

DOI 10.31891/2307-5732-2019-273-3-66-71

УДК 685.34042

І.А. МАНДЗІЮК, К.О. ПРИСЯЖНА

Хмельницький національний університет

## ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ МАСТИЛЬНОЇ КОМПОЗИЦІЇ, РОЗРОБЛЕНОЇ НА ОСНОВІ ЯЛОВИЧОГО ЖИРУ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНОЛОГІЇ РЕЦИКЛІНГУ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

В роботі надано інформацію щодо оптимізації композиції мастильного матеріалу, синтезованого на основі яловичого жиру з використанням технологій рециклінгу поліетилентерефталату. Визначено технологічні фактори впливу на процес синтезу: температура, співвідношення жиру і гліцеролу, типу каталізатора та його концентрації. В якості критеріїв відгуку були вибрані динамічна в'язкість, схильність до окиснення. Визначено найліпші комбінації якісних ознак для розробки технології синтезу з використанням греко-латинського квадрата. Оптимальний склад мастила знаходили, використовуючи симплекс-планування. В якості критеріїв відгуку обрані наступні показники: пляма зношування кульки, критичне навантаження, навантаження зварювання. Експериментально підтверджено, що триботехнічні показники розробленого оптимального складу переважають триботехнічні показники деяких промислових мастильних матеріалів.

Ключові слова: рециклінг, мастило, гліцероліз, оптимізація, "зелена трибологія".

I. A. MANDZIUK, K. O. PRYSIAZHNA

Khmelnyskyi National University

## OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF PLASTIC GREASE MADE ON THE BASIS OF BEEF TALLOW USING THE TECHNOLOGY OF RECYCLING POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

The paper provides information on optimizing the composition of the lubricant material synthesized on the basis of beef fat using recycled polyethylene terephthalate technologies. The technological factors of influence on the synthesis process are determined: temperature, ratio of fat and glycerol, type of catalyst and its concentration. As criteria of response were chosen: dynamic viscosity, propensity to oxidation, change in viscosity from temperature at a shear rate of displacement  $1333\text{ s}^{-1}$ . The best combination of qualitative features for the development of synthesis technology using the Greek-Latin square has been determined. The optimal composition of the lubricant was found using simplex scheduling. The following indicators were selected as response criteria: spot wearing ball, critical load, welding load. It has been experimentally confirmed that tribotechnical indices of the developed optimal composition are dominated by tribotechnical indices of some industrial lubricants.

Keywords: recycling, lubricant, glycerolysis, optimization, "green tribology".

### Вступ

В даний час український ринок мастильних матеріалів динамічно розвивається. На ньому представлено близько 180 різних брендів. При цьому частка вітчизняних виробників становить не більше 10 % [1]. Такий низький відсоток виробництва та використання можна пояснити декількома причинами:

- дефіцит вихідної сировини (синтетична складова мастильних матеріалів є повністю імпортованою);
- недостатній рівень інтеграції українського виробництва у світове, що не дозволяє українській продукції отримати відповідні іноземні сертифікати, для покращення просування бренду на ринку паливно-мастильних матеріалів;
- підвищення вимог щодо екологічності, ефективності використання, частоти заміни у вузлах тертя.

Більшість робіт присвячені вдосконаленню рецептури мастил, оптимізації складу за рахунок введення різноманітних присадок для надання певних властивостей. Проте досліджень з розробки абсолютно нової власне базової основи мастил, проведено досить мало.

Відомо, що будь-яка система взаємодіє з навколишнім середовищем, обмінюючись енергією та матеріальними ресурсами, в тому й числі трибологічна система. За даними [2], збитки від процесів зношування, тертя та корозії поверхонь складають понад 6 % від ВВП лише в США, що становить 900 млрд доларів на рік. Вихід з ладу устаткування та обладнання призводить не лише до матеріальних збитків, але й до значного навантаження на навколишнє середовище. Захист навколишнього середовища є однією з найбільших глобальних проблем людства. Багато наукових досліджень в сфері трибології проведенні на стику різних дисциплін, зокрема інженерії, хімії, біології тощо. Так з'явилася нова міждисциплінарна наука, а відповідно і новий напрямок досліджень – "зелена трибологія", що поєднує вирішення інженерних і екологічних завдань одночасно.

