

УДК 665.37; 665.765

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.102>

Одержання високоякісного антифрикційного мастила на базі модифікованої жирнокислотної сировини

Олексій О. Папейкін, Ірина О. Венгер, Лариса Ю. Бодачівська

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: papaykin@hotmail.com*

Зараз найякісніші мастила виготовляються на основі миль 12-гідроксистеаринової кислоти. Але понад 80 % світового сировинного джерела цієї жирної кислоти – рицинової олії сконцентровано в Південній Азії. Це спонукає виробників мастил до пошуку альтернативної сировини для виготовлення мастил з високими тиксотропними властивостями. В роботі продемонстрована можливість застосування фосфатидних концентратів як компонентів високотемпературних мастил. Активні в їх складі групи – -ОН, -NH₂, -CONH, -COOH, -PO(OH)₂ забезпечують покращені захисні й трибохімічні властивості мастильним композиціям, але наявні подвійні зв'язки погіршують їх антиокислювальну стійкість. Тому розроблено технологію проведення хімічної модифікації фосфатидного концентрату гідроксилюванням за ненасиченими зв'язками з наступним омиленням та комплексоутворенням мастильної композиції *in situ*. Досліджено фізико-хімічні властивості розробленого комплексного кальцієвого мастила та проведено порівняльний аналіз їх показників якості з мастилами на 12-гідроксистеаринової, стеаринової кислотах та немодифікованому фосфатидному концентраті. Синтезоване мастило характеризується високою механічною, колоїдною стабільністю та високотемпературними властивостями, його верхня температурна межа застосування, яка встановлена методом дериватографічного аналізу, сягає 180-200 °С. Крім того, ця тиксотропна система стійка до окиснення, не викликає корозію кольорових металів та здатна працювати в контакт з водою. Фосфоровмісні залишки покращують змащувальні властивості синтезованої композиції без додаткового введення трибологічних модифікаторів та перевершують функціональні добавки, які містяться у складі товарного мастила Уніол-2. Проведені випробування доводять перспективність застосування гідроксилюваних фосфатидних концентратів як компонентів високотемпературних дисперсних фаз мильних композицій.

Ключові слова: фосфатидний концентрат, гідроксилювання, олеохімічний загусник, комплексне кальцієве мастило

Вступ

Специфіка роботи сучасних машин і механізмів висуває суворі вимоги до якості мастильних матеріалів, які розглядаються як конструктивний елементвузлів тертя. Їх головне призначення зменшити втрати енергії при експлуатації трибосистем. Також вони застосовуються для захисту від корозії, зовнішніх впливів, таких як волога, бруд тощо, що суттєво впливає на ресурс працездатності рухомих з'єднань деталей машин і механізмів.

Національний інститут мастил США (NLGI) визначає мастило як «від твердої до напіврідкої дисперсії загущувального агента (загусника) в рідині. Можуть також включати добавки, які надають особливі властивості, такі як стійкість до окиснення, протизношувальні тощо.

Типове мастило складається з 65-95 % базової оливи, 3-30 % загусника й 0-10 % додатків [1]. І хоча концентрація загусника в мастилах відносно невелика, саме загусник, в першу чергу, визначає їх експлуатаційні характеристики. Загусник формує структуру, яка надає мастилу пластичність, міцність, колоїдну стабільність та інші об'ємно-механічні властивості. Дисперсною фазою можуть слугувати солі високомолекулярних карбонових кислот – мила, тверді вуглеводні, неорганічні й органічні матеріали [2]. Мила найбільш поширені загусники та вони складають

приблизно 90 % від загального обсягу виробництва мастил [3]. Загалом, максимальний загущуючий ефект досягається карбоновими кислотами C₁₈, тому мильні дисперсні фази зазвичай одержують взаємодією 12-гідроксистеаринової (12-HoSt) кислоти рослинного походження або стеаринової (HSt) кислоти тваринного або рослинного походження з гідроксидами лужних або лужноземельних металів [4]. Мастила на мильних загусниках HSt кислоти не відповідають сучасним вимогам через низьку механічну стабільність. Впродовж останніх 70 років 12-HoSt кислота залишається домінуючою у складі загусників мастил найвищої якості. Мастила виготовлені на 12-HoSt кислоті характеризуються високими тиксотропними властивостями.

