

Ранський А.П.,*
Диха О.В.,**
Петрук Р.В.,*

*Вінницький національний
технічний університет,

**Хмельницький національний університет

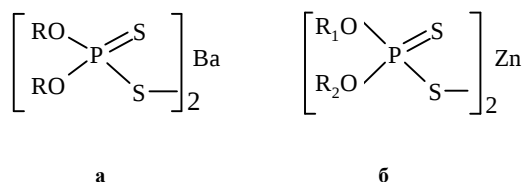
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИСАДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Вступ

Для ринку українських нафтопродуктів є необхідність виробництва власних присадок різного типу, зокрема, присадок типу ДФ-11, які входять в склад майже 80 % товарних моторних масел [1]. Виробництво цієї присадки в Україні забезпечується власною сировиною – оксидом цинку та спиртами. Є необхідність закупляти за кордоном лише п'ятисірний фосфор.

Поширеним способом синтезу диалкілдитіофосфатів металів (присадок ДФ) є взаємодія різних спиртів з сульфідом фосфору (V) з наступною нейтралізацією отриманих кислих ефірів дитіофосфорної кислоти гідроксидами відповідних металів[2]:

Найбільш широке застосування отримали присадки, що випускаються в промислових масштабах ДФ-1 та ДФ-11:



де а – ДФ-1;

б – ДФ-11; R = алкіл $\leq \text{C}_{20}$; R¹ = алкіл C₃-C₄; R² = C₅-C₁₀.

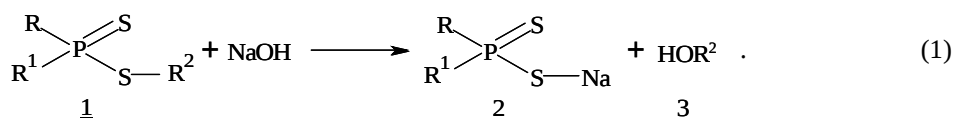
Нами раніше були досліджені експлуатаційні характеристики індустриальної оливи И-40А в присутності змішанолігандних комплексів міді (II) загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{CX}_3\text{COO})_2]_2$, що мали у своєму складі металолігандний координаційний вузол CuN_2S_2 [1]. З метою подальшого встановлення залежності трибо технічних характеристик індустриальних олив від природи металу та його лігандного оточення було цікаво дослідити координаційні сполуки деяких 3d-металів на основі похідних диалкілдитіофосфатної кислоти, що мають у своєму складі металолігандний координаційний вузол MS_4 [2 - 5].

На сьогодні до класичних оливорозчинних модифікаторів тертя можна віднести метал-хелати барію та цинку диалкілових естерів дитіофосфатної кислоти, промислової класифікації, відповідно ДФ-1 та ДФ-11, що мають поліфункціональні властивості [6]. В останній час підвищений інтерес до фосфоровмісних модифікаторів тертя зріс не лише тому, що вони є одночасно протизносними, антикорозійними, антифрикційними та антиокислювальними присадними матеріалами а і тому, що механізми тертя мастильних матеріалів до складу яких входять вище перелічені сполуки, почали розглядати як впорядковані структуровані на поверхні тертя наночастинки [7]. При цьому слід відмітити, що поєднання теоретичних положень стосовно тертя і практичних досягнень сучасної нанотехнології дозволяє пояснити багато процесів, що проходять в парах тертя і використовувати цей «творчий союз» не як руйнівне явище природи, а як у випадку, скажімо, вибіркового переносу, а як самоорганізований створювальний процес.

