

УДК 621.762.3.(088.8)

Г.О. Сіренко¹, О.В. Кузишин¹, О.Г. Сіренко², О.В. Шийчук¹, В.І. Кириченко³

Хімічна структура та антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

²Національний ботанічний сад імені М.М. Гришка НАНУ,

вул. Тимірязєвська, 1, м. Київ, 01014, Україна

³Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Розглянуто доцільність використання рослинних олив у якості мастильних матеріалів для металевих поверхонь. Досліджено ІЧ-спектри мастильних матеріалів, на основі модифікованої ріпакової олії, а також ІЧ-спектри даних мастил після трибологічних випробувань. Досліджено ІЧ-спектри рослинних олив у порівнянні з ріпаковою олією. Наведені результати дослідження ІЧ-спектрів кедрової олії з двох гір Карпат у порівнянні з кедровою олією з гір Алтаю.

Ключові слова: рослинні олії, мастильні матеріали, ІЧ-спектри, металеві поверхні.

H.O. Sirenko¹, O.V. Kuzyshyn¹, O.H. Sirenko², O.V. Shyichuk¹, V.I. Kyrychenko³

Chemical Structure and Antifriction Properties of Vegetable Oils and its Chemical Modifications

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

²M.M. Gryshko National Botanic Garden NASU,

1, Timiryazevska Str., Kyiv, 01014, Ukraine

³Khmelnitsky National University,

11, Instytutaska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The vegetable oils as lubricating materials for metal surfaces have been considered. Infrared spectrums of vegetable oils in comparison with rape (seed) oil are investigated. The investigation results of infrared spectrums of cedar (tree) oil from the Carpathian mountains in comparison with Siberion stone pine are shown.

Key words: vegetable oils, lubricating materials, infrared spectrums, metal surfaces.

Стаття постуила до редакції 18.12.2012; прийнята до друку 11.02.2013.

Вступ

Рослинні оливи перспективні як самостійні мастильні матеріали, так і дисперсійні середовища для композиційних рідких і пластичних мастил та рідких палив. Сучасний стан використання рослинних олій як мастильних матеріалів – машинних олив, пластичних мастил, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), мастильних паст, брикетів і покриттів – періодично висвітлюється в публікаціях [1-37].

Дослідження фізико-хімії і технології рослинних олив як антифрикційних матеріалів та створення композиційних мастил на їх основі стимулює прогнозована у майбутньому вичерпаність розвіданих покладів вугілля, нафти та газу. Рослинні оливи стають конкурентно-здатними серед мастильних матеріалів, отриманих з нафти, газу та вугілля, як дешеві, нетоксичні і такі, що підлягають майже 100% біологічному розкладу за 7-21 добу та значному хімічному та біологічному поглинанню кисню. Мінеральні і синтетичні мастила, які використовує сучасна техніка, є потужними забруднювачами навколишнього середовища. Окрім того, базові мінеральні і синтетичні оливи (за виключенням полігліколів), більшість їх загущувачів і добавок спеціального призначення мають низьку швидкість біологічного розкладу, малий коефіцієнт хімічного і біологічного

поглинання кисню та часто-густо токсичні [2, 10]. Рослини, в т.ч. і ріпакова, оливи значно перевищують мінеральні і синтетичні оливи за екологічними властивостями [4, 11].

У роботі [3] на чотирикульовій машині тертя (число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань на одному ступені навантаження 10 с, кульки зі сталі ШХ-9; HRC 60-62) досліджено протизадирні та антифрикційні властивості рослинних олив: оливкової, кукурудзяної, соняшnikової, рицинової олій, а також олій з плодів кiсточок сливи, вишні, абрикоса та насіння арахісу, ріпаку, томатів і винограду.

Виконаний нами графічний аналіз результатів дослідження [3] дозволив виявити деякі закономірності [5, 9, 31, 32], які не були обговорені авторами [3].

Оцінка протизадирних та протизносних властивостей рослинних олив дана за індексом зношування кульок зі сталі ШХ-15, а антифрикційним властивостям – за індексом антифрикційності [5,9]. Комплексна оцінка цих властивостей олив дозволяє виділити сім рядів ефективності рослинних олій [9, 31, 32].

Оцінки (в балах) за місцем олії в рядах ефективності дали такі результати [9, 31, 32]:

ріпакова	13
кукурудзяна, арахісова	22
соняшnikова, оливкова	23
вишнева	24
рицинова, сливова	25
виноградна, томатна	26
абрикосова	28

Зроблений авторами [5] комплексний графічний і статистичний аналіз результатів триботехнічних досліджень [3] показав, що із 11 рослинних олив ріпакова олива значно переважає інші рослинні оливи. Разом з тим, ріпакова олива за в'язкісно-температурними і триботехнічними характеристиками поступається кращим мінеральним маслам, синтетичним рідинам і маслам з присадками [26, 28], що пояснюється ненасиченістю молекул ріпакової оливи [5].

Але ріпакова олива, хоча і важлива з позиції техніко-економічної доцільності її промислового використання, має низку суттєвих недоліків з точки зору як самостійного мастильного матеріалу, так і дисперсійного середовища для пластичних мастил: а) досить високу хімічну активність, отже, термодинамічну нестабільність за рахунок, перш за все, великої кількості ненасичених зв'язків в структурі тригліцеридів кислот; б) високого вмісту ерукової кислоти; в) недостатню для дисперсійного середовища в'язкість; г) відносно низькі протизадирні і протизношувальні властивості та захист металевих поверхонь від зварювання в контактних точках при терті та зношуванні [12].

Відомі [13-37] методи покращення цих властивостей ріпакової оливи:

- створення технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів та ріпакової оливи [13];
- трибоактивація хімічних процесів на металічному контакті в присутності ріпакової оливи [14], наприклад, введенням трибополімеризаційної добавки на основі циклічного іміну [15];
- регулювання полярності і функціональних властивостей ріпакової оливи і її модифікацій при обробці електромагнітним полем [16];
- оксіетилювання ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [17-19];
- хімічні модифікації ріпакової оливи, а саме: зниження ненасиченості шляхом димеризації і полімеризації, які приводять до отримання двоосновних кислот [4]; реакція переестерифікації [20] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміна ацильних груп естеру (ацидоліз); можливі обмінні реакції між гліцеридами [20]; підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олив можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та оксидацією її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [4]; окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка ріпакової оливи з утворенням естерів, моно- та дикарбонових кислот тощо;
- ефективним способом модифікації гліцеридів ріпакової оливи є введення в їх структуру трибохемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до оксидації [2, 4];
- оптимізація багатокомпонентних композицій на основі ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [21-23, 37].

Технологія сульфидування ріпакової оливи розглянута в [12, 21, 24, 25], властивості отриманих продуктів – в [26-30], вплив концентрації сірки на властивості продуктів – в [12, 21, 24, 25, 31, 32], а склад композицій – в [33-36].

Разом з тим, існує низка рослинних олій, зокрема кедрова, хемотрибологічні властивості яких не вивчено.

Мета роботи полягає в тому, щоби дослідити вплив концентрації сірки на структурні зміни, антифрикційні і в'язкісно-температурні властивості ріпакової оливи. В процесі сульфидування ріпакової оливи модифікація ацильних груп гліцеридів проходить такими шляхами: перетворення ненасичених груп в насичені за реакцією приєднання; внутрішньо- і міжмолекулярні зшивання певної частини кислотних залишків, введення в структуру кислотних залишків атомів сірки; внутрішньо- і міжмолекулярні зшивання атомів сірки. Дослідити структуру кедрової олії Карпат, як матеріалу для створення мастил, у порівнянні зі структурою кедрової олії з Алтаю та інших рослинних олій (ріпакової, оливкової, соняшnikової та кукурудзяної) методом ІЧ-спектроскопічного аналізу.

I. Експериментальна частина

1. Вихідні матеріали. Досліджували хімічну структуру ріпакової, оливкової, соняшникової і кукурудзяної олій.

Рослинні оливи являють собою естери гліцерину та вищих одноосновних карбонових кислот. У рослинних олив тригліцериди завжди з парним числом атомів Карбону у ацилатній групі. Хімічний склад рослинних олив за насиченими та ненасиченими жирними кислотами наведений в [1, 10]. За [1, 10] основні хімічні компоненти олив складають олеїнова, лінолева, пальмітинова, стеаринова, арахінова, бегенова і ліноленова кислоти. Крім того, ріпакова олива містить також ерукову, гадолеїнову, лігноциринову і міристинову кислоти. У жирах олив, крім 95-97% гліцеридів, присутні воски, вільні жирні кислоти, спирти, мила, фосфатиди, вітаміни, барвники, ліпохромі, токоферолі тощо [10]. Досліджували хімічну структуру олій горішків: кедрової сибірського (алтайського) (50 г) у вигляді оливи імерсійної кедрової (ТУ 13-4000177-79-85) [50, 51] Барнаульського каніфольного (живиці) заводу та сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) з Карпатських гір Грофа (18,3 г) та Кізя (24,4 г). За даними досліджень [48, 49] вага ядра кедрового горіха складає в середньому 43% від його загальної ваги, у ядрі міститься до 64 % жиру і 19 % азотистих речовин. Власне на вуглеводні припадає в середньому 15 %, у тому числі 12% нецукрових та 2-2,5% мінеральних речовин. Найбільш рухомі компоненти ядра – жири складають ~ 4%, азотисті речовини ~ 5%, цукри ~ 3%. Інші складові частини сухої речовини (крохмалі, декстрини, пентозани тощо) не перевищують 1 %. Відносна особливість жирів кедрових горішків – високий вміст поліненасичених жирних кислот, особливо лінолевої. Азотисті речовини ядра в основному представлені білками (90%), які легко засвоюються і мають підвищений вміст амінокислот, серед яких переважає аргінін (20%). Ядро горіха містить: жиророзчинні вітаміни Е (токоферолі) і F, комплекс В і D, особливо В₆, та мікроелементи Mn, Cu, Zn, Co, I. За фосфатидним фосфором кедровий горіх перевищує інші горіхи та насіння олійних культур і рівноцінний сої (джерело лецитину).

За [48] вміст ліпідів в кедровій олії становить (від сухої речовини ядра):

насичені кислоти	5,0-6,14 %
олеїнова	10,44-22,30 %
лінолева	50,79-67 %
ліноленова	14,86-27,39 %
токоферолі	47,8-68,2 мг%
фосфатиди	1,16-1,41% від сухого ядра

За [48, 49] вміст вуглеводів у кедровій олії (у % від сухої речовини) становить (від сухої речовини ядра):

фруктоза	0,11-0,42 %
глюкоза	1,69-3,82 %
сахароза	0,23-0,71 %
декстрини	2,07-2,53 %
крохмаль	5,26-6,14 %
пентозани	1,68-2,13 %
клітковина	1,93-2,31 %
Загальний Нітроген	2,79-3,26 %
Білковий Нітроген	2,51-2,93 %

За [48, 49] вміст жиру в кедровій олії становить у середньому 59,2-66,4 % (в алтайській кедровій олії – 59,2-62,2 %), сума цукрів – 2,93-4,13 % (в алтайській – 4,26-4,93 %), речовин, що містять Нітроген – 17,44-20,44 % (в алтайській – 20,06-20,40 %) тощо.

2. Технологія сульфідкування ріпакової оливи полягала в тому, що в ній розчиняли за 70-80°C 0,3 г дитіоморфоліну як каталітичної добавки, вносили осаджену сірку (виробництва фірми MERCK – Німеччина) і нагрівали до 198-205°C. Через реакційну масу постійно продували азот для видалення сірководню. За 198-205°C проводили витримку 10 хв. І охолоджували реакційну масу, потім повторювали 2 цикли нагрівання, витримки та охолодження.

3. ІЧ-спектральний аналіз. ІЧ-спектри ріпакової, оливкової, соняшникової, кукурудзяної та кедрової олій отримані на ІЧ-спектрометрі VECTOR-22 фірми «BRUKER» у діапазоні хвильових чисел 360-4500 см⁻¹ та 400-4500 см⁻¹ (довжина хвилі $\lambda=27,8-2,2$ мкм та $\lambda=25-2,2$ мкм відповідно) з використанням призми (пігульки) КВг. Розгортку спектра за хвильовими числами $\lambda^{-1}=\nu'$ здійснювали на діаграмі в межах 210 мм у діапазоні 360-1700 см⁻¹ та 225 мм у діапазоні 360-4500 см⁻¹. Хвильові числа визначалися за допомогою комп'ютерної програми Get Data. Помилка при визначенні ν' становила $\Delta\nu' = \pm 1$ см⁻¹ у діапазоні $\nu'=360-1700$ см⁻¹ та $\Delta\nu' = \pm 1,5$ см⁻¹ у діапазоні $\nu'=1700-4500$ см⁻¹. Вихід частоти смуги або певної ділянки спектра за межі $\nu \pm 2\Delta\nu'$ розцінювали як зсув смуги та звуження чи розширення ділянки спектра. Помилка під час визначення інтенсивності поглинання не перевищувала 0,25 %.