12-HoSt кислоту одержують гідруванням рицинової олії з наступним її виділенням [5, 6]. Зараз найбільший виробник рицини Індія, на яку припадає 80-85 % загального світового обсягу, за нею йде Китай, Бразилія та Мозамбік [7]. У 2020-21 рр. пандемія COVID-19 порушила крихкі глобальні ланцюжки постачання. Зокрема проблеми, що виникли з морськими перевезеннями й закриттям портів, призвели до порушення логістичних ланцюжків постачання 12-HoSt кислоти, які зосереджені на одному регіоні, Південної Азії [8]. Окрім того, з початку російського вторгнення 24 лютого 2022 р. українські порти лишаються заблокованими, а частина їх окупована, що призвело до мільярдних втрат для економіки України.

Все це спонукає виробників мастил до пошуку ефективних альтернатив 12-HoSt кислоті для застосування як дисперсних фаз, які б зменшили їх залежність від імпорту та ймовірність збоїв у виробництві, спричинених зривами ланцюга постачання. Водночас Україна є потужним виробником олійної сировини, експорт якої складає 90 % від вирощеного і зібраного урожаю. Тому метою нашої роботи є модифікування жирнокислотної сировини для використання як складової загусників мастил та дослідження властивостей одержаних антифрикційних тиксотропних систем.

Експеримент

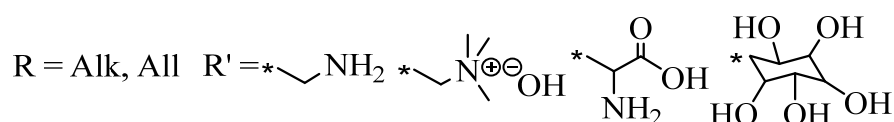
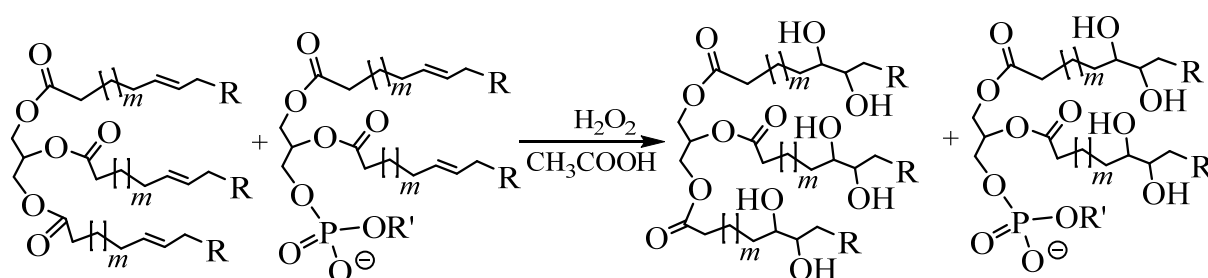
Застосування жирнокислотної сировини, як компонентів високотемпературних мастильних композицій, обмежена через низьку термоокиснювальну стабільність [9]. Це обумовлено наявністю в їх складі тригліцеридних груп і подвійних зв'язків в ацильних залишках ненасичених вищих жирних кислот. Тому використання цих продуктів у високоякісних мастильних матеріалів вимагає додаткового проведення їх хімічної модифікації.

Як альтернативне джерело жирової сировини використано побічний продукт від очищення олій – фосфатидний концентрат (ФК) від очищення ріпакової олії за ДСТУ 4526. Це коричнева плинна маса із суміші фосфатидів – 55.4 %, олії – 42.6 %, естеронерозчинних речовин – 1.4 % та залишкової вологості – 0.6 %, з масовою часткою активних елементів нітрогену 2.12 % й фосфору 1.46 %. До складу фосфатидів входять гліцеролфосфати, фосфатидилетаноламіни або кефаліни, фосфатидилхоліни або лецитини, амінокислоти, інозитфосфати тощо. В наслідок чого, додавання його до мастильних матеріалів покращує антикорозійні характеристики та підвищує трибологічні властивості [10, 11].