Постановка задачі

Мастильні матеріали, що включають до свого складу фосфорорганічні сполуки та їх металокомплекси, постійно розширюють свій асортимент. Це можна пояснити не лише високими полі функціональними властивостями самої присадки, наприклад, ДФ-11, ДФ-5, ДФ-9, ДФ-И, лубрізол, 1060 і 360, а і їх можливістю утворювати вискоєфективні синергетичні суміші з сукцинамідами, нафтен атами деяких металів, дитіоксантогенатами тощо. Тому кількість синергетичних явищ в цій галузі постійно збільшується в геометричній прогресії. Так, можна відмітити синтез μ -аксо [біс(дипропілдитіофосфато) оксомолібденум (V) [8], біс(0,0-неопентілендитіофосфато) нікол (II) [9] та деяких інших похідних дитіофосфатної кислоти [10]. Однак, всі ці синтетичні розробки отримання кінцевих похідних дитіофосфатної кислоти мають ряд суттєвих недоліків: багатостадійність та складність хімічних перетворень, не дивлячись на досить задовільний вихід кінцевих продуктів (70 - 85 % мас.); високу ціну вихідних сполук та невисоку комерційну привабливість у випадку промислового виробництва.

Враховуючи вище означені недоліки та перспективність використання похідних дитіофосфатної кислоти в якості модифікуючих добавок до індустриальних олив, останні були отримані нами неповним лужним гідролізом непридатних фосфоровмісних пестицидних препаратів за схемою [11]:



Продукти неповного лужного гідролізу Na-солі диалкілових естерів дитіофосфатної кислоти **2** наведені в табл. 1.

Таблиця 1

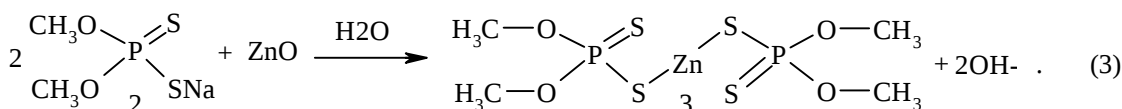
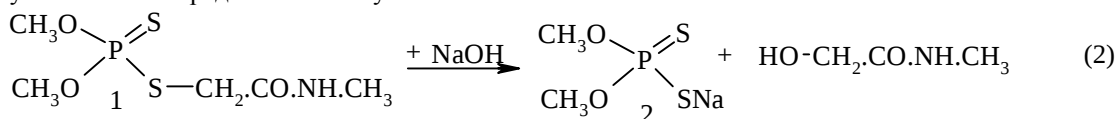
Фосфорвмісні пестицидні препарати, які гідролізуються за схемою (1)

№ п/п	Назва ПП, що гідролізується	Структура вихідного ПП		
		R	R ¹	R ²
1	Бі-58, диметоат, рогор, фосфамід, данадім	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ -C(=O)-NH-CH ₃
2	Бенсулід, бетазан, префар	C ₃ H ₇ O	C ₃ H ₇ O	(CH ₂) ₂ NH-SO ₂ -C ₆ H ₅
3	Дифонат, фонофос	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅
4	Антіо, форматіон	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ -C(=O)-N(CH ₃) ₃ -C(=O)H
5	Піперфос, рилоф	C ₃ H ₇ O	C ₃ H ₇ O	CH ₂ -C(=O)-NC ₅ H ₆ -CH ₃
6	Хлормефос, дотан	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -Cl
7	Фозалон, бензофосфат, золон, рубитокс	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -N(CO ₂)-C ₆ H ₅ Cl
8	Азинфос-метил, гузатіон-м, гутіон	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ -N ₃ C(=O)C ₆ H ₄
9	Каунтер, тербуфос	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -C(-CH ₃) ₃
10	Метил-паратіон, метафос, вофатокс, метацид, фолідол	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₆ H ₄ -NO ₂
11	Амофос	CH ₃ O	CH ₃ O	(CH ₂) ₂ -NH-C(=O)CH ₃
12	Афідан	C ₃ H ₇ O	C ₃ H ₇ O	CH ₂ C(=O)C ₂ H ₅
13	Карбофос, малатіон, фостіон, фосфотіон	CH ₃ O	CH ₃ O	(CH ₂ C(=O)OC ₂ H ₅) ₂
14	Дельнав, діоксатіон, навадел, руфос, сикаден	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₆ O ₂
15	Супацид, метідатіон, ультрацид	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ -N ₂ -C(=O)S-CH(-OCH ₃)
16	Фенкаптон, г 28029, фенатол, фенудін	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₄ Cl ₂
17	Цидіал, паптіон, фентоан, елсан	CH ₃ O	CH ₃ O	CH(-C ₆ H ₅)-C(=O)-OC ₂ H ₅
18	Сайфос, азитіон, меназон, сафазон, сафікол	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ -C ₃ N ₃ -(NH ₂) ₂
19	Фталофос, децемтіон, імідан, пролат, сафадон, фосмет	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ -N-(C(=O)) ₂ -C ₆ H ₄
20	Інтратіон, м81, тіометон, екавіт, екатін	CH ₃ O	CH ₃ O	(CH ₂) ₂ -S-C ₂ H ₅