Густина визначали пікнометричним методом за 20°C. В'язкісно-температурні характеристики визначали в діапазоні 20-120°C за допомогою віскозиметра ВПЖ-4, з використанням системи скляного термостата і контактних термометрів (термостатна рідина – ПМС-200).

Спектр олеїнової кислоти взятий з [45] (спектрометр Н-800 фірми Гілгер і Уотс, призма (пігулька) NaCl, рідина та роздавлена крапля ~0,01мм, діапазон хвильових чисел $\nu=650-3800$ см⁻¹).

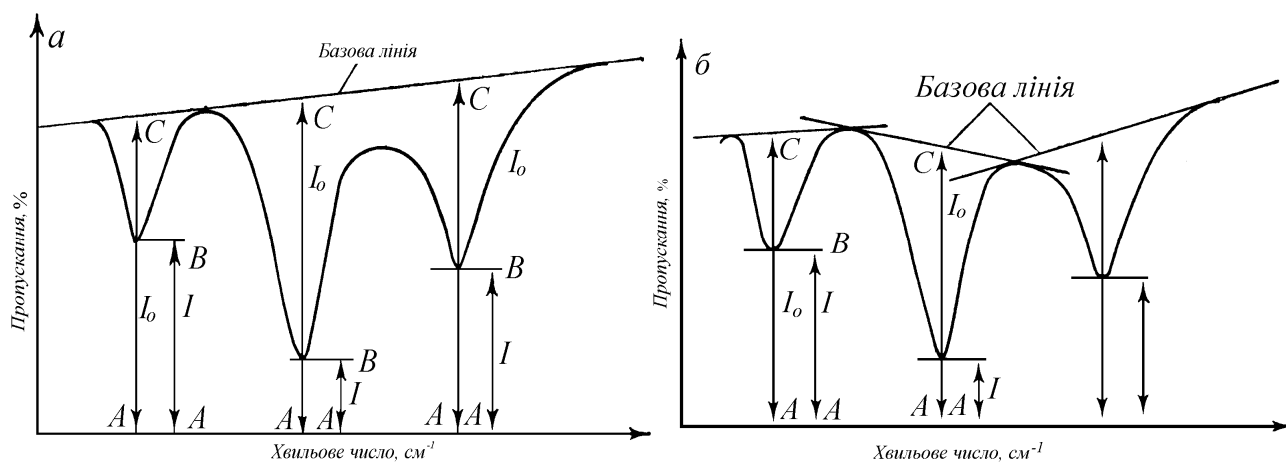


Рис. 1. Способи побудови базової лінії на ІЧ-спектрах за [42].

Розшифровка ІЧ-спектрів виконана за [38-45]. В основу кількісного аналізу ІЧ-спектрів покладений закон Ламберта-Бера (рис. 1) [40-42]:

$$A = \lg\left(\frac{J_0}{J}\right) = ach = \lg\left(\frac{AC}{AB}\right), \quad (1)$$

де A – поглинання (безрозмірна величина), в.о.; коефіцієнт поглинання;
 J_0 – інтенсивність падаючого інфрачервоного випромінювання (або інтенсивність опромінювання, яке пройшло через кювету порівняння);
 J см^{-1} – інтенсивність інфрачервоного випромінювання, яке пройшло через зразок;
 a – коефіцієнт поглинання ($\text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$);
 c – концентрація розчину ($\text{г}/\text{л}$);
 h – товщина кювети зі зразком (см).

Для введення в результат досліджень поправок на часткове розсіювання інфрачервоного випромінювання та перекриття сусідніх піків поглинання за методикою [42] будували базову лінію і оцінювали J_0 як інтенсивність пропускання відносно базової лінії (рис. 1).

При розшифровці спектрів виходили з такого хімічного складу ріпакової оливи за насиченими і ненасиченими жирними кислотами [4, 5, 20, 46, 47]:

- насичені жирні кислоти: 2-4% пальмітинова; ~1% стеаринова, бегенова і лігноцеринова; ~0,5% міристинова і арахінова;
- ненасичені жирні кислоти: 15-60% олеїнова; 5-60% ерукова; 15-20% лінолева; 7-9% ліноленова і 2-7% гадолеїнова.

Вибрана ріпакова олива з низьким вмістом ерукової кислоти. У жирах олії, крім 95-97% гліцеридів, присутні воски, вільні жирні кислоти, спирти, мила, фосфатиди, вітаміни, барвники, ліпохромі, токоферолі тощо, що, безумовно, вплинуло на ІЧ-спектри вихідної ріпакової оливи та її хімічні модифікації.

II. Результати та обговорення

1. ІЧ-спектроскопія. Результати розшифровки ІЧ-спектрограм олеїнової кислоти, ріпакової оливи та продуктів її сульфидування приведені в табл. 1. Спектр олеїнової кислоти взятий з [25]: спектрометр Н-800 фірми Гілгер і Уотс, призма NaCl, діапазон хвильових чисел $\nu' = 650-3800 \text{ см}^{-1}$. Смуги за інтенсивністю A розділили на 4 групи:

- 1) $A < 0,2$;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$;
- 4) $A \geq 0,8$.

За цією класифікацією у вихідній ріпаковій оливі спостерігаються такі характеристичні смуги (табл. 1):

- 1) $A < 0,2$: 463, 582, 620, 1400, 1654, 2680, 2729, 3469, 4258, 4335 см^{-1} ;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 723, 1098, 1120, 1241, 1378, 1419, 3008 см^{-1} ;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 1165, 1466, 1712 см^{-1} ;
- 4) $A \geq 0,8$: 1746, 2854, 2925 см^{-1} .

В ІЧ-спектрах вихідної ріпакової оливи смуга в ділянці 3469 см^{-1} вказує на можливий внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок, а інтенсивні смуги в ділянці 3008, 2925, 2854 см^{-1} підтверджують наявність сильних внутрішньо молекулярних зв'язків, навіть присутність халатних утворень (слабка смуга в області 1654 см^{-1} знову вказує на утворення халатних сполук і водневих зв'язків). Смуга в ділянці 1746 см^{-1} вказує на присутність нормальних насичених естерів, можливо α -дикетоноефірів, а смуга в області 1712 см^{-1} вказує на наявність насичених аліфатичних кислот (насичених одноосновних жирних кислот, що не містять

електрофільних замісників, з розгалуженими ланцюгами). Смуги в ділянці «відбитків пальців», характерні для деформаційних коливань COO^- (1466 см^{-1} , 1419 см^{-1} , 1400 см^{-1} , 1378 см^{-1}), підтверджують наявність естерів (1165 см^{-1} , 1120 см^{-1} , 1098 см^{-1}) та відповідають деформаційним коливанням C-H (723 см^{-1} , 620 см^{-1} , 463 см^{-1}).

Смуга в ділянці 1241 см^{-1} можливо вказує на утворення епоксигрупи, що відповідає початку процесу окиснення ріпакової оливи, проте ця смуга середньої інтенсивності, а підтверджень цих даних в інших ділянках спектру не знайдено.

В ІЧ-спектрах сульфидованої (3,5% S) ріпакової оливи за інтенсивністю (порівняно з вихідною оливою) спостерігаються такі характеристичні смуги (табл. 1):

- 1) $A < 0,2$: 463, 584, 620, 786, 1844, 2028, 2681, 2732, 3469, 4260, 4333 см^{-1} ;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 723, 1036, 1419 см^{-1} ;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 967, 1103, 1120, 1242, 1378, 1464, 1777 см^{-1} ;
- 4) $A \geq 0,8$: 1165, 1745, 2854, 2926 см^{-1} .

При цьому зникають смуги із хвильовим числом (та інтенсивністю) 1400 см^{-1} ($A = 0,150$), 1654 см^{-1} ($A = 0,149$), 1712 см^{-1} ($A = 0,422$), 3008 см^{-1} ($A = 0,373$), в той же час з'являються нові смуги із хвильовими числами (та інтенсивністю) 786 см^{-1} ($A = 0,092$), 967 см^{-1} ($A = 0,564$), 1036 см^{-1} ($A = 0,326$), 1777 см^{-1} ($A = 0,575$), 1844 см^{-1} ($A = 0,087$), 2028 см^{-1} ($A = 0,009$), не змінюється інтенсивність смуги $2925\text{-}2926 \text{ см}^{-1}$ та зростає інтенсивність решти смуг: 723, 1165, 1745, 2854 см^{-1} у 1,2-1,5.

Таблиця 1

Характеристичні смуги та інтенсивність ІЧ-спектрів олеїнової кислоти та ріпакової оливи і продуктів її сульфидування

Олеїнова кислота (100%)		Ріпакова олива (100%)		Ріпакова олива + 3,5% S		Ріпакова олива + 6% S		Ріпакова олива + 3,5% S після ЧКТМ	
ν' , см^{-1}	A	ν' , см^{-1}	A	ν' , см^{-1}	A	ν' , см^{-1}	A	ν' , см^{-1}	A
–	–	463	0,013	463	0,049	462	0,024	464	0,046
–	–	–	–	–	–	–	–	557	0,033
–	–	582	0,021	584	0,050	582	0,018	585	0,056
–	–	620	0,024	620	0,046	620	0,036	–	–
723	0,154	723	0,229	723	0,353	723	0,236	723	0,466
–	–	–	–	786	0,092	797	0,059	784	0,118
940	0,169	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	967	0,564	967	0,352	966	0,724
–	–	–	–	–	–	986	0,216	–	–
–	–	–	–	1036	0,326	1032	0,208	1032	0,410
1097	0,033	1098	0,310	1103	0,651	1099	0,529	1098	0,814
1125	0,031	1120	0,336	1120	0,671	1120	0,564	1120	0,834
1221	0,192	1165	0,628	1165	1,014	1164	0,920	1164	1,257
1250	0,295	1241	0,355	1242	0,692	1239	0,531	1242	0,916
1290	0,310	–	–	–	–	–	–	–	–
1380	0,082	1378	0,243	1378	0,531	1377	0,397	1378	0,689
–	–	1400	0,150	–	–	–	–	–	–
1419	0,322	1419	0,217	1419	0,391	1417	0,260	1417	0,505
1463	0,379	1466	0,473	1464	0,795	1465	0,658	1464	0,997
–	–	–	–	–	–	1586	0,026	–	–
–	–	1654	0,049	–	–	–	–	–	–
1708	1,581	1712	0,422	–	–	–	–	–	–
–	–	1746	1,228	1745	1,527	1748	1,600	1746	1,760
–	–	–	–	1777	0,575	–	–	1777	0,742
–	–	–	–	1844	0,087	–	–	1844	0,111
2314	0,038	–	–	2028	0,009	–	–	2032	0,010
2667	0,196	2680	0,043	2681	0,117	2680	0,048	2682	0,127
–	–	2729	0,039	2732	0,123	2732	0,052	2728	0,129
2844	0,993	2854	1,326	2854	1,552	2854	1,392	2854	1,666
2917	1,778	2925	2,028	2926	2,030	2927	2,028	2925	2,024
3005	0,520	3008	0,373	–	–	–	–	–	–
–	–	3469	0,033	3469	0,067	3459	0,031	3469	0,079
–	–	4258	0,024	4260	0,072	4258	0,043	4258	0,079
–	–	4335	0,026	4333	0,080	4331	0,049	4333	0,091

В ІЧ-спектрі осіненої ріпакової оливи (3,5% S), як і у вихідній ріпаковій оливі, знайдено смуги поглинання в ділянці 3469 см^{-1} , 2926 см^{-1} , 2854 см^{-1} , 2681 см^{-1} – отже присутні сильні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки. В ділянці 1844 см^{-1} та 1777 см^{-1} смуги вказують на наявність ароматичних кілець. Смуга в ділянці 1745 см^{-1} вказує на наявність нормальних насичених естерів. В ділянці «відбитків пальців» знаходимо деформаційні коливання COO^- – слабка смуга 1237 см^{-1} вказує на похідні тіосечовини, а смуги в ділянці 1165 см^{-1} , 1120 см^{-1} підтверджують наявність естерів. Смуга в ділянці 967 см^{-1} вказує також на присутність ароматичного кільця (рис. 2).

Слід звернути увагу на дуже слабкі смуги поглинання в області 620 см^{-1} та 584 см^{-1} , які характерні для вторинних зв'язків S–S.

ІЧ-спектр сульфидованої ріпакової оливи зі вмістом 6% S подібний до спектру ріпакової оливи з 3,5% S, проте в деяких ділянках спектру спостерігається зміщення. Смуги в ділянці 3469 см^{-1} , 2927 см^{-1} , 2854 см^{-1} вказують на наявність сильних внутрішньомолекулярних зв'язків (рис. 2).

