TORGOVOE PREDPRIYATIE

"GALLAK" Application number: SU 19925045150 19920601 опубл. 20.04.1996, 5.

73. Biermann U, Friedt W, Lang S, Luhs W, Machmuller G, Metzger J O, Klaas M R, Schafer H J and Schneider M P, New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew Chem Int.*, 2000, (39), P. 2206-2224.

74. Dinda S, Patwardhan A.V., Goud V.V. and Pradhan N.C., Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Biores Technol.*, 2008, (99), P. 3737-3744.

75. Derawi D., Salimon J., Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid., *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(4), P. 1440-1448

76. Salimon J., Salih N., Yousif E. Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties of Oleic Acid Ether Derivatives as Biolubricants Basestocks *J. Oleo Sci.*, 2011, 60(12), P. 613-618

77. Tayde Saurabh., Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C. Epoxidation of vegetable oils: a review., *International Journal of Advanced Engineering Technology.*, IJAET/Vol.II/ Issue IV/October-December, 2011// P. 491-501

78. Sun S., Li P., Bi. Y., Xiao F. Enzymatic Epoxidation of Soybean Oil Using Ionic Liquid as Reaction Media. *J. Oleo Sci.*, 2014, 63(4), P. 383-390.

79. Weimin L., Xiabo W., Bio-lubricants derived from waste cooking oil with improved oxidation stability and low temperature properties *J. Oleo Sci.*, 2015, 64 (4), P. 367-374

80. Rudnick L., *Lubricant Additives Chemistry and Application*. Second Edition, New York, CRC Press, 2010, 777.

81. Brajendra K. Sharma<sup>a,b</sup>, Atanu Adhvary<sup>a,b</sup>, Zengshe Li<sup>a</sup>, Sevim Z. Erhana, / *Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications// JAOCS*, Vol. 83, no. 2 (2006)

82. А. А. Аветисян, Г. Г. Токмаджян, А. А. Мнацаканян Некоторые химические превращения соединений, содержащих конденсированные



оксирановое и  $\gamma$ -лактонное кольца. ; Ученые записки ереванского государственного университета. 03. 2010г. с 35-40.

83. Arukali Sammaiah, Korlipara Venkata Padmaja and Rachapudi Badari Narayna Prasad / Synthesis of Epoxy Jatropha Oil and its Evaluation for Lubricant Properties // *J.Oleo Sci.* 63, (6) 637-643 (2014)

84. Giraud F., Lode C., Padniez F., Crepin D., Le Pape P., Le Borgne M. *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*, 2008, v. 18, № 6, p. 1820-1824.

85. Jumat Salimon, Nadia Salih, Emad Yousif/ Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties of Oleic Acid Ether Derivatives as Biolubricant Basestocks // *J.Oleo Sci.* 60, (12) 613-618 (2011)

86. Dai H, Yang L, Lin B, Wang C, Shi G (2009) Synthesis and characterization of the different soy-based polyols by ring-opening of epoxidized soybean oil with methanol, 1, 2-ethanediol and 1,2-propanediol. *J Am Oil Chem Soc* 86:261 – 267

87. Yebo Li, Xiaolan Luo, Shengjun Hu., *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, 2015. pp.19-44

88. Pan X, Webster DC (2012) New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings. *ChemSusChem* 5:419 – 429

89. Caillol S, Desroches M, Boutevin G, Loubat C, Auvergne R, Boutevin B (2012) Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. *Eur J Lipid Sci Tech* 114:1447 – 1459

90. Monteavaro LL, da Silva EO, Costa AP, Samios D, Gerbase AE, Petzhold CL (2005) Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *J Am Oil Chem Soc* 82:365 – 371

91. Guo A, Cho Y, Petrović ZS (2000) Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *J Polym Sci Polym Chem* 38:3900 – 3910

92. Guo Y, Hardesty JH, Mannari VM, Massingill JL Jr (2007) Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid. *J Am Oil Chem Soc* 84:929 – 935
93. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол, *Композитный мир*, 2006, 4(07), С. 20-24
94. А.Х. Мохаммед, Е.Я. Борисова, В.В. Егорова, А.В. Крылов, Н.Ю. Борисова; Региоселективность раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола этилендиаминами в различных средах. *Вестник МИТХТ*, 2011, т.6, №5? с.140-142.
95. Ruchi Chawla, Atul K. Singha, Lal Dhar S. Yadav. Organocatalysis in synthesis and reactions of epoxides and aziridines *RSC Advances*, 2013, (29), 11311-11904
96. B. Dahlke\*, S. Hellbardt, M. Paetow, W.H. Zech Polyhydroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils *JAOCS*, Vol. 72, no. 3 (1995) 349-353
97. Ischuk Yu.L., Kravchenko A.R., *NLGI Spokesman*. 1992, **56** (9), 12-358 – 16-362.
98. Процишин В.Т., Картун І.М., Дослідження захисних властивостей інгібіторів корозії Нафтова і газова промисловість. 2011. (2), 35-37.
99. Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.С.Федорів. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів. *Фізика і хімія твердого тіла* Т.10, №2 (2009) С 332-346
100. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. -4-е изд. Пер с англ./ под ред. В.Ф.Травеня. - М.: химия, 1991. - пер.изд.: Великобритания, 1986. - 448с. с.335-339
101. Смирнова А.И., Осовская И.И., *Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты*, Учебное пособие, СПбГТУРП, 2015. Санкт-Петербург 2015

102. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 648-651.
103. Use of renewable raw materials with special emphasis on chemical industry / A.Jering, J.Günther, A.Raschka et al. / ETC/SCP.– 2010, report 1.– P.1.
104. Троцький В.П. Глушіння свердловин ПГС гелевими розчинами на основі фосфатидно-аміачних солей / В.П. Троцький, І.Г. Зезекало // Нафтова і газова промисловість.– 1995.– № 4.– С. 45–47.
105. Поп Г.С. Синтез поверхнево-активних речовин переамідуванням олій та відходів від їх виробництва / Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Білокопитов Ю.В. //Матеріали XV міжнародної науково-практичної конференції молодих учених і студентів „Політ. Сучасні проблеми науки”. – Київ.–Національний авіаційний університет.– 2015.– С.70-71.
106. Поп Г.С. Трансамідування жирних кислот та тригліцеридів олій оксиетильованими етилендіамінами/ Г.С.Поп, Л.Ю.Бодачівська, Р.І. Мала //Катализ и нефтехимия.-2009, №17.- С.78-83.
107. Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. // Под ред. Школьников В.М. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: ИЦ «Техинформ». – 1999. – 596 с.
108. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок. Киев, 1996. 516.
109. Brannen C.G., Brimstrum L.C., Swaken E.A. Substituted ureas as grease thickeners. NLGI Spokesman. 1954. 18. 8-13.
110. 2017 NLGI Lubricating Grease Production Survey. 2018. 30.
111. Никишина З.М., Бутовец В.В., Лендьел И.В., Страшенко М.Я. Высокотемпературные полимочевинные смазки. ХТТМ. 1987. 4. 12-14.
112. Bodachivskyi Iu., Pop G. Synthesis of functional compounds and materials from biolipids. International Conference on Organic Synthesis, BOS

2016 (Balticum Organicum Syntheticum): Abstract Book (Riga, July 3-6 2016). Riga, 2016. 47.