Дослідження у сфері "зеленої трибології" проводяться за наступними напрямками:

- розробка трибологічних технологій, які імітують живу природу (біоміметика) [2];
- контроль тертя та зношування, що приводить до зменшення втрат матеріалів та енергії [3];
- модифікація трибологічних "зелених" систем – вітрових турбін, сонячних панелей тощо [4];

- розробка екологічно безпечних мастильних матеріалів [5–7].

Впроваджуючи принципи “зеленої трибології” можна досягнути пом’якшення антропогенного впливу на кліматичні зміни, підвищити безпеку навколишнього середовища для людського суспільства.

#### Експериментальна частина

В якості вихідної основи мастильних матеріалів розглядали напівпродукти-рециклати, синтезовані за методикою рециклінгу поліетилентерефталатних відходів на кафедрі хімії та хімічної інженерії, під керівництвом Мандзюка І. А. [8–12].

Реакцію синтезу базової основи, де відбувається процес прищеплення фрагменту ланки синтетичного полімеру до молекули жиру, можна зобразити за наступною схемою:

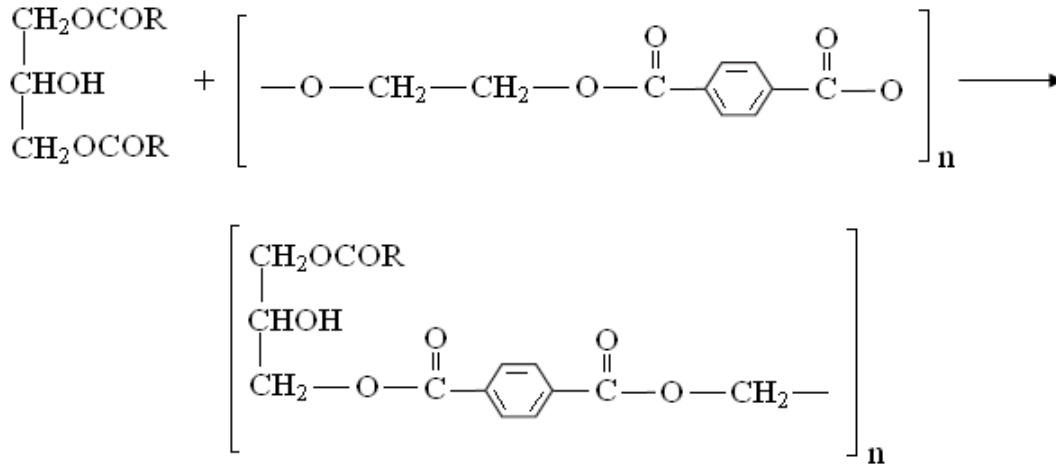


Рис. 1. Взаємодія ацилгліцеролу природного жиру та поліетилентерефталату

Для оптимізації технологічних режимів синтезу були застосовані методи математичного планування та оптимізації [13]. З метою знаходження оптимальних характеристик використовували симплекс-планування.

Технологічними факторами впливу є температура, співвідношення жиру і гліцеролу, типу каталізатора та його концентрації.

Фактори впливу кількісні:

$x_1$  – співвідношення жир : гліцерол (м.ч.): 1:1; 1:2; 1:3;

$x_2$  – температура процесу переробки відходів ПЕТФ, °С: 200, 230, 250;

$x_3$  – тип антиоксиданту: А – IrganoxL 06, В – IrganoxL109, С – IrganoxL 64;

$x_4$  – концентрація каталізатору, рівні:  $\alpha$  – 0,1 %,  $\beta$  – 0,3 %,  $\gamma$  – 0,5 %.