В ІЧ-спектрах сульфидованої (6% S) ріпакової оливи за інтенсивністю (порівняно з оливою, що містить 3,5% S) спостерігаються такі характеристичні смуги (табл. 1):

- 1) $A < 0,2$: $462, 582, 620, 797, 1586, 2680, 2732, 3469, 4258, 4331\text{ см}^{-1}$;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$: $723, 967, 986, 1032, 1377, 1417\text{ см}^{-1}$;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$: $1099, 1120, 1239, 1465\text{ см}^{-1}$;
- 4) $A \geq 0,8$: $1164, 1748, 2854, 2927\text{ см}^{-1}$.

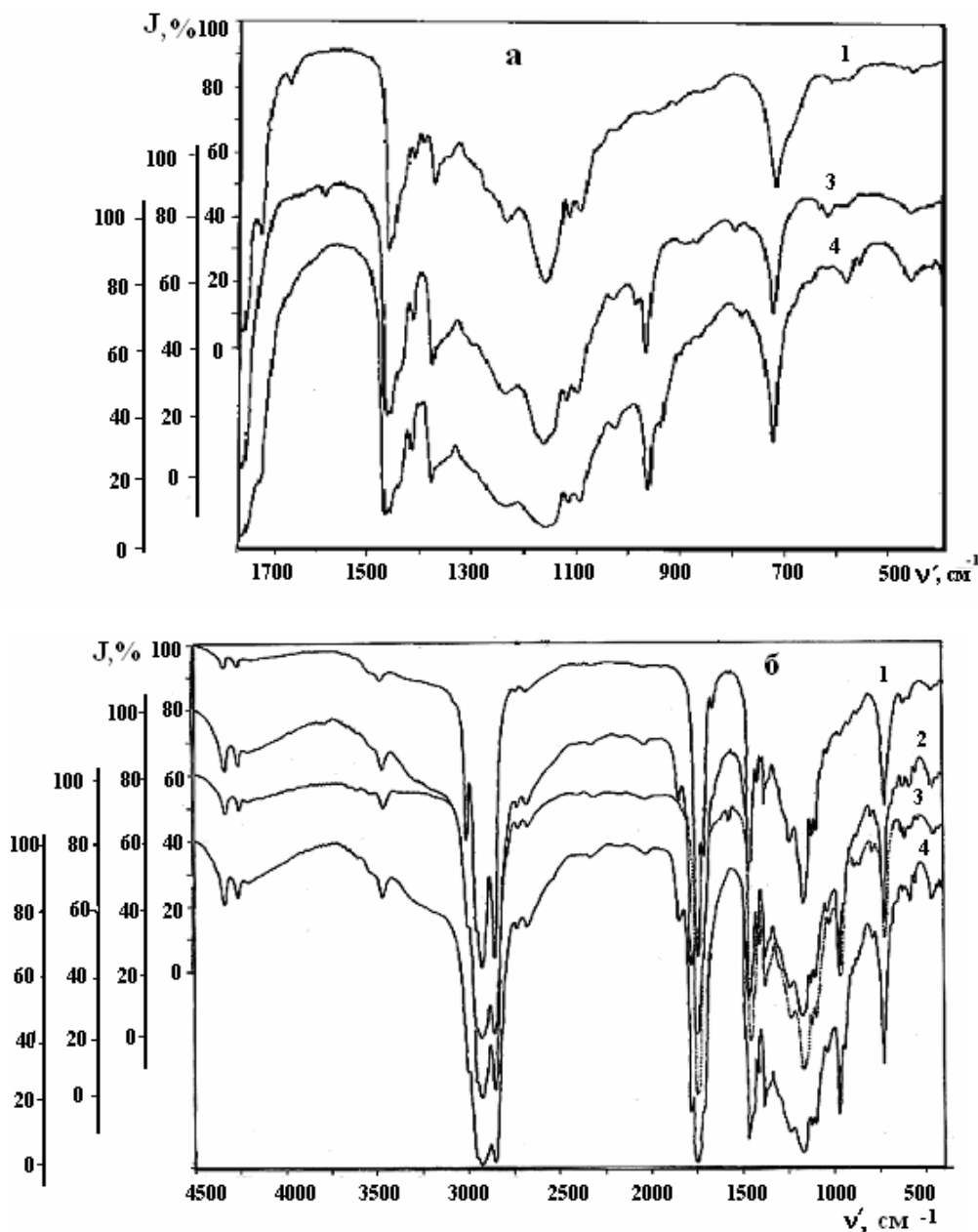


Рис. 2. Інфрачервоні спектри ріпакової оливи (1), ріпакової оливи +3,5% S (2) і ріпакової оливи +6% S (3), ріпакової оливи +3,5% S після ЧКТМ (4): а – $40\text{-}1700\text{ см}^{-1}$; б – $400\text{-}4500\text{ см}^{-1}$.

При цьому зникають смуги із хвильовими числами (та інтенсивністю) 1777 см^{-1} ($A = 0,575$), 1844 см^{-1} ($A = 0,087$) і 2028 см^{-1} ($A = 0,009$), в той же час з'являються нові смуги із хвильовими числами (та інтенсивністю) 986 см^{-1} ($A = 0,216$) і 1586 см^{-1} ($A = 0,026$), не змінюється інтенсивність смуг в ділянці $1745\text{-}1748$, 2854 , $2926\text{-}2927\text{ см}^{-1}$ та зменшується інтенсивність смуг у ділянці $462\text{-}463$, $582\text{-}584$, $2680\text{-}2681$, 2732 , 3469 см^{-1} у 2-2,8 рази, в ділянці 723 , $786\text{-}787$, 967 , $1032\text{-}1036$, $1417\text{-}1419$, $4258\text{-}4260$, $4331\text{-}4333\text{ см}^{-1}$ у 1,5-1,7 рази та в 1,2-1,3 рази для інших смуг.

На відміну від спектру ріпакової оливи +3,5% S для спектру з 6,0% S в ділянці 1844 см^{-1} та 1777 см^{-1} смуг не спостерігається. Смуга в ділянці 1748 см^{-1} вказує на насичені естери – ця смуга зміщена порівняно з попереднім спектром. Нова слабка смуга в ділянці 1586 см^{-1} вказує на присутність ароматичного кільця, цей факт підтверджує смуга 967 см^{-1} . Смуги в ділянці 1465 см^{-1} , 1417 см^{-1} , 1377 см^{-1} – відповідають деформаційним коливанням COO^- . Характерною є смуга в ділянці 3469 см^{-1} , що вказує на присутність похідних тіосечовини – вона є більш інтенсивною, ніж для ріпакової оливи +3,5% S. Смуги в ділянці 1164 см^{-1} та 1120 см^{-1} вказують на наявність естерів. Вторинні зв'язки C–S підтверджують смуги в ділянці $620\text{-}582\text{ см}^{-1}$ (дуже слабкі).

Після проведення випробувань на чотири кульовій машині тертя (кульки діаметром 12,7 мм зі сталі ШХ-15, твердістю HRC 62-65), було знято спектрограму з сульфидованої ріпакової оливи із вмістом 3,5% S. Спектр показав на певні зміщення зміни інтенсивностей смуг. В ІЧ-спектрах відпрацьованої оливи за інтенсивністю (порівняно з невідпрацьованою оливою) містяться такі характеристичні смуги (табл. 1):

- 1) $A < 0,2$: 464, 557, 585, 784, 1844, 2032, 2682, 2728, 3469, 4258, 4333 см^{-1} ;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 723, 966, 1032, 1378, 1417, 1777 см^{-1} ;
- 4) $A \geq 0,8$: 1098, 1120, 1164, 1242, 1464, 1746, 2854, 2925 см^{-1} .

При цьому зникає смуга з хвильовим числом (та інтенсивністю) 620 см^{-1} ($A = 0,046$), в той же час з'являється нова смуга 557 см^{-1} ($A = 0,033$), майже не змінюється інтенсивність смуг у ділянці $463\text{-}464$, $582\text{-}584$, 2028 , $2681\text{-}2682$, $2728\text{-}2732$, 2854 , $2925\text{-}2926$, 4260 , 4333 см^{-1} та зростає для решти смуг в 1,3 рази, а для $1164\text{-}1165\text{ см}^{-1}$ – у 1,5 рази. Це пояснюється процесами подальшої полімеризації деструкції сульфидованої ріпакової оливи під час тертя та зношування. При збільшенні тривалості випробування можливо очікувати ще більших змін структури мастильного матеріалу.

Проведений ІЧ-спектральний аналіз ріпакової, оливкової, соняшникової, кукурудзяної олій підтвердив їх хімічний склад (табл. 2). Смуги за інтенсивністю A розділили на 4 групи: $A < 0,2$ слабкої інтенсивності (сл.); $0,2 \leq A < 0,4$ середньої інтенсивності (ср.); $0,4 \leq A < 0,8$ сильної інтенсивності (с.); $A \geq 0,8$ надсильної інтенсивності (нс.).

Виявлено 14 піків середньої, сильної та надсильної інтенсивностей (крім одного піка при хвильовому числі $\nu = 1712\text{ см}^{-1}$ з інтенсивністю $A = 0,42$ в.о. для ріпакової оливи), що характерні для ріпакової, оливкової, соняшникової, кукурудзяної олій при 723 см^{-1} ($A = 0,23\text{-}0,41$ в.о.); $1097\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,31\text{-}0,59$ в.о.); $1120\text{-}1121\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,34\text{-}0,61$ в.о.); $1162\text{-}1165\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,63\text{-}1,06$ в.о.); $1239\text{-}1241\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,36\text{-}0,60$ в.о.); $1275\text{-}1276\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,26\text{-}0,43$ в.о.); 1378 см^{-1} ($A = 0,24\text{-}0,44$ в.о.); $1398\text{-}1403\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,15\text{-}0,25$ в.о.); $1417\text{-}1419\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,22\text{-}0,30$ в.о.); $1466\text{-}1467\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,47\text{-}0,74$ в.о.); 1746 см^{-1} ($A = 1,05\text{-}1,74$ в.о.); $2854\text{-}2855\text{ см}^{-1}$ ($A = 1,33\text{-}1,56$ в.о.); $2924\text{-}2926\text{ см}^{-1}$ ($A = 2,03\text{-}2,04$ в.о.); $3006\text{-}3009\text{ см}^{-1}$ ($A = 0,37\text{-}0,64$ в.о.). При цьому, як правило, при певному хвильовому числі зростає інтенсивність піку в ряду олій від ріпакової до оливкової, соняшникової та кукурудзяної.

Порівняння ІЧ-спектрів чистої олеїнової кислоти та ріпакової, оливкової, соняшникової та кукурудзяної олій (табл. 2) показало, що в спектрах існує 11 однакових смуг в ділянках: 723 см^{-1} , інтенсивність яких зростає у 1,5-2,7 рази у ряду ріпакова – оливкова – соняшникова – кукурудзяна олії порівняно з чистою олеїновою кислотою; $1097\text{-}1100\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 9,4-17,9 рази у відповідному ряду; $1120\text{-}1125\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 10,8-19,6 рази у відповідному ряду; $1239\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 1,2-2,0 рази у відповідному ряду; $1378\text{-}1380\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 3,0-5,3 рази у відповідному ряду; $1417\text{-}1419\text{ см}^{-1}$, інтенсивність зменшується у 1,5-1,1 рази у відповідному ряду; $1463\text{-}1467\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 1,3-2,0 рази у відповідному ряду; $2667\text{-}2685\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зменшується у 5,6-4,3 рази у відповідному ряду; $2844\text{-}2855\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 1,3-1,6 рази у відповідному ряду; $2917\text{-}2926\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких зростає у 1,1-1,2 рази у відповідному ряду; $3005\text{-}3009\text{ см}^{-1}$, інтенсивність яких змінюється від 0,7 до 1,2 рази у відповідному ряду.

Результати розшифровки ІЧ-спектрограм кедрових олій (рис. 3, 4, 5) наведено в табл. 3.

Як видно з табл. 3, ділянки інтенсивних смуг спостерігаються в межах: $360\text{-}2120\text{ см}^{-1}$, $2120\text{-}3690\text{ см}^{-1}$, $3750\text{-}4500\text{ см}^{-1}$ (для алтайської олії); $360\text{-}1940\text{ см}^{-1}$, $2456\text{-}3693\text{ см}^{-1}$ (для карпатської олії з гори Грофа); $360\text{-}1925\text{ см}^{-1}$, $2609\text{-}3674\text{ см}^{-1}$, $3842\text{-}4500\text{ см}^{-1}$ (для карпатської олії з гори Кізя).

За класифікацією (2) для кедрової олії з Алтаю спостерігаються такі характеристичні смуги:

- 1) (сл.) $A < 0,2$: 401, 432, **456**, 544, 556, 600, 660, **720**, 748, 1081, 1593, 1612, 4061, **4332**;
- 2) (ср.) $0,2 \leq A < 0,4$: 778-787, 801, 833, 844, 942-949, 967, 995, **1314**, 1344, 1418, 1644, 2655, 2730, 3298;
- 3) (с.) $0,4 \leq A < 0,8$: 873, **888**, **911**, **1028**, **1142-1181**, **1238**, **1366**, **1385**, **1515**, **3078**;
- 4) (нс.) $A \geq 0,8$: 1262, 1450-1465, 1693, 2858-2952.