Експериментальна частина

Об'єктом для дослідження лужного гідролізу було взято некондиційний ФОП диметоат, який в Україні продається під назвою Бі-58 (0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойл-метил) - дітіофосфат), вироблений хімічною фірмою BASF (ТОВ «БАСФ Т.О.В.», м. Київ, Україна), кінцева дата споживання якого закінчилась у 2008 році.

Гідроліз ПП диметоат проводили в тригорлому реакторі обладнаному механічною мішалкою, зворотним холодильником Лібіха та крапельною воронкою. При цьому реактор мав зовнішній обігрів за допомогою бані з теплоносієм та контактним термометром для автоматичного регулювання температури, як це було зазначено в роботі [11]. Так, хімічне перетворення, наприклад, дослідженого пестицидного препарату Бі-58 можна представити наступними схемами:



Отримання біс(О,О-диметилдитіофосфату) цинку(II). В тригорлий реактор завантажили 52,5 мл (0,1 моль) 40 %-го розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 20 мл 20 %-го водного розчину NaOH (0,1 моль) та витримували реакційну масу протягом 1 годин при температурі 95 - 98 °С. Далі добавили порошкоподібний цинк оксид (0,05 моль) 4,07 г. Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5 °С) водою. Для додаткової очистки від органічних залишків осад повторно промивали циклогексанолом. Максимальний вихід склав 13,44 г

(70,41 % мас.). В рівняннях (2) - (3) показано поетапне перетворення пестициду Бі-58 з діючою речовиною диметоатом (1) до проміжної сполуки 2 0,0-диметилдитіофосфату натрію, а далі перетворенні його до сполуки 3, яка є відомою присадкою до мастил ДФ-11(ZDTP). Вихід та фізико-хімічні характеристики інших метал-хелатів наведено в табл. 2.

Елементний аналіз на метал в наведених сполуках (табл. 2) проводили на плазмовому спектрометрі JY 38 PLUS (ПП «Плазмотек», смт. Глухівці, Козітинський р-н, Вінницька область).

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук

№ п/п	Брутто-формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Колір кристалів	Знайдено, %			Визначено, %		
				P	S	M	P	S	M
1	$((\text{CH}_3\text{O})\text{PS}_2)_2\text{Zn}$	216	білий	16,37	33,86	14,33	16,31	33,77	17,22
2	$((\text{CH}_3\text{O})\text{PS}_2)_2\text{Cu}$	розкл	чорний	16,38	22,90	16,97	16,39	22,94	16,81
3	$((\text{CH}_3\text{O})\text{PS}_2)_2\text{Ni}$	232	зелений	16,75	34,42	15,28	16,60	34,38	15,73
4	$((\text{CH}_3\text{O})\text{PS}_2)_2\text{Co}$	розкл	малиновий	16,62	34,47	15,37	16,59	34,36	15,78

Приготування мастильних композицій. До 25 - 30 мл індустріальної оливи І-40А додавали 0,044 г синтезованої присадки ДФ-11. Далі розчин нагрівали до 60 - 70 °С та перемішували до повної гомогенізації суміші. Об'єм отриманого гомогенного розчину доводили до 50 мл додаванням індустріальної оливи І-40А. При незначному перемішуванні розчин знову ставав гомогенним. Решту мастильних композицій з різним вмістом присадки ДФ-11 готували аналогічно. Склади отриманих мастильних композицій на основі біс(О,О-диметилдитіофосфату) цинку (ІІ) наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Склади мастильних композицій на основі біс(О,О-диметилдитіофосфату) цинку (ІІ)