113. Garti N., Sato K. Crystallization processes in fats and lipid systems. – New York: Marcel Dekker Inc, 2001. – 533 p.

114. Заявка на винахід № а201600404, МПК-2015: C10L 1/19, C11B 3/12 Спосіб підготовки сировини для одержання біодизельного палива. Зубенко С.О., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г., Яковенко А.В., Коновалов С.В., Сушко Н.М. від 18.01.2016.

115. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. Куплетская Н. Эпштейн Л., М., Мир, 1965. -218с.

116. Сиггиа, С. Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. / Пер. с англ. Москва: Химия. 1983. - 672 с.

117. Поп Г.С., Л.Ю.Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В. Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування // Катализ и нефтехимия. – 2012, № 21. – С. 104-109.

118. Пименова Л.Н. Термография. Методические указания. // Томский государственный архитектурно-строительный университет - Томск, 2005. - 21с.

119. Железний, Л.В. (2016). Особливості синтезу уреатних тиксотропних систем. *Український хімічний журнал*, 82 (12), 117–122.

120. Meza, A. (2016, November – December). Guidelines for Selecting High-temperature Lubricants. *Machinery Lubrication*, 28–32.

## **Додаток А**

### **Перелік опублікованих праць за темою дисертації**

**Сафронов О.І.** Одержання сечовинних мастильних композицій на рослинній основі. Наукові вісті КПП" (KPI Science News). 2020. Вип. 4, С.78-82.

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

**Сафронов О.І.,** Папейкін О.О., Венгер І.О., Бодачівська Л.Ю. Використання амідамінів олій 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)

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>

Бодачівська Л.Ю., Вербя 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/kataiz2019.28.001>

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>

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

**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

**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 2016р. Львівська політехніка 2016. С.107

**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 IVSR NAS of Ukraine: abstract of scientific conference, Kyiv, 23 – 24 березня 2017 р. Катализ и нефтехимия, 2017. № 26. P. 98.

**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

**Додаток Б****Технічні умови виробництва сечовинного мастила**



ДОДАТОК А  
до Договору на виконання наукового проекту від 01 березня 2019 № 7-19

ДКПП 19.20.4

Національна академія наук України

УКНД 75.100

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Директор Інституту біоорганічної хімії та  
нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України  
Чл.-кор. НАН України



*[Signature]*  
А.І. Вовк  
2019

**МАСТИЛО УРЕАТНЕ "УРІНОЛ"**

Технічні умови

ТУ У 19.2-03563790-019:2019

(Вводяться вперше на дослідні партії)

Літера О

Введені в дію: 2019.10.18

Термін дії до: 2022.10.31

**РОЗРОБЛЕНО**

Заступник директора  
ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України  
з наукової роботи

*[Signature]* В.І. Кашковський  
2019

Старший науковий співробітник

*[Signature]* О.О. Папейкін  
2019

Старший науковий співробітник

*[Signature]* Л.Ю. Бодачівська  
2019

Науковий співробітник

*[Signature]* І.О. Венгер  
2019

Інженер I категорії

*[Signature]* О.І. Сафронов  
2019

Науковий співробітник  
відділу НОРІВ

*[Signature]* О.В. Шиbirин  
2019

2019

## ЗМІСТ

	С
Сфера застосування	3
Нормативні посилання	3
Технічні вимоги	5
Вимоги безпеки	6
Вимоги охорони довкілля та утилізування	7
Правила приймання	8
Методи контролювання	9
Транспортування та зберігання	1
Гарантії виробника	2
	1
	2
Додаток А. Перелік сировини, що використовують при виробництві мастила уреатного “Урінол”	1
	3
Аркуш обліку змін технічних умов	1
	4

## 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови (ТУ) поширюються на мастило уреатне “Урінол”, яке призначене для застосування в вузлах тертя технологічного обладнання, працюючого в умовах підвищених температур, високих швидкостей і в контакті з агресивними середовищами (далі за текстом – мастило).

Основними споживачами мастила є промислові підприємства та транспорт.

Мастило відноситься до антифрикційних мастил і зберігає працездатність в інтервалі температур від мінус 30 °С до 160 °С.

Мастило виготовляється загушенням нафтової оливи сечовинним загусником і містить інгібітор корозії, антиокислювальні і протизношувальні добавки (присадки).

Класифікаційний код мастил за ДСТУ 4226: ISO- L-XCEEA 2.

Ці технічні умови не можуть бути повністю або частково відтворені та тиражовані без дозволу власника – Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України.

Вимоги щодо безпечності продукції викладено у розділах 3 (3.2) та цих технічних умов.

Розроблені технічні умови придатні для цілей сертифікацій в органах сертифікації.

Приклад позначення продукції для замовлення та посилання в інших нормативних документах: “Мастило уреатне “Урінол” за ТУ У 19.2-03563790-019:2019”.

## 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах наведені посилання на такі стандарти та нормативні документи:

ДСТУ ГОСТ 859:2003 Мідь. Марки (ГОСТ 859-2001, IDT)

ДСТУ ГОСТ 3722:2018 (ГОСТ 3722–2014, IDT; ISO 3290-1:2008, NEQ) Вальниці кочення. Кульки сталеві. Технічні умови

ДСТУ ГОСТ 21046:2019 (ГОСТ 21046–2015, IDT) Нафтопродукти відпрацьовані. Загальні технічні умови

ДСТУ 3962-2000 (ГОСТ 12.4.137-2001) Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від нафти, нафтопродуктів, кислот, лугів, нетоксичного та вибухонебезпечного пилу. Технічні умови

ДСТУ 4226:2003 Мастильні матеріали, індустріальні оливи та споріднені продукти (клас L). Класифікація. Група X (мастила) (ISO 6743/9:1987, MOD)

ДСТУ 4297:2004 Пожежна техніка. Технічне обслуговування вогнегасників. Загальні технічні вимоги (ISO 11602-2:2000, NEQ)

ДСТУ 4454:2005 Нафта і нафтопродукти. Маркування, пакування, транспортування та зберігання

ДСТУ 4462.0.02:2005 Охорона природи. Комплекс стандартів у сфері поводження з відходами. Загальні вимоги

ДСТУ 4462.3.01:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій

ДСТУ 4462.3.02:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Пакування, маркування і захоронення відходів. Правила перевезення відходів. Загальні технічні та організаційні вимоги

ДСТУ 4488:2005 Нафта і нафтопродукти. Методи відбирання проб

ДСТУ 4765:2007 Креми косметичні. Загальні технічні умови

ДСТУ 7094:2009 Метрологія. Маса нафти та нафтопродуктів. Загальні вимоги до методик виконання вимірювання (ГОСТ 8.587-2006, MOD)

ДСТУ 7239:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Системи вентиляційні. Загальні вимоги