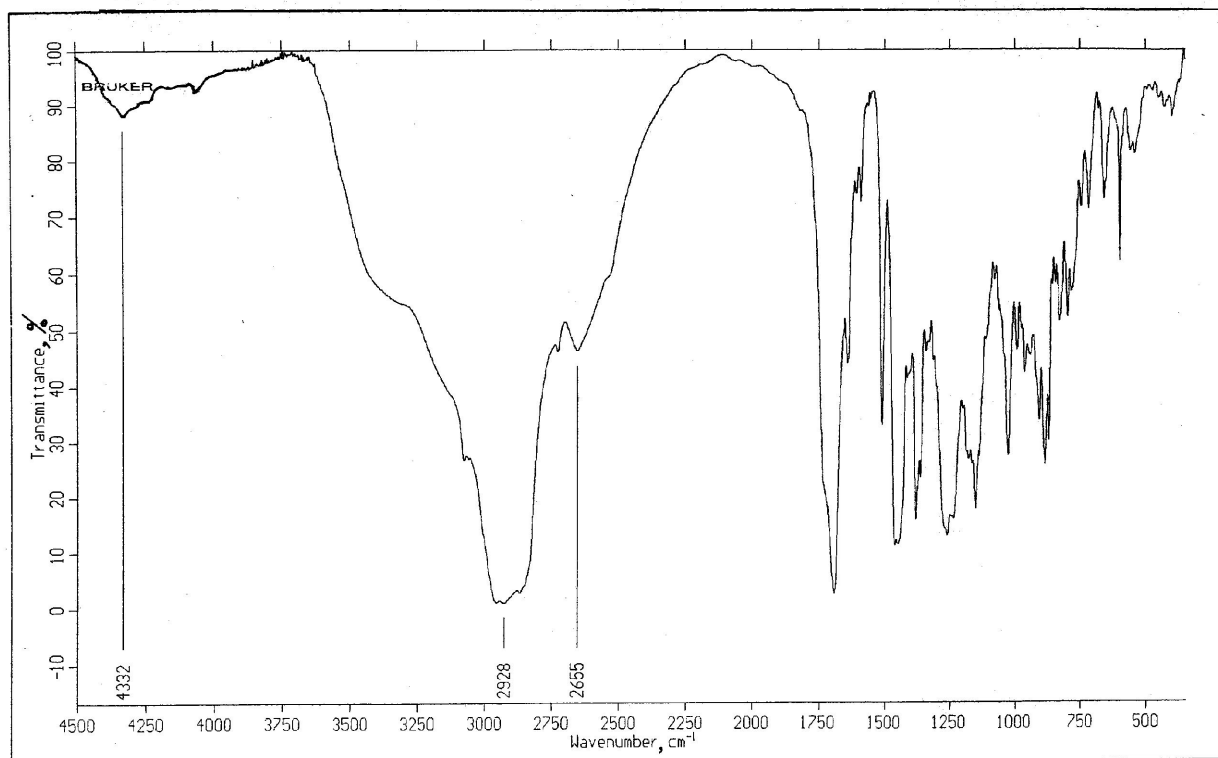
За класифікацією (2) для кедрових олій з Карпат спостерігаються такі характеристичні смуги:

- 1) (сл.) $A < 0,2$: 459, 616, 635-637, 844, 868-870, 914, 970-972, 1038, 1650-1656, 2035-2036, 2674, 2726-2728, 3059-3060, 3469-3470, 4260, 4334;
- 2) (ср.) $0,2 \leq A < 0,4$: 724, 1263, 1313, 1363, 1378, 1398-1399, 1417-1418;
- 3) (с.) $0,4 \leq A < 0,8$: **1099-1100**, **1238**, **1453-1466**, **1712** (лише з г. Кізя), **3009-3010**;
- 4) (нс.) $A \geq 0,8$: 1142-1180, 1746, 2854-2855, 2953-2954, 2925-2927.

ІЧ-спектральний аналіз рослинних олів та олеїнової кислоти

Олеїнова кислота		Ріпакова олія		Оливкова олія		Соняшникова олія		Кукурудзяна олія	
$\nu=\text{см}^{-1}$	A, в.о.	$\nu=\text{см}^{-1}$	A, в.о.	$\nu=\text{см}^{-1}$	A, в.о.	$\nu=\text{см}^{-1}$	A, в.о.	$\nu=\text{см}^{-1}$	A, в.о.
-	-	-	-	428	0,017	425	0,016	419	0,021
-	-	463	0,013	455	0,024	455	0,024	458	0,004
-	-	582	0,021	581	0,030	581	0,042	581	0,047
-	-	620	0,024	616	0,034	615	0,050	615	0,055
723	0,154	723	0,229	723	0,314	723	0,375	723	0,410
-	-	-	-	-	-	844	0,058	838	0,063
-	-	-	-	869	0,054	869	0,067	869	0,073
-	-	-	-	-	-	915	0,107	914	0,115
940	0,169	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	962	0,114	962	0,162	962	0,151
-	-	-	-	981	0,117	981	0,131	981	0,154
-	-	-	-	1031	0,172	1031	0,186	1031	0,212
1097	0,033	1098	0,310	1097	0,489	1100	0,548	1100	0,590
1125	0,031	1120	0,336	1120	0,561	1121	0,550	1120	0,606
-	-	1165	0,628	1164	0,929	1164	1,010	1164	1,062
1221	0,192	-	-	-	-	-	-	-	-
1250	0,295	1241	0,355	1239	0,517	1239	0,536	1239	0,600
-	-	1276	0,264	1275	0,360	1275	0,381	1275	0,434
1290	0,310	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1316	0,266	1316	0,266	1316	0,309
1380	0,082	1378	0,243	1378	0,384	1378	0,382	1378	0,436
-	-	1400	0,150	1403	0,185	1398	0,225	1398	0,251
1419	0,322	1419	0,217	1417	0,251	1418	0,263	1418	0,301
1463	0,379	1466	0,473	1467	0,678	1467	0,676	1466	0,744
-	-	-	-	1647	0,048	1647	0,061	1647	0,068
-	-	1654	0,049	1656	0,056	1657	0,068	1656	0,068
1708	1,581	1712	0,422	-	-	-	-	-	-
-	-	1746	1,228	1746	1,554	1746	1,742	1746	1,049
-	-	-	-	2037	0,009	2046	0,009	2028	0,005
2314	0,038	-	-	2305	0,008	2287	0,004	2324	0,008
2667	0,196	2680	0,043	2681	0,042	2667	0,035	2685	0,046
-	-	2729	0,039	2722	0,042	2722	0,038	2740	0,050
2844	0,993	2854	1,326	2854	1,552	2854	1,564	2855	1,564
2917	1,778	2925	2,028	2924	2,029	2926	2,039	2926	2,040
3005	0,520	3008	0,373	3006	0,420	3009	0,586	3009	0,642
-	-	3469	0,033	3470	0,031	3470	0,020	3471	0,029
-	-	4258	0,024	4260	0,041	4260	0,028	4259	0,045
-	-	4335	0,026	4334	0,046	4337	0,040	4331	0,054

a



б

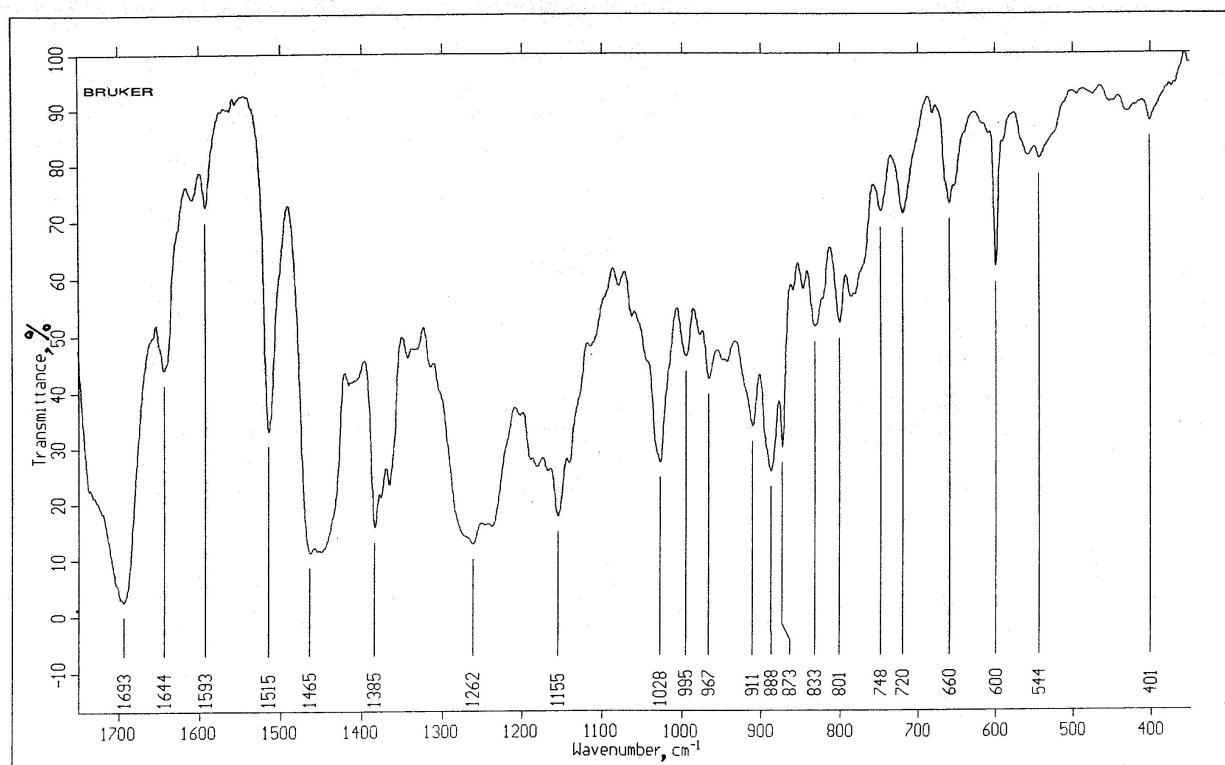
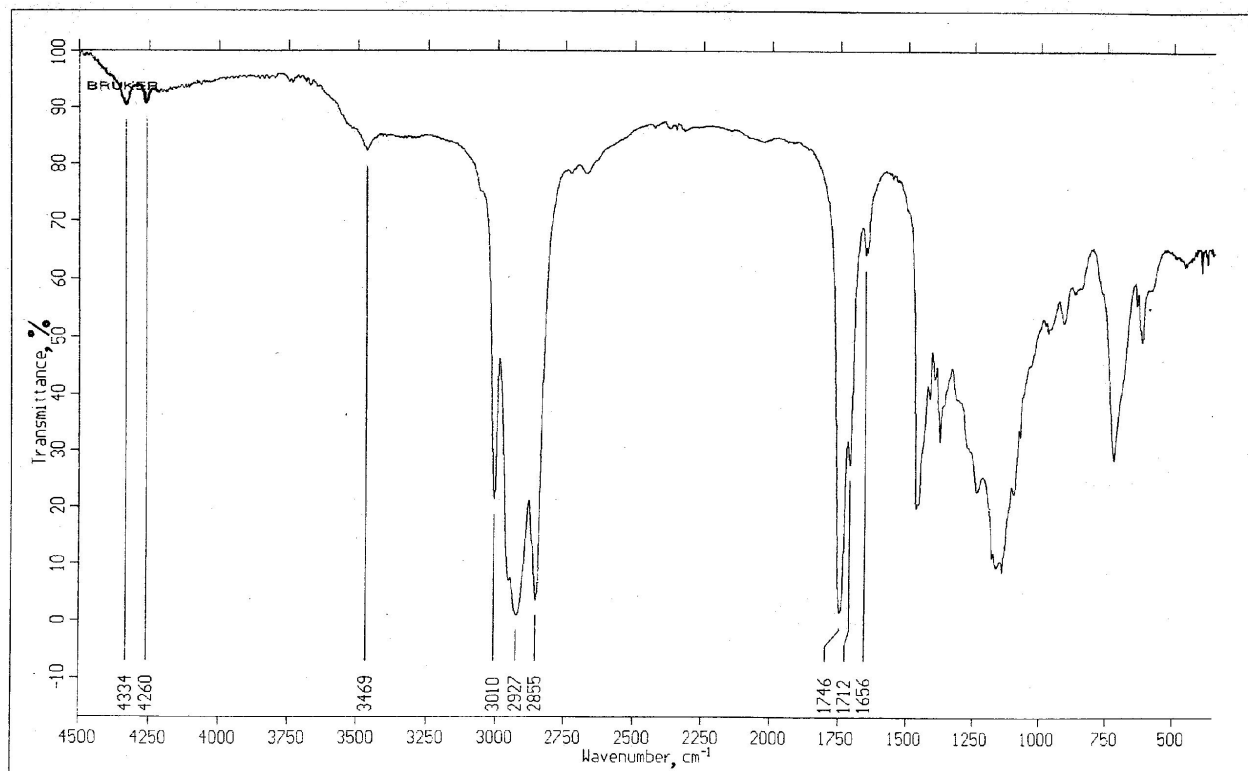


Рис. 3. ІЧ-спектри олії горішків кедр сибірського з гір Алтаю у вигляді оливи імерсійної кедрової:
 а – в ділянці 4500-360 см⁻¹; б – в ділянці 1750-360 см⁻¹.