Для усунення активних центрів проведено хімічну модифікацію ФК гідроксилюванням за подвійними зв'язками ненасичених жирних кислот. Цей процес полягає у введенні гідроксильних груп до подвійних зв'язків ненасичених жирних кислот ФК за допомогою пероксиду водню під каталітичною дією водорозчинних аліфатичних карбонових кислот, таких як молочна, оцтова, винна, лимонна [12]. Молочна кислота в основному використовується для продуктів, які надалі застосовуються в харчових цілях. Потім реакційну суміш нейтралізують гідроксидом натрію та

сушать під вакуумом до досягнення вмісту вологи менше ніж 1 % [12, 13]. Нейтралізація надлишку цих кислот гідроксидом натрію призводить до утворення натрійових солей, які не можливо видалити з гідроксильованого ФК, надалі через погану їх водостійкість. Це унеможливило застосування цього модифікованого продукту як сировинного компонента дисперсних фаз тиксотропних систем. З іншого боку відомо, що в синтезі дисперсних фаз комплексних кальційових мастил (кСа-мастил) як комплексоутворюючий агент застосовується оцтова кислота, тому нами запропонована технологія гідроксильовання ФК та синтез олеозагущувача високотемпературної мастильної композиції *in situ*.

Проведення хімічної модифікації ФК гідроксильованням за подвійними зв'язками ненасичених жирних кислот, що входять до його складу за схемою:



з наступним омиленням жирних компонентів та нейтралізацією оцтової кислоти гідроксидом кальцію.

Одержання пероксикислот в процесі епоксидування проходить за відсутності води. Одночасно розкриття епоксидних кілець з утворенням гідрокси-груп проходить за наявності води, як одного з реагентів. Тому синтез проводили в емульсійному середовищі водного розчину ФК, додаючи готові пероксикислоти, одержані змішуванням оцтової кислоти та пероксиду водню.

Гідроксильовання ФК проводили за наступною методикою. Масова частка загусника складала 15 % за мольного співвідношення ФК: оцтова кислота 1:5. В трьохгорлий реактор додавали ФК і H_2O у співвідношенні 1:3 мас. та створювали емульсію за перемішування 2000 об/хв впродовж 1 год за температури 25 °С. Після цього до реакційної суміші по краплях впродовж 30 хв додавали пероксикислоту, окремо приготовлену з 0.3 см³ 99 % оцтової кислоти та 1.5 г 35 % H_2O_2 . Після додавання пероксикислоти суміш витримували ще 30 хв за постійного перемішування для остаточного проходження реакції. Потім додавали оливу і решту оцтової кислоти та проводили одержання кСа-мастила за традиційною технологією з наступними стадіями:

- омилення гідроксильованих жирних кислот й нейтралізація оцтової кислоти гідроксидом кальцію у середовищі базової оливи;
- зневоднення одержаної оливно-мильної суміші;
- термомеханічне структурування мастила з наступним його охолодженням;
- гомогенізація мастила.

За цією технологією одержано наступні комплексні кальційові мастильні композиції: на стеараті (кСаSt), 12-гідроксистеараті (кСаoSt), жирних кислотах ФК (кСаФК) та гідроксокислотах

ФК (кСаФК-ОН). Мольне співвідношення індивідуальних жирних кислот до оцтової кислоти складало 1:2, а жирних кислот ФК – 1:5. Для об'єктивного порівняння властивостей зразки синтезованих кальційових мастильних композицій виготовлено за консистенцією 2 класу NLGI (National Lubricating Grease Institute). В основу системи NLGI класифікації мастил покладена їх консистенція, яка визначається за величиною «робочої» пенетрації (з перемішуванням 60 подвійних тактів). Другий клас NLGI найбільш поширений серед мастил, що промислово виготовляються, а значення їх робочої пенетрації знаходиться в межах від $265 \text{ м} \cdot 10^{-4}$ до $295 \text{ м} \cdot 10^{-4}$.