Назва мастильної композиції	Концентрація вмісту присадки, %мас	Маса введеної присадки, г	Базова олива	Об'єм отриманої мастильної композиції, мл
Базова олива (суміш 0)	0,0	0,0	І-40А	50
Суміш 1	0,1	0,044	І-40А	50
Суміш 2	0,5	0,220	І-40А	50
Суміш 3	1,0	0,440	І-40А	50
Суміш 4	2,2	0,968	І-40А	50

Методика дослідження зношування змащених поверхонь за чотирикульковою схемою. Метод випробувань мастил проводили чотирикульковою машині тертя (4МТ) за стандартизованою схемою. При цьому основним вузлом є робочий вузол, принципова конструкція якого показана на рис. 1. Верхній шар(кулька) 1 базується безпосередньо в спеціально змонтованій виточці кінця шпинделя, що виключає биття кульки при обертанні і підвищує жорсткість вузла привода. Нижні три кульки 2 діаметром 12,7 мм установлюються на загартовану і відшліфовану поверхню опори 3.

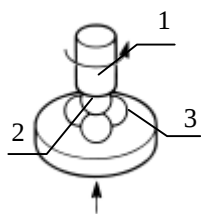


Рис. 1 – Принципова схема тертя чотирикулькової установки [12]

Як базову інформацію при іспитах вимірюють знос кульок. Однак, при відсутності рішень контактної задачі зі зносом для пари кульок, використання результатів іспитів і вимірів зносу носить якісний характер.

В даній роботі застосовувався метод випробувань на знос зі змащенням за чотирикульковою схемою з визначенням параметрів моделей сталого зношування[12].

Ставиться задача визначення параметрів K_w і m інтенсивності зношування I з рішення контактної задачі як критерій ефективності мастильного матеріалу відповідно до рівняння 4.

$$I = K_w \sigma^m \quad (4)$$

Нехай з експериментів відомі результати іспитів у двох точках: $(a_1 S_1)$, $(a_2 S_2)$ за інших рівних умов, у тому числі і по навантаженню.

Система рівнянь для двох зазначених іспитів:

$$\left. \begin{aligned} (a_1)^{2m+2} &= (2m+2)R_{np}K_w\left(\frac{Q_1}{\pi}\right)^m S_{11}(C_1a_1+1); \\ (a_2)^{2m+2} &= (2m+2)R_{np}K_w\left(\frac{Q_1}{\pi}\right)^m S_{12}(C_1a_1+1). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Склавши відношення цих рівнянь ліворуч і праворуч, отримаємо:

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{2m+2} = \frac{S_{11}(C_1a_1+1)}{S_{12}(C_1a_2+1)} \quad (6)$$

Звідси вираз для визначення показника ступеня m :

$$m = \frac{\lg \frac{S_{11}(C_1a_1+1)}{S_{12}(C_1a_2+1)}}{2 \lg\left(\frac{a_1}{a_2}\right)} - 1. \quad (7)$$

Другий параметр K_w знаходимо з одного з рівнянь:

$$K_w = \frac{a_1^{2m+2}}{(2m+2)R_{np}\left(\frac{Q_1}{\pi}\right)^m S_{11}(C_1a_1+1)}. \quad (8)$$

Таблиця 4

Вихідні дані випробувань тертя для чотиришарикової установки

Назва показника і одиниці вимірювання	Умовне позначення	Числове значення
Радіус контактуючих тіл, мм	$R_1 = R_2$	6,35
Навантаження, кг	Q	3,120
Навантаження, що діє на кожен кулю, кг	Q_1	1,274
Швидкість обертання, об/хв	n	950
Контактний тиск, Н/мм ²	σ	50

Отримані результати випробувань представлені в табл. 5 та на рис. 2.