а



б

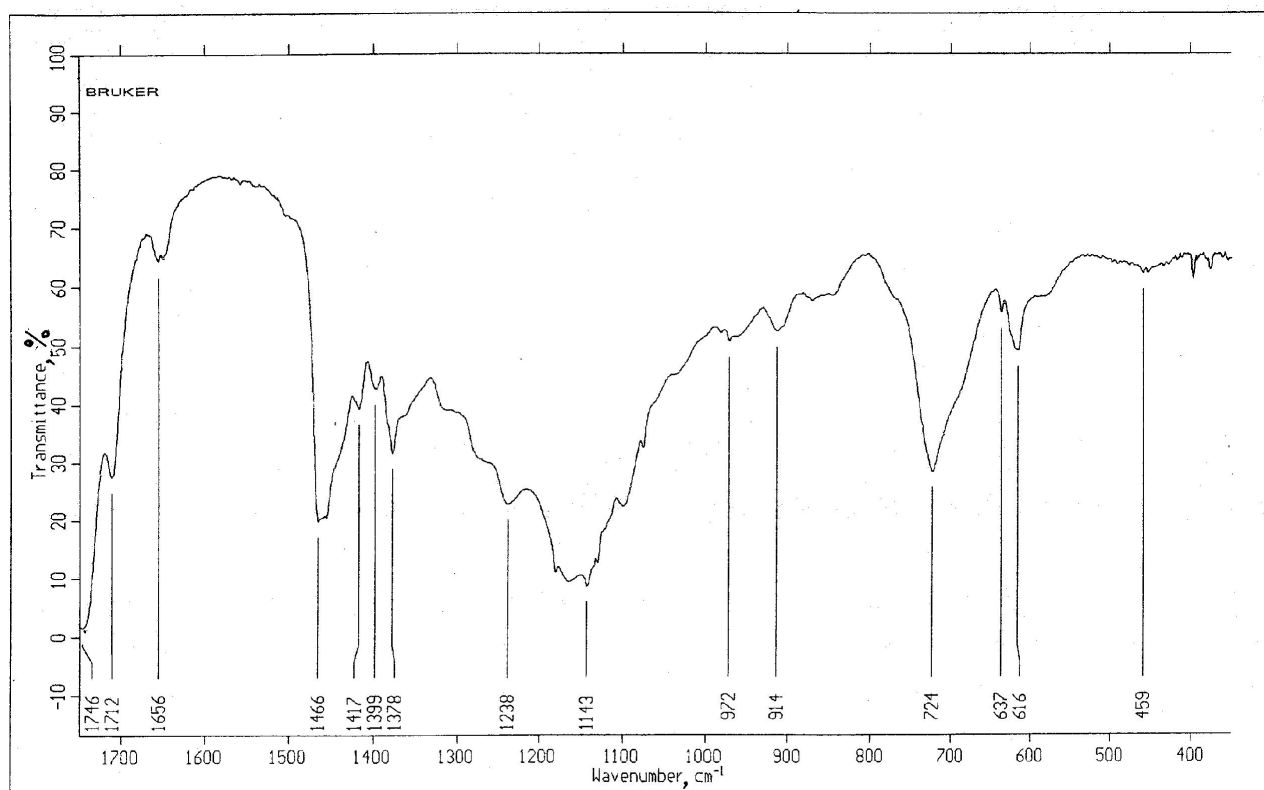
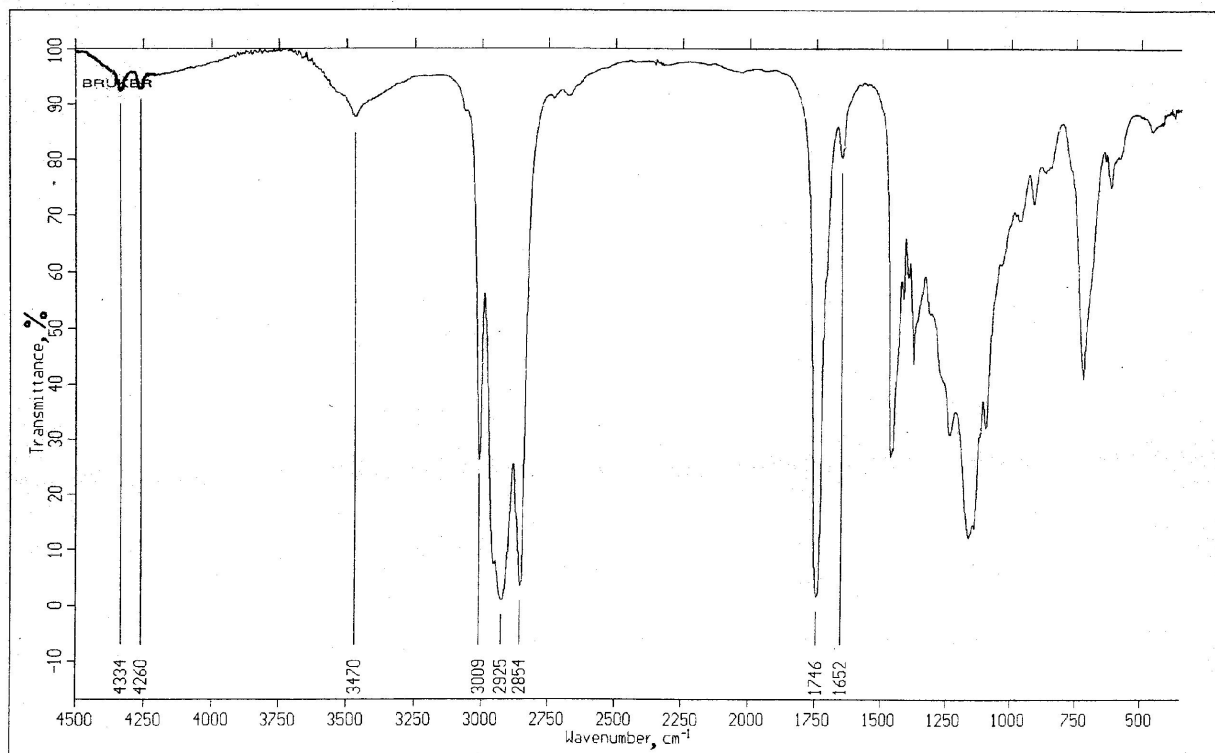


Рис. 4. ІЧ-спектри олії горішків сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) з карпатської гори Кізя:
а – в ділянці 4500-360 см⁻¹; б – в ділянці 1750-360 см⁻¹.

а



б

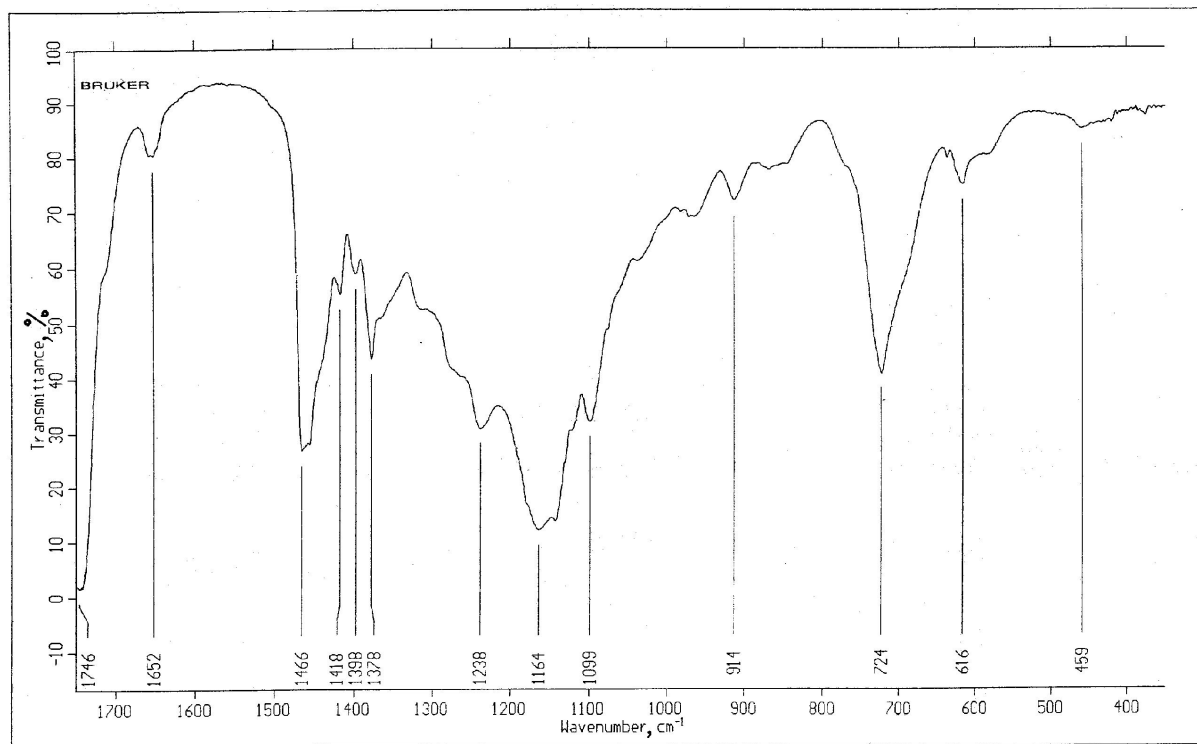


Рис. 5. ІЧ-спектри олії горішків сосни кедрової європейської (*Pinus sembra L.*) з карпатської гори Ґрофа: а – в ділянці 4500-360 см⁻¹; б – в ділянці 1750-360 см⁻¹

Таблиця 3

Характеристичні смуги та їх інтенсивності за ІЧ-спектральним аналізом кедрових олій з Алтаю і Карпат (гори Кізя та Ґрофа)

Кедрова олія з Алтаю		Кедрова олія з Карпат (г. Кізя)		Кедрова олія з Карпат (г.Ґрофа)	
ν' =см ⁻¹	A, в.о.	ν' =см ⁻¹	A, в.о.	ν' =см ⁻¹	A, в.о.
401	0,030	-	-	-	-
432	0,023	-	-	-	-
456	0,015	459	0,025	459	0,016
544	0,065	-	-	-	-
556	0,064	-	-	-	-
600	0,183	616	0,139	616	0,072
660	0,109	637	0,088	635	0,052
720	0,120	724	0,394	724	0,350
748	0,118	-	-	-	-
778-787	0,219	-	-	-	-
801	0,253	-	-	-	-
833	0,260	-	-	-	-
844	0,208	844	0,079	844	0,060
873	0,494	870	0,089	868	0,067
888	0,557	-	-	-	-
911	0,441	914	0,131	914	0,067
942-949	0,319	-	-	-	-
967	0,346	970	0,149	972	0,120
995	0,302	-	-	-	-
1028	0,534	1038	0,207	1038	0,175
1081	0,199	1100	0,518	1099	0,453
1142	0,535	1143	0,924	1142	0,832
1155	0,716	-	-	-	-
1166	0,550	1163	0,899	1164	0,869
1181	0,540	1179	0,815	1180	0,727
1238	0,767	1238	0,514	1238	0,474
1262	0,862	1263	0,392	1263	0,359
1314	0,318	1313	0,288	1313	0,244
1344	0,301	-	-	-	-
1366	0,587	1363	0,306	1363	0,261
1385	0,762	1378	0,383	1378	0,323
-	-	1399	0,253	1398	0,193
1418	0,347	1417	0,291	1418	0,221
1450-1465	0,923	1453-1466	0,583	1456-1466	0,528
1515	0,447	-	-	-	-
1593	0,105	-	-	-	-
1612	0,095	-	-	-	-
1644	0,319	-	-	-	-
-	-	1650-1656	0,087	1652-1656	0,068
1693	1,537	-	-	-	-
-	-	1712	0,462	-	-
-	-	1746	1,737	1746	1,712
-	-	2035	0,010	2036	0,009
2655	0,330	-	-	-	-
-	-	2674	0,058	2674	0,032
2730	0,329	2728	0,056	2726	0,033
2858	1,583	2855	1,402	2854	1,379
2928	1,966	2927	1,966	2925	1,962
2952	1,931	2954	1,082	2953	1,106
-	-	3010	0,630	3009	0,573
3063-3078	0,568	3060	0,084	3059	0,044
3298	0,260	-	-	-	-
-	-	3469	0,056	3470	0,054
4061	0,028	-	-	-	-
-	-	4260	0,033	4260	0,032
4332	0,050	4334	0,035	4334	0,034

Як видно з табл. 3, спектр кедрової олії з Алтаю містить більшу кількість смуг (47), з яких 14 (сл.), 14 (сп.), 13 (с.), 6 (нс.) інтенсивностей, ніж з Карпат: г. Кізя (35), з яких 15 (сл.), 8 (сп.), 8 (с.), 4 (нс.) інтенсивності; г. Грофа (34), з яких 15 (сл.), 8 (сп.), 8 (с.), 4 (нс.) інтенсивності.