В якості критеріїв відгуку були вибрані: динамічна в’язкість [мПа·с] при 50 °С і 1333 с<sup>-1</sup>; схильність до окиснення (Art), яку розраховували за зміною в’язкості від температури при 1333 с<sup>-1</sup> [14].

На першому етапі дослідження важливим є знаходження найліпших комбінацій якісних ознак (таблиця 1) для розробки технології синтезу з використанням плану дисперсійного аналізу – греко-латинського квадрата – 3х3.

Таблиця 1

#### План експерименту

Фактор $X_2$		Фактор $X_1$		
		Співвідношення жир: гліцерол, м.ч.		
		1:1	1:2	1:3
Температура синтезу, °С	200	A, $\alpha$	B, $\beta$	C, $\gamma$
	230	B, $\gamma$	C, $\alpha$	A, $\beta$
	250	C, $\beta$	A, $\gamma$	B, $\alpha$

Результати експериментальних даних наведені у таблицях 2 та 3.

Таблиця 2

#### Результати експерименту при дослідженні динамічної в’язкості продуктів синтезу (мПа·с)

Фактор $X_2$		Фактор $X_1$		
		Співвідношення жир: гліцерол, м.ч.		
		1:1	1:2	1:3
Температура синтезу, °С	200	44,8	42,7	43,5
	230	69,2	100,8	109,3
	250	86,5	88,6	92,3

Таблиця 3

**Результати експерименту при дослідженні схильності до окиснення (Apt<sub>0</sub>) продуктів синтезу**

Фактор X <sub>2</sub>		Фактор X <sub>1</sub>		
		Співвідношення жир: гліцерол, м.ч.		
		1:1	1:2	1:3
Температура синтезу, °C	200	0,16	0,56	0,37
	230	0,17	0,14	0,23
	250	0,22	0,11	0,12

Проведено математичну обробку та дисперсійний аналіз результатів експерименту. Для перевірки відмінностей середніх значень для значимих факторів застосовувався множинний ранговий критерій Дункана, який дозволив за результатами розрахунків сформувати ряди переваг за факторами:

- X<sub>1</sub>: 1 : 2 = 1 : 3 > 1: 1;
- X<sub>2</sub>: 250 > 230 > 200;
- X<sub>3</sub>: IrganoxL 109 > IrganoxL 64 = IrganoxL 06;
- X<sub>4</sub>: 0,3 > 0,5 > 0,1.

Значимі ефекти при визначенні впливу на основні показники базових основ мастильних матеріалів чотирьох факторів наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

**Основні фактори, які впливають на властивості синтезованих продуктів**

Фактор	Динамічна в'язкість	Схильність до окиснення
Жир: гліцерол, м.ч.	1:2 = 1:3	1:3 = 1:2
Температура синтезу, °C	230	230
Тип антиоксиданту	Irganox L 109=Irganox L 64 = Irganox L 06	Irganox L 109
Концентрація антиоксиданту, %	0,3	0,3

Дисперсійний аналіз, з використанням греко-латинських квадратів, дав можливість здійснити відсіювання малоефективних якісних факторів [12]. Побудовані ряди переваг дозволяють обмежити кількість антиоксидантів, визначити базові значення технологічних факторів, за необхідності – подальшу оптимізацію складу мастильних матеріалів.

Оптимальний склад мастила знаходили, використовуючи симплекс-планування [13]. Важливою перевагою симплекс-планування є можливість успішного використання методу, коли потрібно враховувати одночасно декілька критеріїв оптимізації (при розв'язанні компромісних задач).

Для побудови робочої матриці задаємо значення факторів у нульовій точці (нульовий рівень) та інтервали варіювання фактору, таблиця 5.