- ДСТУ Б В. 1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою
- ГОСТ 9.080-77 ЕСЗКС. Смазки пластичные. Ускоренный метод определения коррозионного воздействия на металлы
- ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
- ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения
- ГОСТ 5346-78 Смазки пластичные. Методы определения пенетрации пенетрометром с конусом
- ГОСТ 5734-76 Смазки пластичные. Метод определения стабильности против окисления
- ГОСТ 6793-74 Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения
- ГОСТ 7142-74 Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности
- ГОСТ 7163-84 Нефтепродукты. Метод определения вязкости автоматическим капиллярным вискозиметром
- ГОСТ 9566-74 Смазки пластичные. Метод определения испаряемости
- ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов
- ГСТУ 38.001-94 Мастила пластичні. Метод визначення зовнішнього вигляду
- ASTM D1264 - 18 Standard Test Method for Determining the Water Washout Characteristics of Lubricating Greases (Стандартний метод визначення водозмивності мастила)
- НПАОП 23.2-3.26-13 Норми безоплатної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам нафтопереробної промисловості
- НПАОП 40.1-1.32-01 Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок
- ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною
- МУ 2328-81 Методические указания на газохроматографическое определение суммарного содержания углеводов С1 - С10 и ароматических углеводов в воздухе
- МУ 4833-88 Методические указания по спектрометрическому измерению концентрации масляных аэрозолей в воздухе рабочей зоны
- МУ 5812-91 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций высших алифатических аминов (гексадециламина, гептадециламина, октодециламина, нонадециламина, эйкозиламина) в воздухе рабочей зоны
- МУ 5813-91 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций ароматических аминов и изоцианатов по стандартному веществу в воздухе рабочей зоны
- ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту
- ДБН В.2.5-64:2012 Внутрішній трубопровід та каналізація
- ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування
- НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні
- СНиП 2.09.02-85 Производственные здания
- СНиП 2.11.01-85 Складские здания
- Гранично допустимі концентрації хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць, затверджено т.в.о. головного державного санітарного лікаря України від 03.03.2015 р.

Порядок проведення медичних оглядів робітників певних категорій, затверджений наказом МОЗ України від 21 травня 2007 р. № 246.

Державні санітарні норми та правила утримання територій населених місць, затверджений наказом МОЗ України від 17 березня 2011 р. № 145.

### 3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1 Мастило повинно відповідати вимогам цих технічних умов і виготовлятися за технологічною документацією, затвердженою у встановленому порядку.

3.2 За фізико-хімічними показниками мастило повинно відповідати вимогам і нормам, наведеним у таблиці 1.

**Таблиця 1** – Фізико-хімічні показники мастила уреатного “Урінол”

Назва показника	Значення	Метод контролювання
1 Зовнішній вигляд та колір	Однорідна мазь від світло-жовтого до темно-коричневого кольору	За ГСТУ 38.001
2 Температура крапання, °С, не нижче	225	За ГОСТ 6793
3 Пенетрація за температури 25 °С з перемішування (60 подвійних ударів), $\text{м} \cdot 10^{-4}$ , в межах	від 265 до 295	За ГОСТ 5346 метод В
4 В'язкість за температури мінус 30 °С і середньому градієнті швидкості деформації $10 \text{ с}^{-1}$ , Па·с, не більше	2000	За ГОСТ 7163
5 Колоїдна стабільність, % мас. виділеної оливи, не більше	15	За ГОСТ 7142 метод А
6 Випарність за температури 120 °С за 1 год, %, не більше	2,5	За ГОСТ 9566
7 Трибологічні характеристики за температури $(20 \pm 5) \text{ °С}$ : - навантаження критичне (Рк), Н, не менше	921	За п.7.3
8 Водостійкість, за температури 79 °С впродовж 1 год, %, не більше	3,0	За ASTM D 1264
9 Стійкість до окиснення, мг КОН на 1 г, не більше	0,5	Згідно з ГОСТ 5734
10 Корозійна дія на метал	Витримує	За ГОСТ 9.080 та п.7.4
<b>Примітка</b> Показник 8 визначається за методом ASTM D за постачання продукції на експорт за межі СНД.		

#### 3.3 Маркування

3.3.1 Маркування мастила проводять за ДСТУ 4454. Транспортне маркування – за ГОСТ 14192.

3.3.2 Мастило, що пройшло сертифікацію, повинне мати сертифікат і знак відповідності і знак відповідності згідно з чинних НД.

#### 3.4 Пакування

3.4.1 Пакування мастила проводять за ДСТУ 4454 з наступним доповненням: мастило фасують у бочки сталеві зі знімним верхнім днищем ємністю  $213,0 \text{ дм}^3$  з максимально припустимою похибкою від маси нетто – не більше 0,8 %, або, за узгодженням із споживачем, у інші типи тари для нафтопродуктів згідно з чинною НД, які забезпечують збереження якості продукції.

3.5 Перелік сировини, яку використовують при виробництві мастила, наведено у додатку А.

Допускається використання аналогічної за показниками якості сировини інших фірм-виробників за наявності комплекту дозвільних документів.

#### **4 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ**

4.1 Клас небезпеки мастила у разі:

- інгаляційного впливу – 4 (речовини малонебезпечні);
- введення в шлунок – 4 (речовини малонебезпечні);
- нанесення на шкіру – 4 (речовини малонебезпечні).

4.2 Мастило має: слабо виражену шкірно-резорбтивну дію, слабо виражену подразнюючу дію на слизову оболонку ока, слабо виражені кумулятивні властивості, слабку алергенну дію, викликає слабо виражене подразнення шкіри. Наявності мутагенних, канцерогенних властивостей не виявлено.

4.3 Мастило за ГОСТ 12.1.044 (ИСО 4589) відноситься до групи горючих речовин: температура спалаху, визначена у закритому тиглі, 186 °С; температура спалаху, визначена у відкритому тиглі, 202 °С; температура займання вище 250 °С.

4.4 За стандартних умов виробництва та зберігання мастило не гідролізується, не полімеризується, не окиснюється; воно не летке і не схильне до фотодеструкції.

4.5 У разі попадання мастила:

- на шкіру, його необхідно зняти ганчіркою і вимити теплою водою з нейтральним милом;
- на слизову оболонку очей їх необхідно старанно промити великою кількістю теплої води;
- у шлунок – викликати блювання, промити шлунок.

Гострі отруєння при виробництві та використанні мастила неможливі.

4.6 Контроль повітря робочої зони при роботі з мастилом проводять на наявність аерозолі оливи мінеральної нафтової (ГДК=5 мг/м<sup>3</sup> за ГОСТ 12.1.005, клас небезпеки III), парів аліфатичних насичених вуглеводнів C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> у перерахунку на карбон (ГДК=300 мг/м<sup>3</sup> за ГОСТ 12.1.005, клас небезпеки IV), аерозолі моноамідоамінів жирних кислот (ГДК=1 мг/м<sup>3</sup>, клас небезпеки II), парів поліізоціанату (ГДК=0,5 мг/м<sup>3</sup>, клас небезпеки II).