а, мм

Рис. 2 – Результати випробувань мастильних композицій на основі біс (О,О-диметилтіюфосфато) цинку(II) в різних концентраціях та різного часу випробувань

Дві базові точки залежності $a_1 = 0,31$ мм, $t_1 = 60$ хв, $a_2 = 0,4335$ мм, $t_2 = 120$ хв.

Визначення шляху тертя для точок a_1 і a_2 проводиться по формулі 9:

$$S_1 = 2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot n \cdot t = 2 \pi \cdot 0,574 \cdot R \cdot n \cdot t. \quad (9)$$

Таблиця 5

**Результати випробувань тертя мастильної композиції
з синтезованою присадкою ДФ-11 різної концентрації**

Масляна композиція	Зношування(a), мм				
	час тертя 15 хв	час тертя 30 хв	час тертя 60 хв	час тертя 90 хв	час тертя 120 хв
Базова олива (суміш 0)	0,09	0,178	0,31	0,38	0,4335
Суміш 1	0,07	0,115	0,221	0,27	0,315
Суміш 2	0,065	0,105	0,21	0,25	0,3
Суміш 3	0,041	0,092	0,175	0,21	0,24
Суміш 4	0,05	0,099	0,19	0,23	0,265

При $t_1 = 60$ хв та $t_2 = 120$ хв шлях тертя буде для точки a_1 складати $S_{11} = 1,312 \cdot 10^6$ мм, а для точки $a_2 - S_{11} = 2,625 \cdot 10^6$ мм.

Допоміжна величина C_1 визначається по формулі 10, і складає 0,26 1/мм.

$$C_1 = \frac{3}{\pi \cdot r_1}. \quad (10)$$

Приведений радіус визначається по формулі 8 і складає 3,175 мм:

$$R_{np} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} = \frac{R}{2}. \quad (11)$$

Параметри моделі зношування для матеріалу кульки m та K_w визначаються за формулою 7 та 8 відповідно і занесені до табл. 6. Визначення інтенсивності зношування при однаковому значенні контактного тиску проводять по формулі 4 та занесена до табл. 6.

Таблиця 6

Показники зношування для різних масляних композицій

Мастильна композиція	Показник m , г	Коефіцієнт інтенсивності зношування K_w , мм ² /Н	Інтенсивність зношування
Базова олива (Суміш 0)	$7,78 \cdot 10^{-2}$	$7,4025 \cdot 10^{-9}$	$10,036 \cdot 10^{-9}$
Суміш 1	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$5,2329 \cdot 10^{-9}$	$5,4558 \cdot 10^{-9}$
Суміш 2	$0,29778 \cdot 10^{-2}$	$4,9375 \cdot 10^{-9}$	$4,9953 \cdot 10^{-9}$
Суміш 3	$16,44 \cdot 10^{-2}$	$1,3883 \cdot 10^{-9}$	$2,6407 \cdot 10^{-9}$
Суміш 4	$6,99 \cdot 10^{-2}$	$2,7741 \cdot 10^{-9}$	$3,6469 \cdot 10^{-9}$

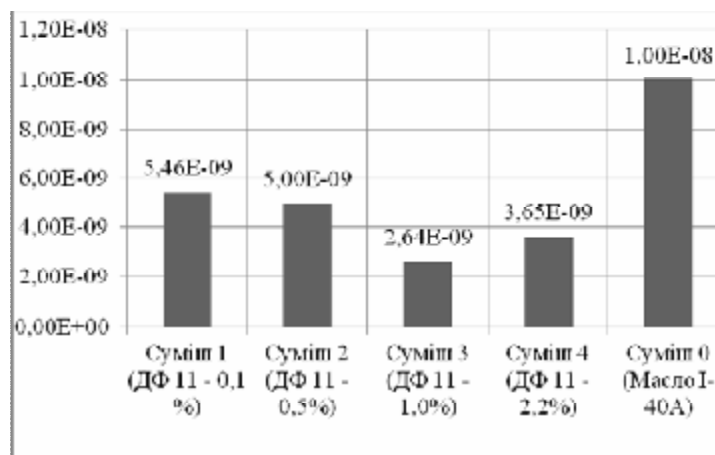


Рис. 3 – Інтенсивність зношування мастильних композицій з різним вмістом дослідженої присадки

Наведені на рисунку дані показують, що найбільшу інтенсивність зношування має мастильна композиція без присадок, а найменшу з присадкою 1 % мас.