Як видно з табл. 3, у спектрах кедрової олії з Алтаю, Карпат гір Кізя і Грофа містяться 26 смуг з однаковими частотами:

- (сл.) або майже (сл.) 456-459, 600-616, 635-660, 4332-4334 cm^{-1} ;
- (сл.) для Алтаю і (сп.) або (с.) для Карпат 720-724, 1081-1100 cm^{-1} ;
- (сп.) 1313-1314, 1417-1418 cm^{-1} ;
- (сп.) для Алтаю і (сл.) для Карпат 967-972, 2726-2730 cm^{-1} ;
- (с) або (нс.) 1142-1143, 1163-1166, 1179-1181, 1238, 1450-1466, 2854-2858, 2925-2928, 2952-2954 cm^{-1} ;
- (с.) для Алтаю і (сл.) для Карпат 868-873, 911-914, 1028-1038, 3059-3078 cm^{-1} ;
- (с.) або (нс.) для Алтаю і (сп.) для Карпат 1262-1263, 1363-1366, 1378-1385 cm^{-1} .

Порівнюючи спектри кедрових олій з Карпатського регіону з гір Кізя та Грофа, можна стверджувати, що майже всі (34) смуги співпадають за частотою (459, 616, 635-637, 724, 844, 868-870, 914, 970-972, 1038, 1099-1100, 1142-1143, 1163-1164, 1179-1180, 1238, 1263, 1313, 1363, 1378, 1398-1399, 1417-1418, 1453-1466, 1650-1656, 1746, 2035-2036, 2674, 2726-2728, 2854-2855, 2925-2927, 2953-2954, 3009-3010, 3059-3060, 3469-3470, 4260-4334 cm^{-1} , окрім 1712 cm^{-1} (с.) для г. Кізя) та за інтенсивністю:

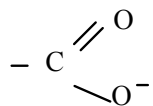
- (сл.) або майже (сл.) 459, 616, 635-637, 844, 868-870, 914, 970-972, 1038, 1398-1399, 1650-1656, 2035-2036, 2674, 2726-2728, 3059-3060, 3469-3470, 4260, 4334 cm^{-1} ;
- (сп.) 724, 1263, 1313, 1363, 1378, 1417-1418 cm^{-1} ;
- (с.) або (нс.) 1099-1100, 1142-1143, 1163-1164, 1179-1180, 1238, 1453-1466, 1746, 2854-2855, 2925-2927, 2953-2954, 3009-3010 cm^{-1} .

При цьому, інтенсивність смуг зменшується від 1,2 до 2 разів для (сл.), від 1,1 до 1,3 рази для (сп.) та майже не змінюється для (с.) і (нс.) при переході від олії з г. Кізя до г. Грофа.

Смуги 2952-2954 cm^{-1} (нс.) можна віднести до коливань С-Н в CH_3 -групах (за [28] $2962 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (с.)); 2854-2858 cm^{-1} (нс.) та 2925-2928 cm^{-1} (нс.) – до коливань С-Н в групах CH_2 (за [28] $2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (с.) і 2926 cm^{-1} (с.)); валентних коливань С-Н в С-Н (третинних) групах не виявлено (за [28] $2890 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (сл.)). До деформаційних коливань С-Н віднесені смуги:

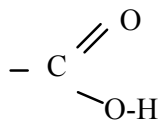
1) 1450-1466 cm^{-1} (нс.) для Алтаю і (с.) для Карпат для С- CH_3 антисиметричних коливань (за [28] $1450 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ (сп.)); $-\text{CH}_2-$ 1465-1466 cm^{-1} (нс.) для Алтаю і (с.) для Карпат (за [28] $1465 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ (сп.)); С- CH_3 симетричних коливань 1363-1366 cm^{-1} та 1378-1385 cm^{-1} (с.) для Алтаю і (сп.) для Карпат (за [28] 1370-1380 cm^{-1} (с.)); С-(CH_3)₂ 1363-1366 cm^{-1} (с.) для Алтаю і (сп.) для Карпат (за [28] 1365-1370 cm^{-1} (с.) і 1380-1385 cm^{-1} (с.)); $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ 1366 cm^{-1} (с.) для Алтаю і (сп.) для Карпат (за [28] 1365 cm^{-1} (с.)) та 1385 (с.) для Алтаю і (сп.) для Карпат (за [28] 1385-1395 cm^{-1} (сп.)). Коливання скелету (CH_3)₃-C-R (1200-1250 cm^{-1} (с.) і $1250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (с.)); (CH_3)₂-C (1140-1170 cm^{-1} (с.) та $1700 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (с.)); $-(\text{CH}_2)_4$ (720-750 cm^{-1} (с.)) [28] у досліджених спектрах ускладнено іншими групами. Присутність спектральної ділянки 1200-1300 cm^{-1} підтверджує наявність довгого ланцюга метиленових груп.

Незважаючи на те, що в ділянці спектру 400-1500 cm^{-1} (ділянка «відбитків» пальців) розшифровка смуг вимагає додаткових досліджень набору модельних сполук, проведемо аналіз віднесення смуг, виходячи із основного складу кедрових олій. Смуги 900-950 cm^{-1} змінної інтенсивності в карбонових кислотах відносять до деформаційних позаплощинних коливань ОН-групи (спектри кедрових олій мають 911-914 cm^{-1} (с.) з Алтаю і (сл.) з Карпат). Для частот 1000-1332 та 1332-1425 cm^{-1} спостерігається широка ділянка смуг пропускання з підмаксимумами (с.) і (сп.). Смуги в ділянці спектру 1210-1320 cm^{-1} (с.) та 1395-1440 cm^{-1} (сл.) відносяться до валентних коливань С-О та деформаційних коливань О-Н. На досліджених спектрах кедрових олій спостерігаються смуги 1238 cm^{-1} (с.), 1313-1314 cm^{-1} (сп.), 1417-1418 cm^{-1} (сп.), 1398-1399 cm^{-1} (сл.). За [28] ділянка 1300-1420 cm^{-1} (с.) відноситься до групи

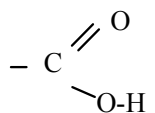


що і спостерігається на досліджених спектрах: 1313-1314 cm^{-1} (сп.); 1363-1366 cm^{-1} (с.) для Алтаю і (сп.) для Карпат; 1378-1385 cm^{-1} (с.) для Алтаю і (сп.) для Карпат; 1398-1399 cm^{-1} (сп.) лише для Карпат 1417-1418 cm^{-1} (сп.) для обох регіонів.

У ділянці 2928 cm^{-1} проявляються валентні коливання $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ груп. Плече при 3250 – 3500 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань груп $-\text{OH}$, зв'язаних водневими зв'язками. Для спектрів кедрової олії з Алтаю вірогідно, що смуги при 3250-3500 cm^{-1} та 2655 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань водню в карбоксильній групі

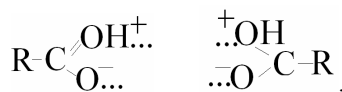


Смугу при 4332-4334 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань «вільної», тобто не зв'язаної водневими зв'язками, групи



Смуги при 1644 см^{-1} та 1693 см^{-1} у цій олії можна віднести до валентних коливань карбонільної групи. Ці смуги можуть також бути складовими валентних коливань ізольованих $C=C$ зв'язків.

Жирним кислотам, що мають внутрішній водневий зв'язок, характерні смуги при $1650-1670 \text{ см}^{-1}$ (с.). Для досліджених олій спостерігається смуга $1650-1656 \text{ см}^{-1}$ (сл.). Насиченим аліфатичним кислотам характерні коливання груп $C=O$ при $1700-1725 \text{ см}^{-1}$ (с.). У спектрах досліджених олій спостерігається смуга 1746 см^{-1} (нс.). За [28] дослідження великої кількості жирних кислот, що поглинаються, що пов'язане з коливанням групи $O-H$, проявляється у вигляді широкої смуги з низкою більш мілких піків в інтервалі $2500-3000 \text{ см}^{-1}$. Для досліджених олій широка смуга спостерігається в інтервалі $2120-3625 \text{ см}^{-1}$ (Алтай), $2440-3150 \text{ см}^{-1}$ (Карпати, г.Кізя), $2456-3120 \text{ см}^{-1}$ (Карпати, г.Грофа). На ділянці $2500-2700 \text{ см}^{-1}$ (сл.) піки відповідають коливанням зв'язаної $O-H$ групи карбоксилу. У досліджених оліях спектри містять смугу $2726-2730 \text{ см}^{-1}$ (ср.) для Алтаю та (сл.) для Карпат та смугу 2674 см^{-1} (сл.) лише для Карпат. Смуга 3010 см^{-1} (с.) характерна для олій з Карпат і, згідно [28], свідчить про димерний характер жирних кислот (на що вказують і смуги при $2500-2700 \text{ см}^{-1}$ [28]). Полінг [28] свідчить, що підвищена міцність водневого зв'язку в димерах жирних кислот обумовлена впливом йонної резонансної структури



що приводить до зміщення смуг $O-H$ в кислотах порівняно з спиртами, у яких водневий зв'язок не стабілізований впливом зарядів. Поглинання в інтервалі $2500-2700 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність у жирних кислотах груп $O-H$ із сильним водневим зв'язком.

Валентні коливання вільної групи $O-H$ карбоксилу відбиваються на спектрі у ділянці $3500-3560 \text{ см}^{-1}$ (ср.). На спектрах досліджених олій з Карпат в інтервалі $3250-3693 \text{ см}^{-1}$ (г. Кізя) спостерігається смуга 3469 см^{-1} (сл.) та в інтервалі $3450-3674 \text{ см}^{-1}$ (г. Грофа) – смуга 3470 см^{-1} (сл.), а також для обох спектрів крило піка $3298-3646 \text{ см}^{-1}$. Смуга 1712 см^{-1} (за Фриманом $1712 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ [28]) характерна для жирних кислот із розгалуженими ланцюгами, що спостерігається лише для олій з г. Кізя.

За [28] всі жирні кислоти дають смуги в ділянці приблизно 1300 см^{-1} , які супроводжуються більш інтенсивною смугою (при більш низьких частотах), яка є інтенсивнішою, ніж перша. У всіх досліджених оліях маємо смугу $1313-1314 \text{ см}^{-1}$ (ср.). Смуга, що відповідає більш високій частоті ($1363-1366 \text{ см}^{-1}$), ймовірно, виникає внаслідок комбінування площинних деформаційних коливань $O-H$ та $C-O$. Смуги в інтервалі $1150-1170 \text{ см}^{-1}$ (у досліджених оліях 1142 та 1166 см^{-1}) свідчать про переважне парне число атомів Карбону в жирних кислотах. Смуги в ділянці спектру $9844-953 \text{ см}^{-1}$ (у досліджених оліях 844 , 873 , 911 , 967 см^{-1} (ср.), (с.), (с.), (ср.) відповідно для Алтаю для (сл.) для Карпат) свідчать теж про переважне парне число карбонових атомів.

Спектри не відбивають валентні коливання $C=O$ у альдегідів $1720-1740 \text{ см}^{-1}$. Смуги валентних коливань $C-H$ в альдегідах відрізняються від частот цих коливань в метильних групах і виявляються в інтервалі $2700-2900 \text{ см}^{-1}$ (частіше поблизу 2720 та 2820 см^{-1}): у досліджених оліях виявлені смуги $2726-2730 \text{ см}^{-1}$ (ср.) для Алтаю і (сл.) для Карпат; $2854-2858 \text{ см}^{-1}$ (нс.) та $2925-2928 \text{ см}^{-1}$ (нс.). Деформаційні коливання альдегідної групи характерні в ділянці спектру $825-975 \text{ см}^{-1}$ (у досліджених оліях виявлена смуга 844 (ср.) для Алтаю і (сл.) для Карпат); 873 см^{-1} (с.) для Алтаю і (сл.) для Карпат; 911 см^{-1} (с.) для Алтаю і (сл.) для Карпат; 967 см^{-1} (ср.) для Алтаю і (сл.) для Карпат, а також $1325-1440 \text{ см}^{-1}$ для аліфатичних альдегідів [28] (у досліджених оліях 1314 , 1366 , 1385 , 1418 , $1450-1466 \text{ см}^{-1}$ (ср.), (с.), (нс.)).