4.7 Під час роботи з мастилом необхідно використовувати індивідуальні засоби захисту, передбачені НПАОП 23.2-3.26 та ДСТУ 7239: костюми для захисту від нафти та нафтопродуктів, черевики за ДСТУ 3962 (ГОСТ 12.4.137), рукавиці, захисні окуляри.

4.8 Виробничі приміщення повинні бути оснащені припливно-витяжною вентиляцією згідно з ДСТУ Б А.3.2-12, ДБН В.2.5-67, водою питною згідно з ДСанПіН 2.2.4-171, водопровідною системою та каналізацією згідно з ДБН В.2.5-64.

Обладнання має бути захищене від статичної електрики засобами захисту.

4.9 Виробничі і складські приміщення повинні відповідати СНиП 2.09.02 та СНиП 2.11.01 і бути оснащеними первинними засобами пожежогасіння за ДСТУ 4297 та системами пожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

4.10 У приміщеннях, де виконуються роботи з мастилом, забороняється працювати з відкритим вогнем.

4.11 Під час відкривання тари не дозволяється використовувати інструменти, які при ударі дають іскру.

4.12 Приміщення, де виконуються роботи з мастилом, за ступенем пожежної небезпеки за НПАОП 40.1-1.32 відповідають пожежонебезпечним зонам класу П-1, категорія приміщень за ДСТУ Б В. 1.1-36 - В (пожежонебезпечні). Під час роботи в цих приміщеннях повинні виконуватися вимоги НАПБ А.01.001.

4.13 В разі загорання мастила рекомендується застосовувати такі вогнегасні речовини: розпилену воду, піну, вогнегасні порошки класів В та АВС (універсальні);

при об'ємному гасінні - вуглекислий газ, вогнегасні порошки класів В та АВС, вогнегасні аерозолі.

4.14 Щоб запобігти забрудненню повітря виробничих приміщень, необхідно забезпечити герметичність ємностей, обладнання і комунікацій та засобів відбирання проб за ДСТУ 4488.

4.15 Перед роботою рекомендується наносити на руки захисні дерматологічні засоби (косметичний крем за ДСТУ 4765), а після роботи використовувати очисники шкіри згідно з діючою НД.

4.16 Технічному персоналу, що працює з мастилом, необхідно проходити попередні і періодичні медогляди згідно з “Порядком проведення медичних оглядів працівників певних категорій”.

## **5 ВИМОГИ ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ ТА УТИЛІЗУВАННЯ**

5.1 Стічні води, відходи виробництва при виготовленні мастила не утворюються. Забруднення повітря атмосфери, води, ґрунту не виникає.

5.2 Охорона ґрунту від забруднення промисловими та побутовими відходами повинна проводитися відповідно до Державних санітарних норм та правил утримання територій населених місць, затверджених наказом МОЗ України № 145 від 17.03.2011.

5.3 Контроль ГДВ (гранично допустимих викидів) в атмосферу повинен проводитися згідно з Законом України «Про охорону атмосферного повітря».

5.4 У разі аварійного розливу мастила – його необхідно зібрати у ємність, місце розливу засипати деревною тирсою або піском, зібрати та відправити до спеціалізованих організацій, які займаються переробленням відпрацьованих нафтопродуктів згідно з ДСТУ ГОСТ 21046 або утилізуванням відходів згідно з вимогами ДСТУ 4462.0.02, ДСТУ 4462.3.01, ДСТУ 4462.3.02 та іншими нормативними документами, затвердженими в установленому порядку.

5.5 Мастило, яке стало непридатним для використання за прямим призначенням, потрібно відправляти до спеціалізованих організацій, які займаються переробленням відпрацьованих нафтопродуктів згідно з ДСТУ ГОСТ 21046 або утилізуванням відходів згідно з вимогами ДСТУ 4462.0.02, ДСТУ 4462.3.01, ДСТУ 4462.3.02 та іншими нормативними документами, затвердженими в установленому порядку.

## **6 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ**

6.1 Приймання мастила проводять партіями. Партією вважається будь-яка кількість мастила, виготовленого за один технологічний цикл, однорідного за показниками якості і компонентним складом, яка супроводжується одним документом щодо якості, оформленим за ДСТУ 4454.

6.2 Обсяг вибірки визначають за ДСТУ 4488.

6.3 Мастило підлягає приймально-здавальним, періодичним та типовим випробуванням:

- кожна партія мастила підлягає приймально-здавальним випробуванням за показниками 1-7 та 9-10 таблиці 1, та 3.4 і 3.5 цих технічних умов;

- періодичним - за показником 8 таблиці 1 цих технічних умов під час постачання на експорт;

- типовим (за внесення змін в рецептуру чи технологічний процес) - згідно з 3.2-3.4 та 4.1-4.3 цих технічних умов за програмою, затвердженою у встановленому порядку.

6.4 У разі одержання незадовільних результатів приймально-здавальних випробувань хоча б за одним з показників якості, проводять повторне випробування свіжо відібраної проби мастила з тих самих місць вибірки. Результати повторних випробувань вважаються остаточними і поширюються на всю партію.

6.5 Для перевірки відповідності пакування та маркування вимогам ДСТУ 4454 відбирають 3 % пакувальних одиниць, але не менше трьох. У разі одержання незадовільних результатів проводять перевірку подвійної вибірки.

Результати повторної перевірки розповсюджуються на всю партію.

6.6 Періодичність контролю повітря робочої зони встановлюється за ГОСТ 12.1.005.

6.7 Вимоги безпеки розділу 4 перевіряються в процесі приготування і освоєння виробництва та на вимогу органів Держнагляду за затвердженими методиками.

6.8 Контролювання якості сировини (додаток А) проводять під час вхідного контролювання у встановленому порядку.

6.9 Сертифікаційні випробування проводять у порядку, встановленому органом сертифікації.

## **7 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ**

7.1 Відбирання проб мастила здійснюють за ДСТУ 4488. Для сукупної проби беруть не менш ніж 1 кг мастила.

7.2 Методи контролювання показників мастила наведені в колонці “Метод контролювання” таблиці 1.

7.3 Змашувальні властивості мастил на чотирикульковій машині тертя визначаються за наступною методикою:

### **7.3.1 Прилади, матеріали та устаткування**

Чотирикулькова машина, вузол тертя якої являє собою піраміду з чотирьох сталевих кульок, які контактують одна з одною.

Три нижніх кульки закріплюють нерухомо в чашці машини з випробуванням мастилом. Верхня кулька, закріплена в шпинделі машини, обертається відносно трьох нижніх під заданим навантаженням з частотою обертання  $(1460 \pm 70) \text{ хв}^{-1}$ . Провертання кульок в процесі випробування не допускається.

Кульки 12,7 G 10, 16 або 20 згідно з ДСТУ ГОСТ 3722.

Мікроскоп зі збільшенням не менше ніж 20, оснащений відліковою шкалою з ціною поділки не більше 0,01 мм.

### **7.6.2 Підготовка до випробування**

Перед початком випробування всі деталі машини, з якими контактує мастило під час випробування (чашка з деталями кріплення нижніх кульок і деталі кріплення верхньої кульки в шпинделі), промивають нафтовим розчинником, видаляють мастило з деталей та просушують на повітрі.