Таблиця 5

**Значення нульового рівня та інтервалу варіювання факторів (в м.ч.) на 100 м.ч. основи**

Фактор	Нульовий рівень факторів (X <sub>i</sub> = 0)	Інтервал варіювання факторів ε
X <sub>1</sub> – кількість загусника, м.ч.	10	3
X <sub>2</sub> – кількість пакета присадок Irgalube 2030, м.ч.	0,5	0,15
X <sub>3</sub> – кількість MoS <sub>2</sub> , м.ч.	4	1
X <sub>4</sub> – кількість CuO, м.ч.	0,8	0,15

Для чотирьох факторів переформатована матриця вихідного симплекса з відповідними координатами за факторами представлена у таблиці 6.

Таблиця 6

**Матриця координат вихідного симплекса**

Вершини вихідного симплекса	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
1	-0,790	-0,457	-0,323	-0,250
2	0,790	-0,457	-0,323	-0,250
3	0	0,914	-0,323	-0,250
4	0	0	0,969	-0,250
5	0	0	0	1,00

Робоча матриця у натуралізованих факторах вихідного синтезу наведена у таблиці 7.

Таблиця 7

**Робоча матриця**

Вершини вихідного симплекса	$X_1$ , м.ч.	$X_2$ , м.ч.	$X_3$ , м.ч.	$X_4$ , м.ч.
1	7,63	0,43	3,68	0,76
2	12,37	0,43	3,68	0,76
3	10	0,64	3,68	0,76
4	10	0,5	4,97	0,76
5	10	0,5	4	0,8

В якості критеріїв відгуку вибрані наступні триботехнічні показники:

- пляма зношування кульки при 196 Н навантаження ( $d_1$ );
- критичне навантаження  $P_{кр}$ , Н ( $d_2$ );
- навантаження зварювання  $P_{зв}$ , Н ( $d_3$ ).

Кожний з цих показників розглядався, як одна із складових комплексного критерію, поєднаних в один узагальнений за функцією бажаності.

За робочою матрицею (табл. 7) приготовлено п'ять складів мастильних матеріалів, триботехнічні показники яких досліджували на ЧШМ-1. За трьома частковими, вище зазначеними критеріями, розраховували узагальнений критерій  $D$  для кожного з досліджених складів мастил. При цьому вирішувалась компромісна задача, оскільки для часткового критерію  $d_1$  знаходили мінімум функції відгуку, а для часткових критеріїв  $d_2$  та  $d_3$  – максимум. Склад мастила з найменшим абсолютним значенням узагальненого критерію відкидали і розраховували новий склад дзеркально відображеної точки за методикою.

Для знаходження оптимального складу мастила на основі яловичого жиру знадобилось дослідити 13 складів мастильних матеріалів. Оптимальний склад розробленого консистентного мастила та його характеристики наведено у таблицях 8–9 відповідно.

Таблиця 8

**Оптимальний склад**

Компонент	Масова частка
Базова основа ГЯ 1,2-25/75	100 м.ч.
Загусник – натрій стеарат	8,56
Присадка Irgalube 2030	0,48
MoS <sub>2</sub>	4,12
CuO	0,92

Таблиця 9

**Характеристики оптимального складу розробленого змащувального матеріалу**

Показник	Значення показника
Температура краплепадіння, °С	165±13
Динамічна в'язкість, мПа·с (при 50 °С)	2300±90
Показник зношування, мм	0,31±0,03
Критичне навантаження, Н	900±70
Навантаження зварювання, Н	>3000
Коефіцієнт тертя	0,08±0,01

Для порівняння наведемо основні характеристики промислових мастильних матеріалів, таблиця 10.