Білова форма в оліях виявлена слабо: не знайдено смуг для первинних амідів, валентних коливань вільних груп NH (3400 (ср.) та 3500 (ср.) см^{-1}) та зв'язаних груп NH (3180 (ср.) та 3350 (ср.) см^{-1}); не знайдено смуг валентних коливань групи NH вторинних амідів ($3140-3460$ (ср.) см^{-1}); не знайдено смуг CO первинних, вторинних та третинних амідів ($1630-1700$ (с.) см^{-1}); не знайдено смуг деформаційних коливань NH_2 ($1510-1650$ (с.) см^{-1}) і лише виявлені деформаційні коливання групи NH у первинних і вторинних амідах (600 , 620 , 720 , (ср.) см^{-1}). Звичайна смуга для амінокислот білків 3300 см^{-1} не виявлена. З рентгенографічних досліджень [28] відомо, що прості пептиди існують у вигляді біполярного йона з відкритим ланцюгом, про що свідчать смуги у ділянці $\sim 3080 \text{ см}^{-1}$ (для досліджених олій спостерігається смуга $3059-3078 \text{ см}^{-1}$), що можна пов'язати з валентними коливаннями групи NH ; а також $\sim 1630-1650 \text{ см}^{-1}$ ($1650-1656 \text{ см}^{-1}$), що пов'язана з коливаннями груп NH_3^+ , та смугою в ділянці 1250 см^{-1} (1238 см^{-1}).

2. В'язкісно-температурні характеристики.

Залежність кінематичної в'язкості сульфидованої ріпакової оливи від температури порівнювалася з вазеліною та авіаційною оливами (рис. 6). Дані рис. 6 вказують на те, що з підвищенням температури кінематична в'язкість малов'язкісної (до 3% S) сульфидованої оливи зменшується в більшій мірі, ніж в'язкість вазелінової оливи, а для високов'язкісної сульфидованої ріпакової оливи ці закономірності зворотні: в'язкісно-температурна характеристика ріпакової оливи більш полого, ніж високов'язкісної авіаційної оливи МС-20. Зі збільшенням концентрації сірки в ріпаковій оливі в'язкісно-температурна характеристика покращується.

Дослідження залежності динамічної $\lg \eta$ кінематичної $\lg \nu$ в'язкостей і густини ρ ріпакової оливи від концентрації сірки показало, що зі збільшенням концентрації сірки збільшуються показники в'язкості і густини

(рис. 7). Залежності $\lg v = f(c)$, $\lg \eta = \varphi(c)$, $\rho = \psi(c)$ носять лінійний характер. Рівняння регресії шукаємо за результатами кореляційного аналізу:

густина

$$\rho = 928,131 + 6,255 C; \quad (2)$$

коефіцієнт кореляції

$$r_{1,2} = 0,9968;$$

розрахункова змінна перетворення Фішера

$$z_{розр.} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + r_{1,2}}{1 - r_{1,2}} = 1,3976; \quad (3)$$

динамічна в'язкість

$$\begin{aligned} \lg \eta &= 2,1447 + 0,1393 C; \\ r_{1,2} &= 0,9972; z_{розр.} = 1,427; \end{aligned} \quad (4)$$

кінематична в'язкість

$$\begin{aligned} \lg v &= 2,1775 + 0,1364 C; \\ r_{1,2} &= 0,9964; z_{розр.} = 1,373; \end{aligned} \quad (5)$$

критичний коефіцієнт кореляції знаходимо за [62]:

$$r_{кр.} \{ \alpha = 0,05; f = N - 2 = 5 \} = 0,754, \quad (6)$$

а $z_1 - \alpha/2 = z_{0,975} = 1,96$ за [34], середнє квадратичне відхилення знаходимо із формули [63]:

$$p_z = \frac{1}{\sqrt{N - 3}} = 0,5, \quad \xi = z_1 - \alpha/2, \quad p z = 0,98, \quad (7)$$

де ρ – густина ріпакової оливи ($\text{кг}/\text{м}^3$);

C – концентрація сірки (%);

η – динамічна в'язкість (сПз);

v – кінематична в'язкість (сСт);

α – рівень значущості ($p = 1 - \alpha = 1 - 0,05 = 0,95$) – ймовірність прийняття нульової гіпотези.

Так як $|r_{1,2}| > r_{кр.}$, а $|z_{1,2}| > \xi$, то нульову гіпотезу (за умови, що генеральний коефіцієнт кореляції дорівнює нулю) відкинута, тобто між $\rho \sim C$, $\lg \eta \sim C$ і $\lg v \sim C$ є надійний лінійний зв'язок.

3. Триботехнічні властивості. На рис. 8 приведена залежність інтенсивності зносу сталі ШХ-15 під час машиння сульфидованою ріпаковою оливою від концентрації сірки для двох узагальнених показників зносу: J_1 – при зміні N_i від 200 Н до $N_{кр.}$; J_2 – при зміні N_i від $N_{кр.}$ до 3700 Н. З рис. 8 видно, що узагальнений показник зносу ріпакової оливи зі збільшенням концентрації сірки зменшується до $C = 8-10\%$ для J_1 і далі збільшується, а для J_2 цей показник зменшується до $C = 3-5\%$ і далі збільшується.

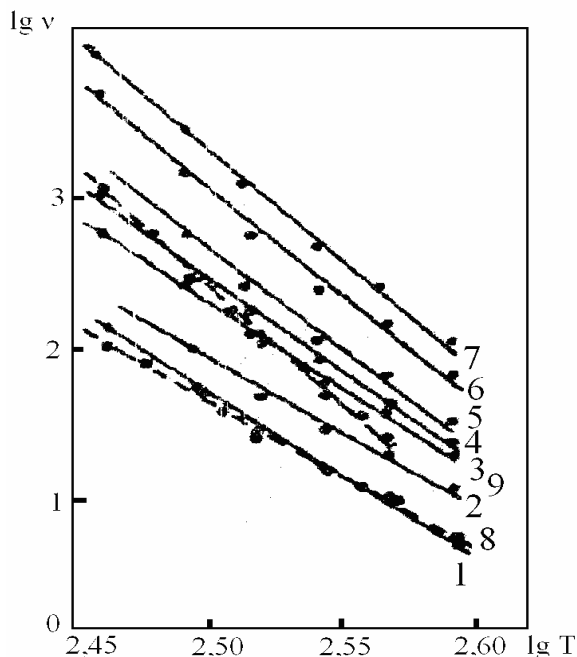


Рис. 6. Залежність кінематичної в'язкості ріпакової (1), сульфидованої ріпакової (2-7), вазелінової (8) та авіаційної МС-20 (9) олив від температури при вмісті сірки (мас. %): 1,8,9 – 0; 3 – 3,5; 4 – 6; 5 – 8,5; 6 – 11; 7 – 13 (v в сСт , T в К).

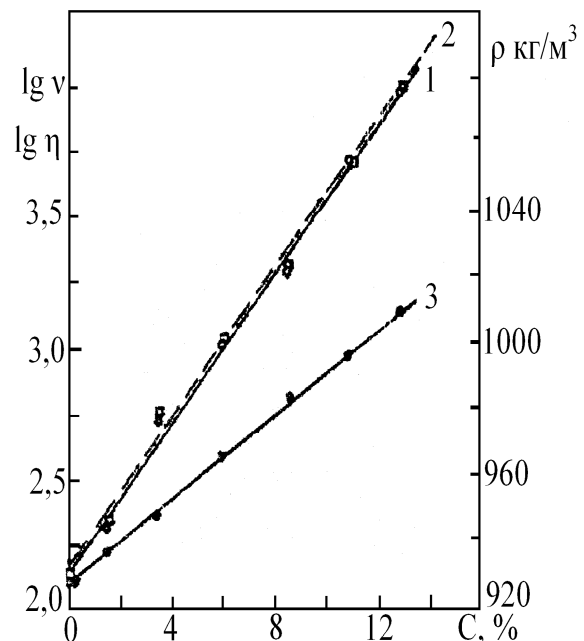


Рис. 7. Залежність динамічної η (1) та кінематичної v (2) в'язкостей і густини ρ ріпакової оливи від концентрації сірки (v в сСт ; η в сПз)

Дослідження залежності навантаження заїдання від вмісту сірки в ріпаковій оливі показало, що зі збільшенням вмісту сірки навантаження заїдання збільшується, особливо інтенсивно при $C > 2-3\%$, а при $C > 8\%$ подальше збільшення вмісту сірки не дає суттєвого збільшення навантаження заїдання (рис. 9).

Під час випробувань вихідної і сульфідованої ріпакових олив на ЧКМТ досліджено залежність тиску в кінці 60 с випробувань від початкового тиску за Герцем (рис. 10). З підвищенням початкового тиску, тиск в кінці тертя спочатку трохи збільшується. Але потім різко падає, внаслідок заїдання і різкого збільшення площадки контакту, причому для вихідної ріпакової оливи контактний тиск падає раніше, ніж для сульфідованої ріпакової оливи. Чим більший вміст сірки в ріпаковій оливі, тим вищі початкові тиски витримує мастильна плівка. Після різкого спаду тиск знову незначно збільшується. Як видно з рис. 10, в присутності зв'язаної сірки критичне навантаження, що витримується ріпаковою оливою до появи задиру, значно підвищується. Мастильні шари ефективно розділяють тверді поверхні тертя і після критичного навантаження. Згідно [64], в загальному вигляді механізм дії присадок, які містять S, P, Cl, можна розглядати як такий, що складається з трьох процесів: фізичної і хімічної адсорбції сполук присадок на поверхнях тертя; хімічних перетворень (розклад, полімеризація); утворення «полімерів тертя» при підвищених температурах в місцях контакту і хімічної взаємодії активних продуктів розкладу присадок з металом поверхні тертя – так звана хімічна модифікація поверхні тертя. Дійсно, за результатами експерименту при граничному терті в контакті кульок ЧКМТ реалізуються два фактори: концентрація зв'язаної сірки в ріпаковій оливі і характер взаємодії сірки і власне ріпакової оливи. Відома концепція механізму протизадірної і протизносної дії сірковмісних сполук, за якою їх ефективність обумовлена утворенням на поверхнях тертя FeS [65].

Ймовірно, не потрібно відкидати і конкуруючі процеси окиснення поверхні сталі до FeO і Fe₂O₃. Таким чином, можна допустити, що до $N_{кр.}$ переважно реалізовується механізм фізичної і хімічної адсорбції і $N_{кр.}$ зростає за рахунок підвищення в'язкості і густини ріпакової оливи при підвищенні концентрації сірки, а при $N > N_{кр.}$ – за рахунок розкладу сульфідованої ріпакової оливи і дії кисню повітря з утворенням твердого шару FeS, FeO, Fe₂O₃ з м'яким покриттям із полімерів «тертя» сірковмісних сполук. Ці сполуки з металами можливо сприяють протіканню хімічного полірування поверхні під дією тепла, що генерується при терті в області високих навантажень, це сприяє покращенню умов змащення контактуючих поверхонь і зменшення фактичного питомого навантаження [66].

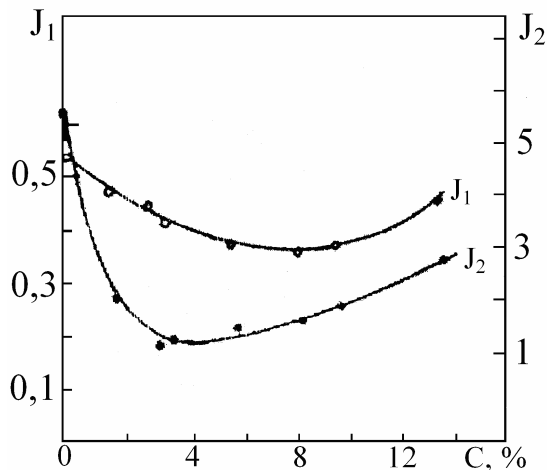


Рис. 8. Залежність зносу сталі ШХ-15 під час мащення сульфідованою ріпаковою оливою від концентрації сірки (N_1 – від 200Н до $N_{кр.}$; J_2 – від $N_{кр.}$ до 3700Н).

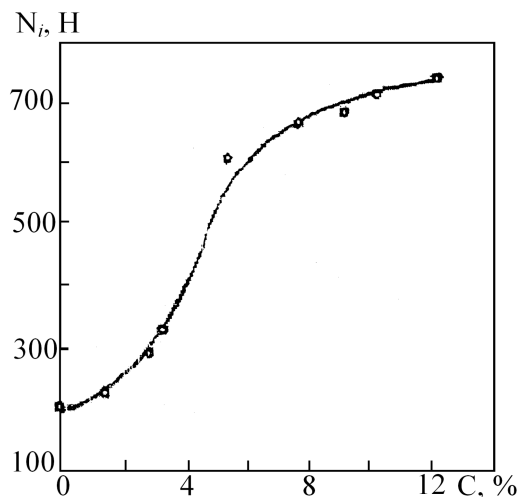


Рис. 9. Залежність навантаження заїдання на одну кульку від вмісту сірки в ріпаковій оливі.