Кульки, які використовують при випробуванні, промивають декількома порціями нафтового розчинника, який видаляє мастило з деталей, до тих пір, поки розчинник не буде прозорим, і просушують на повітрі.

### **7.6.3 Проведення випробування**

Випробування кожного мастила проводять за температури  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

Випробування складається з серії визначень. Кожне визначення проводять на новій пробі випробуваного мастила і з чотирма новими кульками.

Для проведення випробування підготовлені кульки закріплюють в шпиндель машини і в чашці для мастила. Випробуване мастило наносять шпателем, не допускаючи утворення пустот. Потім встановлюють чашку з мастилом в машину, плавно докладають задане навантаження і включають електродвигун.

Тривалість роботи машини від моменту включення до моменту вимикання електродвигуна при поточному навантаженні в процесі визначення навантаження зварювання повинна складати  $(10,0 \pm 0,2) \text{ с}$ .

Після зупинки машини знімають ватним тампоном мастило з ділянок тертя на нижніх кульках. Вимірюють діаметри плям зносу кожної з трьох нижніх кульок у взаємно перпендикулярних напрямках з точністю не менше 0,01 мм.



За результат вимірювання беруть середнє арифметичне значення вимірів плям зносу трьох нижніх кульок.

При визначенні критичного навантаження проводять ряд послідовних визначень з спадними або зростаючими навантаженнями відповідно до ряду навантажень 1, які наведені в таблиці 2, максимально наближеними до передбачуваного критичного навантаження.

Потім, використовуючи ряд навантажень 2, які наведені в таблиці 2, встановлюють критичне навантаження. Проводять два послідовних випробування.

**Таблиця 2** – Навантажувальні ряди

Ряд навантажень 1		Ряд навантажень 1		Величина граничного зношування, ( $d_r+0,15$ ) мм
Н	кгс	Н	кгс	
59	6	64	6,5	0,31
		69	7,0	0,31
		74	7,5	0,32
78	8	83	8,5	0,32
		88	9,0	0,33
		93	9,5	0,33
98	10	103	10,5	0,33
		108	11,0	0,34
		118	12,0	0,34
127	13	132	13,5	0,35
		137	14,0	0,35
		147	15,0	0,36
157	16	167	17	0,36
		176	18	0,37
		186	19	0,37
196	20	205	21	0,38
		216	22	0,39
		225	23	0,39
235	24	255	26	0,40
		274	28	0,40
		294	30	0,41
314	32	333	34	0,42
		353	36	0,43
		372	38	0,43
392	40	416	42,5	0,44
		441	45	0,45
		465	47,5	0,46
490	50	519	53	0,47
		549	56	0,47
		588	60	0,48
617	63	657	67	0,49
		696	71	0,50
		735	75	0,51

Закінчення таблиці 2

Ряд навантажень 1		Ряд навантажень 1		Величина граничного зношування, ( $d_r+0,15$ ) мм
Н	кгс	Н	кгс	
784	80	823	84	0,52
		872	89	0,53
		921	94	0,53
				0,54
980	100	1039	106	0,55
		1098	112	0,56
		1166	119	0,56
				0,57
1235	126	1303	133	0,58
		1381	141	0,59
		1470	150	0,60
				0,61
1568	160	1646	168	0,62
		1744	178	0,62
		1842	188	0,63
				0,64
1960	200	2067	211	0,65
		2195	224	0,66
		2323	237	0,67
				0,68
2450	250	2607	266	0,69
		2764	282	0,70
		2930	299	0,71
				0,72
3087	315	3283	335	0,73
		3479	355	0,75
		3685	376	0,76
				0,77
3920	400	4136	422	0,78
		4381	447	0,79
		4635	473	0,81
				0,82
4900	500	5204	531	0,83
		5508	562	0,85
		5841	596	0,86
				0,87
6174	630	6546	668	0,89
		6938	708	0,90
		7350	750	0,92
				0,93
7840	800	8232	840	0,95
		8722	890	0,96
		9232	942	0,98
				0,99
9800	1000			1,01

Критичним вважають навантаження ( $P_k$ ) в Н (кгс), при якому середній діаметр плями зношування нижнього шару знаходиться в межах значень граничного зношування ( $d_r+0,15$ ) для даного навантаження, які наведені в таблиці 2, і збільшення якої до величини наступного навантаження викликає збільшення середнього діаметра плями зношування на величину більше 0,1 мм.

#### 7.3.4 Обробка результатів

За критичне навантаження ( $P_k$ ),  $H$  (кгс), приймають менше з двох одержаних значень ( $P_k$ ).

#### 7.3.5 Точність методу

##### Збіжність

Два результати визначень, отримані одним виконавцем, визнають достовірними (з 95% довірчою ймовірністю), якщо розбіжність між ними не перевищує:

- для критичного навантаження ( $P_k$ ) – різниці між більшим і меншим значеннями двох послідовних навантажень в 1 і 2-му навантажувальних рядах.

##### Відтворюваність

Два результату випробувань, отримані в двох різних лабораторіях, визнають достовірними (з 95% довірчою ймовірністю), якщо розбіжність між ними не перевищує:

- для критичного навантаження ( $P_k$ ) – різниці між більшим і меншим значеннями чотирьох послідовних навантажень в 1 і 2-му навантажувальних рядах.

7.4 Корозійна дія на метали визначається згідно з ГОСТ 9.080 на пластинках із міді марок М0к або М1к, або М0б, або М1б, або М1 згідно з ДСТУ ГОСТ 859. Кольори мінливості та слабке червоно-коричневе забарвлення пластинок не є ознакою браку.

7.5 Контроль маси нетто визначається за ДСТУ 7094.

7.6 Контроль показників, наведених у 4.3, проводять за ГОСТ 12.1.044 (ИСО 4589).

7.7 Контроль за викидами забруднювальних речовин в атмосферу виконують за “Гранично допустимими концентраціями хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць”.

7.8 Контролювання повітря робочої зони проводять на наявність аерозолі оливи мінеральної нафтової за МУ 4833, пари аліфатичних насичених вуглеводнів  $C_1 - C_{10}$  у перерахунку на карбон за МУ 2328, аерозолі моноамідоамінів жирних кислот за МУ 5812, парів поліізоціанату за МУ 5813.

7.9 Контроль маркування і пакування мастила здійснюють візуально.

## **8 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ**

8.1 Транспортування та зберігання мастила здійснюють за ДСТУ 4454 з дотриманням вимог пожежної безпеки за ГОСТ 12.1.004, НАПБ А.01.001 та інструкцій пожежної безпеки, розроблених на кожному підприємстві з урахуванням специфіки його виробництва.

8.2 У разі аварійного розливання мастила у приміщенні чи на відкритому майданчику, його утилізують за 5.2 цих технічних умов.

8.3 Мастило повинно зберігатися в герметично закритій тарі виробника, захищеній від дії прямих сонячних променів і проникнення в неї атмосферних опадів та забруднень.

## **9 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА**

9.1 Виробник гарантує відповідність якості мастила вимогам цих технічних умов у разі дотримання умов транспортування та зберігання.

9.2 Гарантійний термін зберігання мастила - 3 роки від дати виготовлення.