Зразки мастил досліджено лабораторними методами згідно з діючими стандартами. Об'ємно-механічні характеристики синтезованих мастил оцінювали за показниками пенетрація, механічна стабільність та температура крапання. Число пенетрації визначали за ISO 2137, яке виражається глибиною занурення в перемішане мастило конуса вагою 150 г впродовж 5 с за температури 25 °С. Оцінку механічної стабільності проводили за різницею величин пенетрації після 60 (P_1) та 100 000 (P_2) циклів перемішування $\Delta P = P_2 - P_1$. Механічну стабільність синтезованих мастил оцінювали за різницею наступним чином: за $\Delta P < 30$ – відмінна; за $\Delta P = 30-60$ – добра; за $\Delta P = 61-100$ – задовільна; за $\Delta P > 100$ – незадовільна [14]. Температуру крапання встановлювали за ISO 2176, це максимальна температура, за якої з капсуля термометра Уббелюде падає крапля мастила.

Стабільність зразків мастил характеризували за показниками колоїдна стабільність та стійкість до окиснення. Колоїдну стабільність визначали за ГОСТ 7142, суть цього методу полягає у визначенні кількості оливи, яка відпресувалася з мастила, на апараті КСА за навантаження 1000 ± 10 г. Стійкість до окиснення мастил аналізували за зміною кислотного числа після обробки на мідній пластині за ГОСТ 5734.

Антикорозійні властивості мастил оцінювали за ASTM D 4048. Суть методу полягає у витримуванні мідної пластинки у зразках мастил протягом 24 год за температури 100 °С і візуальному фіксуванні зміни кольору пластинки з еталонами корозії.

Трибологічні характеристики мастил визначали на чотирикульковій машині тертя за постійної температури, з частотою обертів 1390-1530 хв^{-1} впродовж 10 с та ступеневому підвищенні навантаження за показниками навантаження критичне (P_k) та навантаження зварювання (P_z) за ГОСТ 9490.

Результати та їх обговорення

Підвищені температури, високі швидкості та навантаження - це чинники, які одночасно впливають на мастила у процесі експлуатації та спричиняють руйнування їх структурного каркаса. В статичних умовах мастило являє собою тверду речовину. Одночасно під дією навантаження виникає пластичне деформування, під впливом якого тиксотропна система переходить у рідкий стан, а після зняття зусилля знову повертається у вихідну твердоподібну структуру. Механічна стабільність визначає характеристику загусника мастил протидіяти руйнуванню під час навантаження. Механічна стабільність – це здатність тиксотропних систем практично миттєво відновлювати свою структуру після тривалої дії деформації зсуву. Завдяки цій унікальній властивості мастило відновлює свій структурний каркас після припинення прикладання навантаження у вузлах тертя. Механічно стабільні мастила легко утримуються в вузлах тертя, що подовжує ресурс їх експлуатації. Натомість механічно нестабільні мастила достатньо швидко руйнуються, розріджуються і витікають з вузлів тертя або сильно затвердівають й перестають

потрапляти до робочих зон. Таким чином, повноцінне мастило повинно істотно не змінювати свою консистенцію, як в процесі деформації, так й за подальшого відпочинку.

Окрім того, мастила під час експлуатації зазнають впливу високих температур. Розплавлення загусника розріджує мастило з втратою межі міцності або, навпаки, його термозміцнює. Водночас це ініціює термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища.

Основні характеристики синтезованих зразків кСа-мастильних композицій та результати їх випробувань зведено у табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості синтезованих комплексних кальційових мастил на різних жирних кислотах

Найменування показника, одиниця виміру	Метод випробування	Значення показників:			
		кСаSt	кСаoSt	кСаФК	кСаФК _{ОН}
Зовнішній вигляд	ГСТУ 38.001	Одно- рідна мазь жовтого кольору	Одно- рідна мазь жовтого кольору	Одно- рідна мазь темно- корич- невого кольору	Одно- рідна мазь жовтого кольору
Температура крапання, °С	ISO 2176	> 250	> 250	> 250	> 250
Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	ГОСТ 7142 метод А	6.5	5.77	6.43	5.34
Пенетрація за 25 °С з перемішуванням 60 подвійних тактів (P ₁), м·10 ⁻⁴	ISO 2137	283	285	278	282
Механічна стабільність, м·10 ⁻⁴ : - пенетрація за 25 °С з перемішуванням 100000 подв. тактів (P ₂) - зміна показника пенетрації ΔР	ISO 2137	380	313	350	305
		97	28	72	23
Приріст кислотного числа (150 °С, 10 год), мг КОН/г	ГОСТ 5734	2.89	2.24	9.6	2.20
Корозійна дія на мідь	ASTM D 4048	1a	1a	1b	1a
Змашувальні властивості на чотирикульовій машині тертя за (20±5)°С, Н: - навантаження зварювання (P _з) - навантаження критичне (P _к)	ГОСТ 9490	2323	2323	3283	3479
		980	980	1098	1098