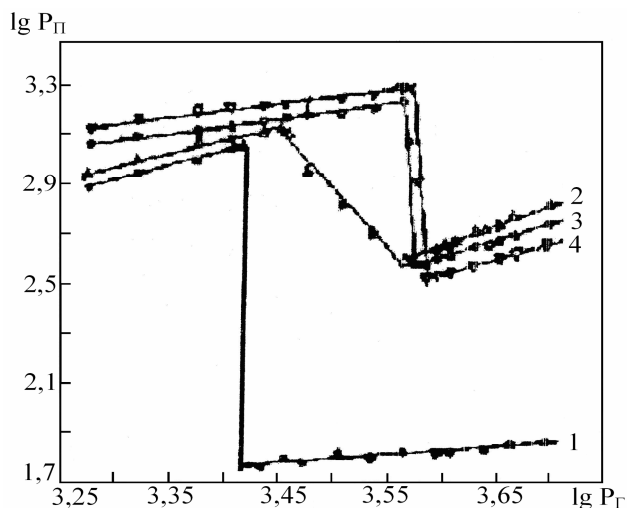


Рис. 10. Залежність тиску в кінці випробування від початкового тиску за Герцем для ріпакової оливи при вмісті сірки (%): 1 – 0; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 10 (p_n, p_k в МПа).

Висновки

1. Рослинні олії (ріпакова, оливкова, соняшникова кукурудзяна), а також олії з сосни європейської (кедру) у вихідному вигляді за хімічним складом придатні для використання в якості дисперсійного середовища для мастильних матеріалів та хімічної модифікації для присадок рідких і пластичних мастил.

2. Концентрація сірки в ріпаковій оліві суттєво впливає на її антифрикційні і в'язкісно-температурні властивості: в'язкість, густину, інтенсивність зношування; навантаження заїдання зі збільшенням вмісту сірки в ріпаковій оліві збільшуються.

3. Кедрові олії з Алтаю і Карпат відрізняються за хімічним складом. В ІЧ-спектрах цих олій виявлені як однакові, так і різні смуги пропускання за частотами та інтенсивностями.

Література

- 1 **Виноградова И.Е.** Противозносные присадки к маслам / И.Е. Виноградова. – М.: Химия, 1972. – 272 с.
- 2 **Фукс И.Г.** Добавки к пластическим смазкам / И.Г. Фукс. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
- 3 **Крачун А.Т.** Исследование смазочных свойств некоторых растительных масел / А.Т. Крачун, В.Э. Морарь, С.В. Крачун // Трение и износ. – Т.11. – № 5. – 1990. – С. 929-932.
- 4 **Евдокимов А.Ю.** Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Л.Н. Бандасаров. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1992. – 47 с.
- 5 **Сіренко Г.** Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки / Г. Сіренко, О. Сав'як // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія". – 2002. – Випуск III. – С.117-141.
- 6 **Сав'як О.Л.** Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали / О.Л. Сав'як // Тези допов., IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 2003. – С. 106.
- 7 **Сав'як О.Л.** Дослідження антифрикційних властивостей рослинних олив / О.Л. Сав'як // Тези допов., V регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – 2003. – С. 41.
- 8 **Сав'як О.** Мастильні матеріали на основі ріпакової оливи / О. Сав'як // Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». – Випуск IV. – 2004. – С. 63-66.
- 9 **Сіренко Г.О.** Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 69-78.
- 10 **Синицын В.В.** Подбор и применение пластических смазок / В.В. Синицын. – М.: Химия, 1969. – 376 с.
- 11 **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. – №6. – 1992. – С. 36-38.
- 12 **Кириченко Л.М.** Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко // Наук. зб.:«Всеукр. наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – 8. – 1998. – С. 25-39.
- 13 **Дмитрієва Т.В.** Властивості технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів і ріпакового масла / Т.В. Дмитрієва, Л.О. Сыроватка, В.І. Бортницький // Композиційні полімерні матеріали. – Т. 25, № 1. – 2003. – С 66-71.
- 14 **Кириченко В.І.** Трибоактивація хімічних процесів у нових вискоэффективних композиціях / В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко // Тези допов. наук.-практ. конф. "Наукомісткі технології подвійного призначення". – 1994. – С. 76.
- 15 **Дмитрієва Т.В.** Физико-химические свойства бинарных систем на основе полимеризующейся присадки и рапсового масла / Т.В. Дмитриева, Л.А. Сыроватка, Р.Л. Гайдук // Полімерний журнал. – Т. 26, № 2. – 2004. – С. 139-143.
- 16 **Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем** / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В.В. Ковтун // Зб. "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах". – Т. 1, № 9. – 2002. – С. 100-103.
- 17 **Сіренко Г.О.** Вплив ступеня оксидилювання на антифрикційні властивості ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як // Тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)». – 2003. – С. 64-65.
- 18 **Сіренко Г.О.** Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксидилюваної ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як // Тези допов. Десятої української конференції з високомолекулярних сполук. – 2004. – С. 162.
- 19 **Сав'як О.Л.** Залежність антифрикційних властивостей ріпакової оливи від ступеня оксидилювання / О.Л. Сав'як // Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – 2003. – С. 39-40.
- 20 **Тютюнников Б.Н.** Химия жиров / Б.Н. Тютюнников. – М.: Пищепром, 1974. – 448с.
- 21 **Кириченко Л.М.** Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко // Наук. зб.:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – 1998. – 8. – С. 40-47.

- 22 **Раціональний метод оптимізації** нових мастильних композицій / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський // Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів “Раціональний експеримент у матеріалознавстві”. – 2000. – С. 54-55.
- 23 **Вітчизняні мастильні матеріали:** нові базові компоненти для якісних мастильних композицій / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський // Тези допов. Міжнарод. наук.-техн. конференц. “Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин”. – 2001. – С. 49-51.
- 24 **Дослідження трибомеханічної** ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально-протизадирних її властивостей / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В.В. Ковтун // Праці Міжнародного симпозіуму “Трибофатика”. – 2002. – № 2. – С. 733-738.
- 25 **Сіренко Г.О.** Хімічна модифікація ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко // Тези доповід. Укр. конф. “Актуальні питання органічної та елементарноорганічної хімії та аспекти викладання органічної хімії у вищій школі”. – 2002. – С. 15.
- 26 **Кириченко Л.М.** Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський // Темат. зб. наук. праць техн.ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування». – 1996. – С. 143-145.
- 27 **Кириченко Л.М.** Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський // Вісник ТУП. – 2001. – Т. 3, № 1. – С. 95.
- 28 **Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні** характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун // Проблеми трибології. – 2002. – № 1. – С. 34-38.
- 29 **Сав'як О.Л.** Дослідження інгібіторного ефекту модифікованої ріпакової оливи / О.Л. Сав'як // Тези допов. Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 2005. – С. 198.
- 30 **Інгібіторний ефект** модифікованої ріпакової оливи та фенольних і хіноїдних похідних бензотриазолу Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневецький // Вопросы химии и химической технологи. – 2005. – № 4. – С. 144-147.
- 31 **Сіренко Г.О.** Вплив концентрації сірки на властивості ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, О.В. Шийчук // Проблеми трибології. – 2005. – № 2. – С. 139-146.
- 32 **Сіренко Г.А.** Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла / Г.А. Сіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 6. – С. 659-664.
- 33 **Пат. 18077А** Україна, МКІ С10М1/28; С10М1/18. Мастильна композиція / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – №95031240; заявл. 20.03.95; опубл. 17.06.97, Бюл. “Промислова власність”, №5, 1997.
- 34 **Пат. №71073** Україна, МКІ С10М 129/56, С 10М133/08, С10М 135/00. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. – №2003076712; опубл. 15.11.2004, Бюл. №11.
- 35 **Пат. №65753** Україна, МКІ С10М 177/00, С 10М111/06, С07С67/00, С07С319/24. Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. – №2003043787; опубл. 15.08.2005, Бюл. №8.
- 36 **Пат. №37362А.** Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів. – Пр. від 5.03.1999р.
- 37 **Зношування металічних поверхонь** при машинні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 641-650.
- 38 **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во ин. лит., 1963. – 591 с.
- 39 **Пентин Ю.А.** Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Волков. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
- 40 **Беллами Л.** Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
- 41 **Литвин Б.Л.** Фізичні методи дослідження органічних речовин / Б.Л. Литвин, А.Л. Романюк. – Івано-Франківськ: Прикарп. ун-т, 2003. – 117 с.
- 42 **Рабек Я.** Экспериментальные методы в химии полимеров / Я. Рабек. – Ч. 1. – М.: Мир, 1983. – 384 с.
- 43 **Смит А.** Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 432 с.
- 44 **Применение длинноволновой ИК-спектроскопии** в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф и др. – М.: Мир, 1973. – 468 с.
- 45 **Инфракрасные спектры** поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Г.С. Попова, Л.И. Таругина, Л.Н. Пирожная и др. – Л.: Химия, 1969. – 356 с.
- 46 **Ищук Ю.Л.** Технология пластических смазок / Ю.Л. Ищук. – К.: Наукова думка, 1986.
- 47 **Клеманн Д.** Смазки и родственные продукты / Д. Клеманн. – М.: Химия, 1988.
- 48 **Руш В.А.** Некоторые закономерности химического состава семян сибирского кедра / В.А. Руш, В.В. Лизунова // Растительные ресурсы. – 5(4). – Л.: Наука, 1969. – С. 519-527.
- 49 **Бех И.А.** Сибирское чудо-дерево / И.А. Бех, И.В. Таран. – Новосибирск: Наука, 1979. – С.105-106.
- 50 **Федин Л.А.** Иммерсионная система / Л.А. Федин // БСЭ. – 1972. Т.10. – С. 144-145.

- 51 **Татарский В.Б.** Иммерсионный метод / В.Б. Татарский // БСЭ. – 1972. Т.10. – С. 145.
- 52 **Pauve Ian I.** Development, technical difficulties and economic feasibility of crumle Deseal high temperature erucic acid lubricants / Ian I. Pauve, Melvin G. Blase // Amer. Inst. Chem. Eng. Summer Nat. Meet., Penver Colo, Aug. 21-24 1988. – Extend. Abst. – S.I., S.A. – P. 12E.
- 53 **Дмитриева Т.В.** Влияние трибополимеризующейся присадки на диспергирующие и антифрикционные свойства бинарных систем на основе рапсового масла / Т.В. Дмитриева, Л.А. Сиротка, Р.Л. Гайдук // Трение и износ. – 2003. – Т. 24. – №6. – С. 661-665.
- 54 **Кириченко Л.М.** Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко // Бюлетень тов-ва ім. М. Міхновського. – 2001. – №8. – С. 25-47.
- 55 **Гриневиц Р.В.** Специализированные машины трения / Р.В. Гриневиц, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов // Сб. «Применение синтетических материалов». – Кишинев: Картя Молдованяскэ. – 1975. – С. 33-36.
- 56 **Hadlington S.** // Chem. Brit. – 1991. – Vol. 27. – №1. – P. 12.
- 57 **Hubman** // Mineralötechnic. – 1989. – Bd. 34. – Nr. 10-S1.
- 58 **Ihrid H.** // Mineralötechnic. – 1990. – Bd. 35. – Nr. 8-S1.
- 59 **Растительные масла и животные жиры** – сырье для приготовления товарных смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов, А. Лукса // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – №4. – С. 34-37.
- 60 **Bisht R. P.S., Sivasan Karan G.A., Bhatia V.K.** // J. of Scientific and Indust. Research. – 1989. – Vol. 48. – №4. – P. 174-176.
- 61 **Белобродов В.В.** Масла растительные / В.В. Белобродов, А.С. Зайцев // БСЭ. – Т. 15. – 1974. – С. 440.
- 62 **Адлер Ю.П.** Планирование эксперимента при порске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
- 63 **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. – М.: Машиностроение, 1972. – 232 с.
- 64 **Химическое модифицирование** поверхностей трения / П.И. Санин, Е.С. Шепелева, А.О. Мянник, Б.В. Клейменов. // Новое о смазочных материалах. – М.: Химия. – 1967. – С. 60-73.
- 65 **Сакураи Т.** Исследование кинетики взаимодействия меченых серосодержащих соединений со сталью в процессе граничного трения / Т. Сакураи, С. Икеда, Х. Окабе // Новое о смазочных материалах. – М.: Химия. – 1967. – С. 121-137.
- 66 **Баркрофт Ф.Т.** Действие нейтральных органических фосфатов как присадок против заедания / Ф.Т. Баркрофт, С.Г. Даниел // Новое о смазочных материалах. – М.: Химия. – 1967. – С. 7-24.

Сіренко Г.О. – академік АТН України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кузишин О.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко О.Г. – кандидат біологічних наук, науковий співробітник відділу ландшафтного будівництва.

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кириченко В.І. – доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії.

Рецензенти:

Мазепа І.В. – доктор медичних наук, професор кафедри біохімії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Лобанов В.В. – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу квантової хімії і хімічної фізики наносистем Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.