9.3 Виробник не несе відповідальності за результати застосування мастила в разі його використання не за прямим призначенням або за умов, не передбачених цими технічними умовами, або без дотримання встановлених правил і застережень.

ДОДАТОК А  
(обов'язковий)  
**ПЕРЕЛІК СИРОВИНИ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ  
МАСТИЛА УРЕАТНОГО “УРІНОЛ”**

**Таблиця А.1**

<b>Назва</b>	<b>Нормативний документ</b>
Олива нафтова	Згідно з чинною нормативною документацією або зарубіжного виробника
Моноамідоаміни жирних кислот	Згідно з чинною нормативною документацією або зарубіжного виробника
Поліізоціанат	Згідно з чинною нормативною документацією або зарубіжного виробника
Пакет функціональних присадок	Згідно з чинною нормативною документацією або зарубіжного виробника
<b>Примітка.</b> Допускається використання аналогічної за показниками якості сировини інших фірм-виробників за наявності комплексу дозвільних документів	



**Додаток В**  
**Технологічна карта виробництва сечовинного мастила**

ДОДАТОК Б  
до Договору на виконання наукового проекту від 01 березня 2019 № 7-19

**Національна академія наук України**  
**Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Директор Інституту біоорганічної хімії  
та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України  
член-кореспондент НАН України



*А.І. Вовк*  
А.І. Вовк  
2019

**ТЕХНОЛОГІЧНА КАРТА НА ВИРОБНИЦТВО**  
**МАСТИЛА УРЕАТНОГО "УРІНОЛ"**

Чинна до 31.12.2022 р.

2019

## 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА

1.1 Технологічну карту розроблено для одержання мастила уреатного “Урінол” шляхом загущенням нафтової оливи сечовинним загусником, який є продуктом взаємодії поліізоціанату з моноамідоамінами жирних кислот, і містить пакет функціональних додатків (присадок).

1.2 Процес періодичний, здійснюється на технологічній установці виробництва мастил.

1.3 Мастило уреатне “Урінол” призначене для застосування в вузлах тертя технологічного обладнання, працюючого в умовах підвищених температур, високих швидкостей і в контакт з агресивними середовищами, і зберігає працездатність в інтервалі температур від мінус 30 °С до 160 °С.

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЩО ВИПУСКАЄТЬСЯ

2.1 Мастило уреатне “Урінол” відповідає вимогам ТУ У 19.2-03563790-019:2019 і випускається згідно з даною технологічною картою з фізико-хімічними показниками, які приведені в таблиці 1.

**Таблиця 1** - Фізико-хімічні властивості мастила уреатного “Урінол”

Назва показника	Значення	Метод контролювання
1 Зовнішній вигляд та колір	Однорідна мазь від світло-жовтого до темно-коричневого кольору	За ГСТУ 38.001
2 Температура крапання, °С, не нижче	225	За ГОСТ 6793
3 Пенетрація за температури 25 °С з перемішуванням (60 подвійних ударів), $m \cdot 10^{-4}$ , в межах	від 265 до 295	За ГОСТ 5346 метод В
4 В'язкість за температури мінус 30 °С і середньому градієнті швидкості деформації $10 \text{ c}^{-1}$ , Па·с, не більше	2000	За ГОСТ 7163
5 Колоїдна стабільність, % мас. виділеної оливи, не більше	15	За ГОСТ 7142 метод А
6 Випарність за температури 120 °С за 1 год, %, не більше	2,5	За ГОСТ 9566
7 Трибологічні характеристики за температури (20±5) °С: - навантаження критичне (Рк), Н, не менше	921	За п.7.3 ТУ
8 Водостійкість, за температури 79 °С впродовж 1 год, %, не більше	3,0	За ASTM D 1264
9 Стійкість до окиснення, мг КОН на 1 г, не більше	0,5	Згідно з ГОСТ 5734
10 Корозійна дія на метал	Витримує	За ГОСТ 9.080 та п.7.4 ТУ
<b>Примітка</b> Показник 8 визначається за методом ASTM D за постачання продукції на експорт за межі СНД.		

2.2 Галузь застосування – промислові підприємства та транспорт.

2.3 Правовий захист – Пат. України на корисну модель №118268. Опубл. 25.07.2017, Бюл. №14.

## 3 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, МАТЕРІАЛІВ І НАПІВПРОДУКТІВ



3.1 Характеристика сировини приведена у таблиці 2.

**Таблиця 2** - Характеристика сировинних компонентів і виготовленої продукції

Назва сировини, матеріалів, реагентів та продукції, яку виготовляють	Номер стандарту	Показники якості для перевірки	Норма
1 Олива нафтова	Сертифікат фірми виробника	1 В'язкість кінематична за 100°C, мм <sup>2</sup> /с, в межах 2 Температура спалаху у відкритому тиглі, °C, не нижче 3 Масова частка води	18-28  260 відсутність
2 Моноамідоаміни жирних кислот		1 Зовнішній вигляд  2 Масова частка первинних амінів, %, не менше	Мастилоподібна речовина від світло-жовтого до коричневого кольору  3,0
3 Поліізоціанат	Сертифікат фірми виробника	1 Зовнішній вигляд  2 Масова частка NCO-груп, %, не менше	В'язка рідина коричневого кольору з характерним запахом  30
4 Додаток протизношувальний ЦД-7 або  Додаток протизношувальний А-22 або  Додаток протизношувальний LUBRIZOL® 1395 або  Додаток протизношувальний HiTEC® 1656 або	Сертифікат фірми виробника  Сертифікат фірми виробника  Сертифікат фірми Lubrizol  Сертифікат фірми Afton Chemical	1 В'язкість кінематична за 100°C, мм <sup>2</sup> /с, в межах 2 Масова частка цинку, %, не менше 1 В'язкість кінематична за 100°C, мм <sup>2</sup> /с, не менше 2 Масова частка цинку, %, не менше 3 Масова частка фосфору, %, не менше 4 Масова частка сульфуру, %, не менше 1 В'язкість кінематична за 100°C, мм <sup>2</sup> /с, не менше 2 Масова частка цинку, %, не менше 3 Масова частка фосфору, %, не менше 4 Масова частка сульфуру, %, не менше 1 В'язкість кінематична за 40°C, мм <sup>2</sup> /с, не менше 2 Масова частка цинку, %, не менше 3 Масова частка фосфору, %, не менше	7,0-14,0  10,0  8,0 9,0 7,8 15,0 14 10 9,3 19 230 9,20 8,35

Кінець таблиці 2

Назва сировини, матеріалів, реагентів та продукції, яку виготовляють	Номер стандарту	Показники якості для перевірки	Норма
Додаток протизношувальний Infineum C9425	Сертифікат фірми Infineum	1 В'язкість кінематична за 100°C, мм <sup>2</sup> /с, не менше 2 Масова частка цинку, %, не менше 3 Масова частка фосфору, %, не менше	10,6 8,8 8,0
5 Додаток протиржавний B-15/41 або Інгібітор корозії IRGACOR® L 12 або Інгібітор корозії LUBRIZOL® 859 або Інгібітор корозії HiTEC® 566	Сертифікат фірми виробника Сертифікат фірми BASF Сертифікат фірми Lubrizol Сертифікат фірми Afton Chemical	1 Зовнішній вигляд 2 Кислотне число, мг КОН/г, в межах	Прозора малорухлива рідина від світло-жовтого до коричневого кольору 165-205
6 Додаток антиокиснювальний Нафтам-2	Сертифікат фірми виробника	1 Температура плавлення, °С, не нижча 2 Масова частка 2-нафтолу, %, не більше	104,5 0,45

#### 4 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ТА СХЕМИ

4.1 Мастило уреатне “Урінол” одержують загушенням нафтової оливи сечовинним загусником, який утворюється взаємодією поліізоціанату з моноамідоамінами жирних кислот, і додаванням протизношувального додатку, інгібіторів корозії і окиснення.