Основними показниками термічної стабільності мастил є температура крапання та максимальна робоча температура. Як впливає з результатів досліджень (табл. 1), температура крапання мастил, за якої воно із пластичного твердого переходить у рідкий стан, перевищує 250 °С.

Для визначення верхньої температурної межі застосування синтезованих мастил використано, як і в роботі [15], метод дериватографічного аналізу. Цей метод базується на одночасному вимірюванні маси та ентальпії досліджуваного матеріалу під час його рівномірного нагрівання у порівнянні з температурою еталона – речовини, температура якої практично збігається з температурою пічного простору. При цьому температура в печі не буде відрізнятися від температури зразка лише в тому випадку, коли в зразку не відбувається ніяких фізичних або хімічних перетворень. Відхилення температури зразка від температури нагріву свідчить про проходження фізико-хімічних перетворень в дисперсному середовищі та дисперсійній фазі мастильних композицій. На рис. 1 наведено дериватографічний аналіз комплексного кальційового

(кСаФК-ОН) мастила, криві втрати маси – термогравіметрії (ТГ) та диференціального термічного аналізу (ДТА).

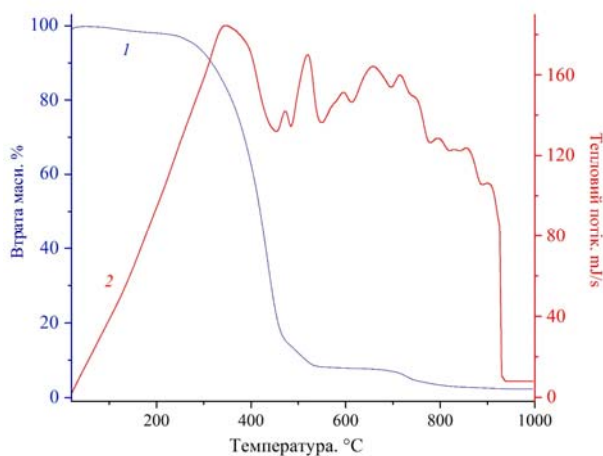


Рис. 1. Дериватограма зразка комплексного кальційового мастила на гідроксильованому фосфатидному концентраті (кСаФК-ОН): 1 – крива термогравіметрії, 2 – диференціального термічного аналізу

Як видно з кривої термогравіметрії (рис. 1, крива 1) синтезованого комплексного кальційового мастила на гідроксильованому фосфатидному концентраті, до 180-200 °С воно залишається термічно стійким, втрати маси практично відсутні. Лише за досягнення 250-300 °С починається інтенсивна втрата маси, очевидно, з хімічним розкладом в інтервалі 350-450 °С як самого загусника, так і дисперсійного середовища мастила. Водночас синтезовано мастило кСаФК-ОН з гліцеролфосфатидами кальцію, як й інші мастила на мильних загусниках, утворюють осад, який залишається сталим в інтервалі температур 650-1000 °С.

На кривій диференціального термічного аналізу (рис. 1, крива 2), починаючи з температури 350 °С, спостерігається низка екзотермічних ефектів, які характеризують термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища та дисперсної фази мастила.

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

Відомо, що кСа-мастила на нафтових дисперсійних середовищах працездатні за температур 180-200 °С та характеризуються добрими змащувальними властивостями.

Як свідчать дані табл. 1, застосування як загусника мастил кальційових миль гідрокси кислот ФК дозволяє одержати продукт, який характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стабільністю до окиснення та механічної дії, не викликають корозію кольорових металів.