Висновки

Некондиційні пестицидні препарати становлять значний негативний вплив на довкілля та здоров'я людей. Їх переробка або утилізація є важливим завданням. Термічні методи не дозволяють використати продукти переробки, тоді як переробка за допомогою реагентних методів дозволяє отримати вторинні продукти корисні для промисловості України. Запропонований метод переробки фосфоровмісного пестицидного препарату Бі-58 з діючою речовиною диметоат до вторинного продукту присадки до індустриальних мастил ДФ-11. Синтезована присадка володіє відмінними протизносними властивостями.

1. Показано принципову можливість синтезу присадок до індустриальних олиф з великої кількості непридатних фосфоровмісних пестицидів, накопичених на складах України.

2. Досліджені триботехнічні характеристики синтезованої присадки ДФ-11 за допомогою чотири кулькової установки тертя та встановлено її протизносні властивості.

3. На основі синтезованої з пестициду диметоат присадки ДФ-11 приготовлено мастильні композиції різної концентрації і експериментально встановлено оптимальну концентрацію на рівні 1 %.

Література

1. Ранський А.П., Гордієнко О.А. Дослідження присадних матеріалів на основі тріналогенпохідних карбонових кислот в оливі І-40А // Проблеми трибології. – 2012. – № 1. – С. 55-61.
2. Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP // Tribology letters. – 2004. – Vol.17, No.3. – P. 469-489.
3. Kirichenko G.N., Glazunova V.I., Desyatkin A.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of new polyfunctional additives of lubrication oils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol.82, No.1. – P. 94-97.
4. Evstafev V.P., Kononova E.A., Levin A.K., Trofimova G.L. A new dithiophosphate additive for lubricating oils // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2001. – Vol.37., No.6. – P. 427-431.
5. Graham J.F., McCague C., Norton P.R. Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates // Tribology letters. – 1999. – No.6. – P. 149-157.
6. Ранський А.П., Бойченко С.В., Гордієнко О.А., Діденко Н.О. Волошинець В.А. Композиційні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез Дослідження. Використання. – Вінниця, ВНТУ, 2012 – 327 с.
7. Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. Высокоэффективные модификаторы трения на основе наноразмерных материалов. Режим доступа до матеріалу: www.tribo.ru – 12.40.2009.
8. Ratnani R., Bohra R., Srivastava G., Mahrorta R.C. Crystal and molecular structure of μ -oxobis [bis (dipropyldithiophosphato)oxomolybdenum(V)] // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Reseach. – 1990. – Vol.20, No.6. – P. 541-544.
9. Bingham A.L., Drake J.E., Saraswatt K., Nirwan M., Hursthouse M.B., Light M.E., Ratnani R. Crystal structure of bis (0,0-neopentylene dithiophosphato) nickel(II) $\text{Ni}[\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CH}_2\text{CHMeO}]_2$ // Journal of chemical Crystallography. – 2006. – Vol.2, No.12. – P. 320-326.
10. Sofronov A.V., Nizamov I.S., Almetkina L.A., Nikitina L.E., Fatyhova D.G. // Russian journal of general chemistry. – 2010. – Vol.80, No.7. – P. 1267-1271.
11. Ранський А.П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів / Ранський А.П., Петрук Р.В./ Вісник НАУ 2012. – № 1. – С. 258-265.
12. Контакт, трение и износ смазанных поверхностей: Монография / А.Г. Кузьменко, А.В. Дыха. – Хмельницкий: ХНУ, 2007. – 344 с.

Надійшла 25.05.2012