4.2 Для одержання мастила уреатного “Урінол” окремо готують розчини поліізоціанату та моноамідоамінів жирних кислот у нафтовій оливі. Готують 20%-ву суспензію поліізоціанату в оливі. Для цього в допоміжну ємність Є-1, облаштовану механічним перемішуючим пристроєм та сорочкою для обігріву, завантажують розрахункову частину нафтової оливи та нагрівають її за постійного перемішування до температури 50-55 °С. За цієї температури в ємність Є-1 завантажують розрахункову кількість поліізоціанату. Для одержання суспензії поліізоціанату в оливі вміст ємності Є-1 нагрівають за постійного перемішування до температури 65-70 °С. В реактор Р-1, облаштований сорочкою для терморегуляції і механічною мішалкою, завантажують залишкову частину нафтової оливи та нагрівають її за постійного перемішування до температури 65-70 °С. Потім в реактор Р-1 завантажують розрахункову кількість моноамідоамінів жирних кислот і витримують за цих умов впродовж 0,5 год для розплавлення цих продуктів в оливі. Після цього, завантажують в реактор Р-1 з ємність Є-1 насосом Н-2 суспензію поліізоціанату в оливі. Завантаження здійснюють поступово впродовж 1,0-1,5 год. Для остаточного проходження реакції між поліізоціанатом та моноамідоамінами жирних кислот, вміст реактора Р-1 нагрівають за постійного перемішування до температури 90 °С. Далі вміст реактора Р-1 нагрівають за постійного перемішування впродовж 2,5-3,0 год до температури 150 °С. Для утворення структури мастила витримують вміст реактора Р-1 за постійного перемішування впродовж 0,25 год. Отриманий продукт охолоджують до 80 °С і вводять протизношувальний додаток, інгібітори корозії і окиснення. Після закінчення процесу завантаження функціональних

додатків, вміст реактора Р-1 перемішують впродовж 0,25-0,5 год. Мастило в реакторі Р-1 охолоджують до 20 °С. Для надання мастилу заданих якостей його піддають гомогенізації. З реактора Р-1 мастило пропускають через гомогенізатор Г-1 і зливають у тару.

## 5 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ (СТАДІЇ)

Таблиця 3 - Рецепт мастила

Найменування компонентів	Кількість компоненту:	
	%, мас.	кг на партію
1 Моноамідоаміни жирних кислот	7,53-15,06	112,95-225,9
2 Поліізоціанат	2,47-4,94	37,05-74,1
3 Олива нафтова	86,8-76,8	1302,0-1152,0
4 Додаток протизношувальний	2,0	30,0
5 Інгібітор корозії	0,2	3,0
6 Додаток антиокиснювальний	1,0	15,0

## 6 ЩОРІЧНІ НОРМИ УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА

Виготовлення уреатного “Урінол” не супроводжується утворенням відходів.

## 7 НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Норми технологічного режиму одержання 1500 кг мастила уреатного “Урінол” приведені в таблиці 4.

Таблиця 4 - Норми технологічного режиму при виготовленні мастила

Назва стадії процесу, операції, апарата, показника режиму	Одиниця виміру	Допустимі межі технологічних параметрів	Примітка
<b>1 Підготовка вихідної сировини</b>			
1 Зважування та транспортування вихідної сировини в тарі до апарату:			
- олива нафтова;	кг	1302,0-1152,0	
	годин	0,5	
- моноамідоаміни жирних кислот;	кг	112,95-225,9	
	годин	0,25	
- поліізоціанат;	кг	37,05-74,1	
	годин	0,25	
- додаток протизношувальний;	кг	30,0	
	годин	0,1	
- інгібітор корозії;	кг	3,0	
	годин	0,1	
- додаток антиокиснювальний	кг	15,0	
	годин	0,1	
<b>2 Приготування 20%-ву суспензії поліізоціанату в оливі</b>			
2.1 Завантаження нафтової оливи в ємність Є-1:			
- кількість	кг	148,0-296,0	
- температура	°С	оточ. середовища	
- тривалість	годин	0,25	
2.2 Нагрівання нафтової оливи в ємності Є-1 за постійного перемішування:			
- температура	°С	50-55	
- тривалість	годин	0,5-1,0	