Хімічні перетворення дозволили усунути нестабільні центри та додатково ввести функціональні ОН-групи за подвійними зв'язками, вирішивши проблему низької термоокиснювальної стабільності ФК, в наслідок чого синтезоване мастило кСаФК-ОН на його основі характеризується термостабільністю та стійкістю до руйнування. Разом з тим наявність одночасно двох активних елементів (P, N) [10, 11] підвищує трибологічні властивості мастил зразків кСаФК так СаФК-ОН.

Таким чином, мастило на кальційових милах гідроксильованого ФК за механічною стабільністю, температурою крапання і стійкістю до окиснення знаходиться на рівні зі зразком

кСаоStна 12-гідроксистеараті кальцію, одночасно з тим характеризується добрими протизадирними властивостями (EP – extreme pressure) без додаткового введення модифікаторів тертя.

Проведено порівняльні випробування синтезованого зразка мастила кСаФК-ОН з комерційним антифрикційним мастилом Уніол-2 (ГОСТ 23510-79), що призначено для змащування вузлів тертя промислового обладнання в діапазоні температур від – 10 до + 160 °С. Мастило являє собою нафтову оливу загущену кальційовими милами жирних кислот, стабілізовану ацетатом кальцію з додаванням антиокислювального й протизношувального додатків. Результати порівняльних досліджень їх властивостей наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Властивості синтезованого СаФК-ОН мастила у порівнянні з товарним мастилом Уніол-2

Найменування показника, одиниця виміру	Метод випробування	Значення показників для мастил	
		кСаФК-ОН	Уніол-2
Пенетрація при 25 °С, мм·10 ⁻¹ , з перемішуванням: - 60 подвійних тактів - 100000 подв. тактів - ΔР	ASTM D 217	282	336
		305	428
		23	92
		> 250	233
Температура крапання, °С	ISO 2176	> 250	233
Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	ГОСТ 7142 метод А	5.34	10.92
Приріст кислотного числа (150 °С, 10 год.), мг КОН/г	ГОСТ 5734	2.20	2.89
Корозійна дія на мідь	ASTM D 4048	1a	1a
Границя міцності на зсув, Па: - при 50 °С - при 80 °С	ГОСТ 7143 метод Б	405	320
		295	250
Змащувальні властивості на чотирикульковій машині тертя за (20±5) °С, Н: - навантаження зварювання (Р _з) - навантаження критичне (Р _к)	ГОСТ 9490	3479	2323
		1098	980
Захисні властивості в динамічних умовах: - швидкість корозії, мм/рік	«Динакоротест»	2.0·10 ⁻⁴	4.3·10 ⁻⁴

Крім лабораторних методів зразки мастил випробувано на спеціальному стенді «Динакоротест», який оцінює захисні властивості мастил у динамічних умовах [16] за величиною швидкості корозії підшипників кочення. В основі методики використано прямий метод вимірювання поляризаційного опору.

Наведені у табл. 2 дані свідчать про те, що застосування як компонента загусника мастил гідроксильованих жирних кислот модифікованого ФК, дозволило одержати нову мастильну композицію, яка характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стійкістю до окиснення та механічної дії. Наявність фосфор– і нітроген вмісних сполук, які входять до складу ФК, дозволили покращити протизношувальні властивості кСаФК-ОН за показником Р_к на дві ступені навантажувального ряду та підвищити протизадирні властивості (Р_з) більш ніж на 1000 Н у порівнянні з мастилом Уніол-2, яке має у своєму складі антиокислювальний і протизношувальний додатки.

За результатами досліджень механічної стабільності запропонованого мастила за зміною показника пенетрації після тривалого механічного руйнування (табл. 2), застосування у складі загусника кальційових мил гідрокси кислот модифікованого ФК призводить до покращення

механічної стабільності мастил - різниця (ΔP) розробленого мастила у порівнянні з товарним значно зменшилася. Це дає змогу прогнозувати тривалу експлуатацію у вузлах тертя нового мастила без руйнування та витікання.

Підсумовуючи отримані результати порівняльних досліджень, можна констатувати, що антифрикційне мастило на базі гідроксильованих побічних продуктів від олієжирового виробництва показало високі експлуатаційні характеристики. Його трибологічні властивості забезпечуються наявними фосфоровмісними залишками. А утворений комплексний мильний загусник мастила характеризується високими об'ємно-механічними властивостями, стійкістю до окиснення та працездатністю за високих температур.