Таблиця 10

**Основні експлуатаційні показники промислових мастильних матеріалів**

Показник	Значення показників для промислових мастильних матеріалів		
	Літол-24	ЦИАТИМ-201	Divinol Fett R2
Температура краплепадіння, °С	185	175	130
Динамічна в'язкість, мПа·с (при 50 °С)	2340	1710	1530
Показник зношування, мм	1	0,89	0,87
Критичне навантаження, Н	657	696	519
Навантаження зварювання, Н	1235	1303	1235
Коефіцієнт тертя	0,17	0,2	0,2

### Висновки

Отримано оптимальний склад мастильної композиції на основі яловичого жиру з використанням технології рециклінгу поліетилентерефталату, з покращеними антифрикційними, протизносними та в'язкісними характеристиками. Так, показник тертя в порівнянні з промисловими мастилами покращився в середньому на 60%, показник зношування приблизно – на 67 %, критичне навантаження – на 30 %, значення навантаження зварювання також підвищилося майже на 60 %. Підвищене значення динамічної в'язкості також свідчить про можливість мастильного матеріалу витримувати більші швидкості деформації зсуву, а оптимальний вміст загусника дозволяє значно підвищити температуру краплепадіння.

### Література

1. Лисица З. Украинский рынок смазочных материалов на 90% состоит из импортеров [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.epravda.com.ua/press/2011/07/4/290727/>
2. Singh R. A. Biomimetics: The science of imitating nature / R. A. Singh, E. S. Yoon, R. L. Jackson // *Tribology & Lubrication Technology*. – 2009. – Vol. 65. – № 2. – P. 40–47.
3. Szargut J. Exergy Method: Technical and Ecological Applications / J. Szargut. – Southampton : WIT Press, 2004. – 222 p.
4. Afgan N. H. Energy system assessment with sustainability indicators / N. H. Afgan, M. G. Carvalho, N. V. Hovanov // *Energy Policy*. – 2000. – Vol. 28. – № 9. – P. 603–612.
5. Декл. патент на корисну модель № 110856 Україна, МПК7 C10M 107/04, C10M 101/00, C11C 3/06, C10N 40/02. Склад консистентного мастила / І. А. Мандзюк, К. О. Присяжна ; заявник і патентовласник Хмельницький національний університет. – № u201603572 ; заявл. 04.04.2016 ; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20.
6. Nosonovsky M. Green tribology: Principles, research areas and challenges / M. Nosonovsky, B. Bhushan // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2010. – Vol. 368. – № 1929. – P. 4677–4694.
7. Rac A. Performance investigation of chain saw lubricants based on new sunflower oil (NSO) / A. Rac, A. Vencel // *Tribologie und Schmierungstechnik*. – 2009. – Vol. 56. – № 3. – P. 51–54.
8. Mandzyuk I. A. Industrial lubricants based on renewable raw materials report 1. Study of properties acylglycerol natural fats / I. A. Mandzyuk, K. O. Prisyazhna // *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*. – 2015. – № 23. – P. 32–37.
9. Патент UA 114226 C2, МПК (2017.01), C10M 177/00, C10M 105/06 (2006.01), C10M 117/00. Спосіб синтезу біодеградуєної базової основи мастильних матеріалів / І. А. Мандзюк, К. О. Присяжна ; заявник і патентовласник Хмельницький національний університет. – № a201507870 ; заявл. 07.08.2015 ; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9.
10. Mandziuk I. Base oils bases synthesized using technologies of recycling waste products of thermoplastics / I. Mandziuk, K. Prisyazhna // *Proceedings of the International Conference BALTTTRIB'2015 (Kaunas, Lithuania 26–27 november 2015)*. – Kaunas, 2015.
11. Padgurskas J. Tribological properties of beef tallow as lubricating grease / J. Padgurskas, R. Rukuiža, I. Mandziuk, K. Prisyazhna // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2016. – Vol. 69. Issue: 5. – P. 645–654.
12. Мандзюк І. А. Новий клас основ мастильних матеріалів за вимогами “зеленої трибології” / І. А. Мандзюк, К. О. Присяжна // *Проблеми трибології*. – 2017. – № 1. – P. 35–40.
13. Ящерицын В. П. Планирование эксперимента в машиностроении / В. П. Ящерицын. – Минск : Высшая школа, 1985. – 286 с.
14. Mandzyuk I. The bases for lubricating materials synthesized by technologies of thermoplastic waste recycling / I. Mandzyuk, K. Prisyazhna // *Problems of Tribology*. – 2016. – № 1. – P. 25–30.