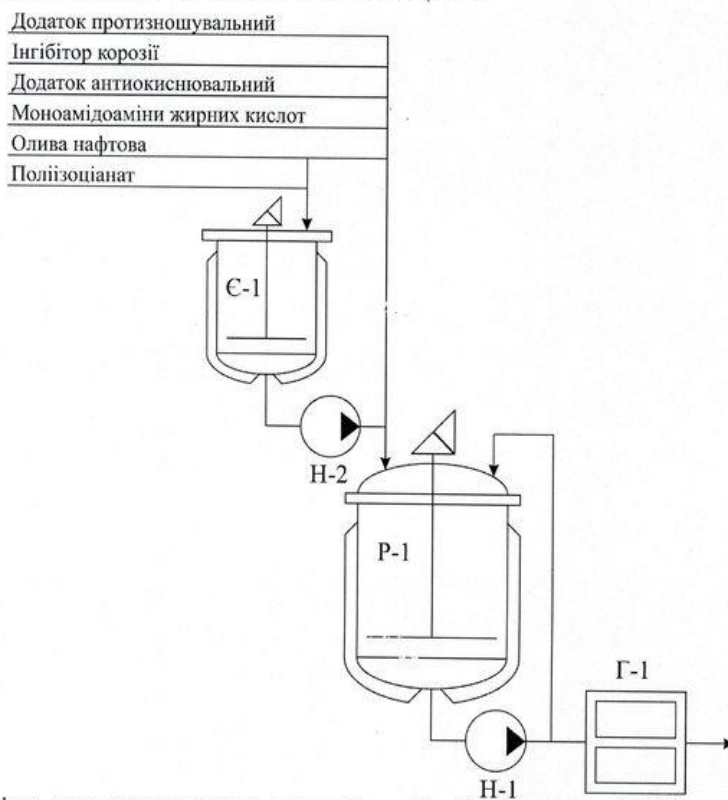
## Продовження таблиці 4

Назва стадії процесу, операції, апарата, показника режиму	Одиниця виміру	Допустимі межі технологічних параметрів	Примітка
2.3 Завантаження полізоціанату в ємність Є-1: - кількість - температура - тривалість	кг °С годин	37,05-74,1 50-55 0,25	
2.4 Нагрівання суміші в ємності Є-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	65-70 0,5	
<b>3 Завантаження сировини в реактор М-1</b>			
3.1 Завантаження нафтової оливи в реактор Р-1: - кількість - температура - тривалість	кг °С годин	1154,0-856,0 оточ. середовища 0,25	
3.2 Нагрівання нафтової оливи в реакторі Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	65-70 1,0-1,5	
3.3 Завантаження моноамідоамінів жирних кислот в реактор Р-1: - кількість - температура - тривалість	кг °С годин	112,95-225,9 65-70 0,25	
3.4 Розплавлення моноамідоамінів жирних кислот в реакторі Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	65-70 0,5	
3.5 Завантаження <b>20%-вої суспензії полізоціанату в оливі</b> з ємності Є-1 насосом Н-2 в реактор Р-1: - температура - тривалість	°С годин	65-70 1,0-1,5	
<b>4 Хімічна взаємодія реагентів</b>			
4.1 Нагрівання реакційної суміші в реакторі Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	90 0,5-1,0	
<b>5 Утворення структури мастила</b>			

Кінець таблиці 4

Назва стадії процесу, операції, апарата, показника режиму	Одиниця виміру	Допустимі межі технологічних параметрів	Примітка
5.1 Нагрівання реакційної суміші в реакторі Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	150 2,5-3,0	
5.2 Витримування вмісту реактора Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	150 0,25	
<b>6 Завантаження додатків</b>			
6.1 Охолодження вмісту реактора Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	150-80 1,5-2,0	
6.2 Завантаження функціональних додатків в реактор Р-1: - додаток протизношувальний;  - інгібітор корозії;  - додаток антиокиснювальний	кг годин  кг годин  кг годин	30,0 0,1  3,0 0,1  15,0 0,1	
6.3 Перемішування вмісту реактора Р-1: - температура - тривалість	°С годин	80 0,25-0,5	
<b>7 Охолодження мастила-напівпродукту</b>			
7.1 Охолодження вмісту реактора Р-1 за постійного перемішування: - температура - тривалість	°С годин	80-20 1,0	
<b>8 Гомогенізація та злив готового мастила в тару</b>			
8.1 Подача мастила за схемою: реактор Р-1 → насос Н-1 → гомогенізатор Г-1 → тара: - температура - тривалість	°С годин	20 1,0-1,5	
<b>Всього:</b>			
Вихід готового мастила	кг	1500	
Цикл виготовлення мастила	годин	13,1-16,85	

### 8 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА



Є-1 – ємність для приготування суспензії поліізоціанату в оливі, Р-1 – реактор для виготовлення мастила, Н-1, Н-2 – насоси, Г-1 – гомогенізатор.

Заст. директора ІБОНХ ім. В.П. Кухаря  
НАН України  
з наукової роботи  
канд. хім. наук

*[Signature]*

В.І.Кашковський

Керівник розробки  
Старший науковий співробітник  
канд. техн. наук

*[Signature]*

О.О.Папейкін

Відповідальні виконавці розробки  
Старший науковий співробітник  
канд. техн. наук

*[Signature]*  
*[Signature]*  
*[Signature]*

Л.Ю.Бодачівська

І.О. Венгер

Науковий співробітник

О.І. Сафронов

Інженер I категорії

*[Signature]*

О.В. Шиbirин

УЗГОДЖЕНО  
Науковий співробітник  
відділу НОРІВ

**Додаток Г**

**Акт виготовлення дослідно-промислової партії сечовинного мастила**



**АКТ**  
**виготовлення дослідно-промислової партії мастила уреатного “Урінол”**

**Комісія у складі:**

голови: Рожкова Т.С. – директора ТОВ «НВП Рівол»,

членів: Хмілевського В.П. – начальника відділу технічного контролю ТОВ «НВП Рівол»,

Папейкіна О.О. – керівника проекту № 7-19 від 01 березня 2019 р. «Розроблення безвідходного комплексу енергоефективних і ресурсозберігаючих технологій з виробництва паливно-мастильних матеріалів на базі олійних культур та побічних продуктів від їх виробництва» ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України,

Бодачівської Л.Ю. – старшого наукового співробітника ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України,

Венгер І.О. – наукового співробітника ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України,

Сафронова О.І. – інженера I категорії ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України

склали цей акт про виготовлення дослідно-промислової партії мастила уреатного “Урінол”.

У період з 22 по 25 жовтня 2019 року на обладнанні та з використанням сировинних інгредієнтів ТОВ «НВП Рівол» за технологічною картою на виробництво, розробленою ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України, виготовлено дослідно-промислову партію мастила уреатного “Урінол” у кількості 2 кг.

Проведені випробування дослідно-промислової партії мастила уреатного “Урінол” на відповідність вимогам ТУ У 19.2-03563790-019:2019, результати яких наведені в таблиці.

**Таблиця** – Результати випробувань дослідно-промислової партії мастила уреатного “Урінол”

Найменування показника	Значення показників		НД на метод випробувань
	Норма згідно з ТУ У 19.2-03563790-019:2019	Фактично одержані	
1 Зовнішній вигляд та колір	Однорідна мазь від світло-жовтого до темно-коричневого кольору	Однорідна мазь жовтого кольору	ГСТУ 38.001
2 Температура крапання, °С	не нижче 225	235	ГОСТ 6793
3 Пенетрація за температури 25 °С з перемішуванням 60 подвійних ударів, $m \cdot 10^{-4}$	в межах від 265 до 295	270	ГОСТ 5346 метод В
4 В'язкість за температури мінус 30 °С і середньому градієнті швидкості деформації $10 \text{ c}^{-1}$ , Па·с	не більше 2000	1763	ГОСТ 7163
5 Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	не більше 15	4,15	ГОСТ 7142 метод А





Закінчення таблиці


Найменування показника	Значення показників		НД на метод випробувань
	Норма згідно з ТУ У 19.2-03563790-019:2019	Фактично одержані	
6 Випарність за температури 120 °С впродовж 1 год, %	не більше 2,5	1,16	ГОСТ 9566
7 Трибологічні характеристики за температури (20±5) °С: - навантаження критичне (Рк), Н	не менше 921	980	п.7.3 цих ТУ
8 Стійкість до окиснення, мг КОН на 1 г	не більше 0,5	0,17	ГОСТ 5734
9 Корозійна дія на метал	витримує	витримує	ГОСТ 9.080 та п.7.4 цих ТУ

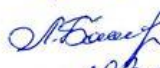
**Висновок:** дослідно-промислова партія мастила для вузлів тертя промислового обладнання за визначеними показниками відповідає вимогам ТУ У 19.2-03563790-019:2019 «Мастило уреатне “Урінол”. Технічні умови». Отримані дані не використовуються для потреб ТОВ «НВП РімоЛ».


Голова комісії  
Члени комісії:


  
Т. Рожков

  
В. Хмілевський

  
О. Папейкін

  
Л. Бодачівська

  
І. Венгер

  
О. Сафронов