Висновки

1. Проведено хімічну модифікацію побічних продуктів від олієжирового виробництва з метою надання їм термостійких властивостей. Направленим синтезом проведено гідроксильовання за подвійними зв'язками фосфатидних концентратів й одержані продукти, які є перспективними компонентами високотемпературних дисперсних фаз мильних мастил.
2. Запропонована безвідходна технологія гідроксильовання фосфатидного концентрату та синтезу олеозагущувача комплексної кальційової мастильної композиції *in situ*.
3. З використанням гідроксильованого олеозагущувача розроблено комплексне кальційове мастило, яке характеризується високою механічною стабільністю та верхньою температурною межею застосування 180-200 °С. Встановлено, що наявність гліцеролфос-фатидів кальцію покращують змащувальні властивості без додаткового введення модифікаторів тертя та знаходяться на рівні з товарними мастилами з додатками.

Література

1. Jopen M., Degen P., Henzler S., Grabe B., Hiller W., Weberskirch R. Polyurea thickened lubricating grease – the effect of degree of polymerization on rheological and tribological properties. *Polymers*, 2022, **14**(4), 795.
2. Ishchuk Yu. Lubricating grease manufacturing technology. – New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 2006. – 224 p.
3. 2021 NLGI lubricating grease production survey. – Liberty, Missouri, 2022. – 30 p.
4. Lubricants and lubrication. Third, completely revised and enlarged edition. (T. Mang, W. Dresel – Eds.). – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017. – 1262 p.
5. Hurd P.W. The chemistry of castor oil and its derivatives. *NLGI Spokesman*, 1996, **60**(1), 14–23.
6. Alwaseem H., Donahue C.J., Marincean S. Catalytic transfer hydrogenation of castor oil. *J. Chem. Educ.*, 2014, **91**(4), 575–578.
7. Jayant M., Sahu N.P., Deo A.D. et al. Effective valorization of agro-waste of castor oil extraction industry as feed stock for sustainable fish production. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2021, **15**(4), 1126–1140.
8. Granger D., Maghrabi Sh. Modified fatty acids as alternative soap thickeners for lubricating greases. *NLGI Spokesman*, 2022, **85**(6), 28–37.
9. Papeikin O., Safronov O., Bodachivska L., Venger I. Synthesis and properties of urea greases based on aminoamides of plant oil phosphatides. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2020, **4**(6(106)), 54–60.
10. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В. Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування. *Каталіз та нафтохімія*, 2012, **21**, 104–109.
11. Li W., Wu Y., Wang X., Liu W. Study of soy bean lecithin as multifunctional lubricating additives. *Ind. Lubr. Tribol.*, 2013, **65**(6), 466–471.

12. Joshi A., Paratkar S.G., Thorat B.N. Modification of lecithin by physical, chemical and enzymatic methods. *Eur. J. LipidSci. Technol.*, 2006, **108**(4), 363–373.
13. Nyankson E., Demir M., Gonen M., Gupta R.B. Interfacially–active hydroxylated soybean lecithin dispersant for grude oil spill remediation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**(4), 2056–2067.
14. Klamann D. Lubricants and related products. Synthesis, properties, applications, international standards. – Verlag Chemie, Weinheim, 1984. – 489 p.
15. Zheleznyi L., Pop G., Papeikin O., Venger I., Bodachivska L. Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2017, **3**(6(87)), 9–14.
16. Papeykin O.O., Kobylyansky E.V., Zhelyezny L.V., Kravchenko O.R., Ishchuk Yu.L. Resisting corrosion. *Lubes 'n' Greases*, 2006, **12**(11), 44–50.