### References

1. Lisica Z. Ukrainskiy rynek smazochnyh materialov na 90% sostoit iz importerov [Elektronniy resurs]. – Rezhim dostupu : <http://www.epravda.com.ua/press/2011/07/4/290727/>
2. Singh R. A. Biomimetics: The science of imitating nature / R. A. Singh, E. S. Yoon, R. L. Jackson // *Tribology & Lubrication Technology*. – 2009. – Vol. 65. – № 2. – P. 40–47.
3. Szargut J. Exergy Method: Technical and Ecological Applications / J. Szargut. – Southampton : WIT Press, 2004. – 222 p.
4. Afgan N. H. Energy system assessment with sustainability indicators / N. H. Afgan, M. G. Carvalho, N. V. Hovanov // *Energy Policy*. – 2000. – Vol. 28. – № 9. – P. 603–612.
5. Dekl. patent na korysnu model № 110856 Ukraina, МПК7 S10M 107/04, C10M 101/00, C11C 3/06, C10N 40/02. Sklad konsystentnoho mastyla / I. A. Mandziuk, K. O. Prisyazhna ; zaiavnyk i patentovlasnyk Khmelnytskyi natsionalnyi universytet. – № u201603572 ; zaiavl. 04.04.2016 ; opubl. 25.10.2016, Biul. № 20.
6. Nosonovsky M. Green tribology: Principles, research areas and challenges / M. Nosonovsky, B. Bhushan // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. –

2010. – Vol. 368. – № 1929. – P. 4677–4694.

7. Rac A. Performance investigation of chain saw lubricants based on new sunflower oil (NSO) / A. Rac, A. Vencel // Tribologie und Schmierungstechnik. – 2009. – Vol. 56. – № 3. – P. 51–54.

8. Mandzyuk I. A. Industrial lubricants based on renewable raw materials report 1. Study of properties acylglycerol natural fats / I. A. Mandzyuk, K. O. Prysiazna // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2015. – № 23. – R. 32–37.

9. Patent UA 114226 S2, MPK (2017.01), S10M 177/00, S10M 105/06 (2006.01), S10M 117/00. Sposib syntezy biodehraduiuchoi bazovoi osnovy mastylnykh materialiv / I. A. Mandziuk, K. O. Prysiazna ; zaiavnyk i patentovlasnyk Khmelnytskyi natsionalnyi universytet. – № a201507870 ; zaiavl. 07.08.2015 ; opubl. 10.05.2017, Biul. № 9.

10. Mandziuk I. Base oils bases synthesized using technologies of recycling waste products of thermoplastics / I. Mandziuk, K. Prisyazna // Proceedings of the International Conference BALTTTRIB2015 (Kaunas, Lithuania 26–27 november 2015). – Kaunas, 2015.

11. Padgurskas J. Tribological properties of beef tallow as lubricating grease / J. Padgurskas, R. Rukuiža, I. Mandziuk, K. Prisyazna // Industrial Lubrication and Tribology. – 2016. – Vol. 69. Issue: 5. – P. 645–654.

12. Mandziuk I. A. Novyi klas osnov mastylnykh materialiv za vymohamy “zelenoi trybolohii” / I. A. Mandziuk, K. O. Prysiazna // Problemy trybolohii. – 2017. – № 1. – R. 35–40.

13. Yaschericyn V. P. Planirovanie eksperimenta v mashinostroenii / V. P. Yaschericyn. – Minsk : Vysshaya shkola, 1985. – 286 s.

14. Mandzyuk I. The bases for lubricating materials synthesized by technologies of thermoplastic waste recycling / I. Mandzyuk, K. Prisyazna // Problems of Tribology. – 2016. – № 1. – R. 25–30.

Рецензія/Peer review : 23.5.2019 р.

Надрукована/Printed : 3.6.2019 р.  
Рецензент: д.т.н., проф. Диха О.В.