References

1. Jopen M., Degen P., Henzler S., Grabe B., Hiller W., Weberskirch R. Polyurea thickened lubricating grease – the effect of degree of polymerization on rheological and tribological properties. *Polymers*, 2022, **14**(4), 795.
2. Ishchuk Yu. Lubricating grease manufacturing technology. – New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 2006. – 224 p.
3. 2021 NLGI lubricating grease production survey. – Liberty, Missouri, 2022. – 30 p.
4. Lubricants and lubrication. Third, completely revised and enlarged edition. (T. Mang, W. Dresel – Eds.). – Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2017. – 1262.
5. Hurd P.W. The chemistry of castor oil and its derivatives. *NLGI Spokesman*, 1996, **60**(1), 14–23.
6. Alwaseem H., Donahue C.J., Marincean S. Catalytic transfer hydrogenation of castor oil. *J. Chem. Educ.*, 2014, **91**(4), 575–578.
7. Jayant M., Sahu N.P., Deo A.D. et al. Effective valorization of agro-waste of castor oil extraction industry as feed stock for sustainable fish production. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2021, **15**(4), 1126–1140.
8. Granger D., Maghrabi Sh. Modified fatty acids as alternative soap thickeners for lubricating greases. *NLGI Spokesman*, 2022, **85**(6), 28–37.
9. Papeikin O., Safronov O., Bodachivska L., Venger I. Synthesis and properties of urea greases based on aminoamides of plantoil phosphatides. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2020, **4**(6(106)), 54–60.
10. Pop G.S., Bodachivska L.Ju., Zhelezny L.V. Transformation of triglycerides and phosphatides of oils by amines: synthesis, properties, applications. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **21**, 104–109. [in Ukrainian].
11. Li W., Wu Y., Wang X., Liu W. Study of soy bean lecithin as multifunctional lubricating additives. *Ind. Lubr. Tribol.*, 2013, **65**(6), 466–471.
12. Joshi A., Paratkar S.G., Thorat B.N. Modification of lecithin by physical, chemical and enzymatic methods. *Eur. J. LipidSci. Technol.*, 2006, **108**(4), 363–373.
13. Nyankson E., Demir M., Gonen M., Gupta R.B. Interfacially–active hydroxylated soybean lecithin dispersant for grude oil spill remediation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**(4), 2056–2067.
14. Klamann D. Lubricants and related products. Synthesis, properties, applications, international standards. – Verlag Chemie, Weinheim, 1984. – 489 p.
15. Zheleznyi L., Pop G., Papeikin O., Venger I., Bodachivska L. Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2017, **3**(6(87)), 9–14.
16. Papeykin O.O., Kobylyansky E.V., Zhelyezny L.V., Kravchenko O.R., Ishchuk Yu.L. Resisting corrosion. *Lubes 'n' Greases*, 2006, **12**(11), 44–50.

Надійшла до редакції 19.09.2022 р.

Obtaining high-quality antifriction grease based on modified fatty acid raw materials

Oleksii O. Papeikin, Irina O. Venger, Larysa Yu. Bodachivska

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
1 Murmanska Str, Kyiv, 02094, Ukraine, papeikin@hotmail.com*

Currently, the highest quality greases are made on the basis of 12-hydroxystearic acid soaps. But over 80 % of the world's raw material source of this fatty acid - castor oil - is concentrated in South Asia. This prompts grease manufacturers to search for alternative raw materials for the production of greases with high thixotropic properties. The paper demonstrates the possibility of using phosphatide concentrates as components of high-temperature greases. Active groups in their composition— -OH, -NH₂, -CONH, -COOH, -PO(OH)₂ provide improved protective and tribochemical properties to lubricating compositions, but the existing double bonds impair their antioxidant resistance. Therefore, a technology for chemical modification of phosphatide concentrate by hydroxylation of unsaturated bonds with subsequent saponification and insitu complexation of the lubricating composition has been developed. The physico-chemical properties of the developed complex calcium grease were studied and a comparative analysis of their quality indicators with greases based on 12-hydroxystearic, stearic acids and unmodified phosphatide concentrate was carried out. The synthesized grease is characterized by high mechanical, colloidal stability and high-temperature properties, its upper temperature limit of application, which is established by the method of derivatographic analysis, reaches 180-200 °C. In addition, this thixotropic system is resistant to oxidation, does not cause corrosion of non-ferrous metals and is able to work in contact with water. Phosphorus-containing residues improve the lubricating properties of the synthesized composition without the addition of tribological modifiers and surpass the functional additives contained in the commercial grease Uniol-2. The conducted tests prove the promising application of hydroxylated phosphatide concentrates as components of high-temperature dispersed phases of soap compositions.

Keywords: phosphatide concentrate, hydroxylation, oleochemical thickener, complex calcium grease