

УДК 621.891

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ СОСТАВОВ *

С. Н. БОБРЫШЕВА

Показано применение закономерностей функционирования биологических трибосистем для решения технических задач. Разработаны смазочно-охлаждающие жидкости, составы для пропитки древесины, пластичные смазки, которые за счет реализации жидкокристаллического состояния смазочной среды позволяют значительно снизить коэффициент трения, износ, повысить нагрузочную способность соответствующих узлов трения.

Ключевые слова: гудрон, мезогенные соединения, высшие жирные кислоты, жидкокристаллическое состояние, граничные слои.

Введение. В настоящее время не подлежит сомнению важная роль мезогенных соединений в биологических трибосистемах. Представления, полученные при изучении смазочных жидкостей животных и человека, и позволяющие рационально подбирать компоненты с целью реализации жидкокристаллического состояния смазочной среды, нашли отражения в созданных лекарственных препаратах. Не менее важным аспектом является реализация принципов функционирования биологических трибосистем в технических решениях. Разработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), составы для пропитки древесины, пластичные смазки отражают успешность этих попыток.

Мезогенные соединения – эфиры холестерина и высших жирных кислот – содержатся во всех тканях и жидкостях млекопитающих животных и человека. Синтез их в живом организме это сложный химический процесс, протекающий в 12 стадий, и в настоящее время его воспроизводство нецелесообразно. Задача получения мезогенных соединений упрощается при использовании продуктов жизнедеятельности животных, в частности, отходов переработки продуктов пищевой промышленности.

Наиболее богаты холестерином – исходным компонентом для синтеза эфиров – костный и головной мозг крупного рогатого скота. В результате экстракции удается выделить ≈2% холестерина, а в дальнейшем синтез с использованием растительных масел позволяет получить необходимую смесь эфиров холестерина с 50%-ным выходом.

Наиболее сложную задачу представляет собой очистка эфиров холестерина. Недостаточная степень чистоты исходных компонентов, условия синтеза, приводящие к загрязнению побочными продуктами реакции, продуктами разложения и непрореагировавшими веществами, требуют тщательной очистки эфиров холестерина, используемых для лекарственных препаратов. Это дорогостоящие и длительные методы перекристаллизации и жидкостной хроматографии с использованием больших количеств дефицитных растворителей и соблюдением специальных условий [1]. В то же время технические смазочные составы не требуют такой степени очистки мезогенных компонентов, а напротив, сопутствующие примеси, как показали проведенные исследования, позволяют создать наиболее выгодные условия для реализации эффекта низкого трения, минимального износа и высокой нагрузочной способ-

* Работа представлена Оргкомитетом 2-й научно-технической конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии». г. Гродно, 8–9 октября 1996 г.
Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого Академии наук Беларуси. 246652, г. Гомель, ул. Кирова 32а.

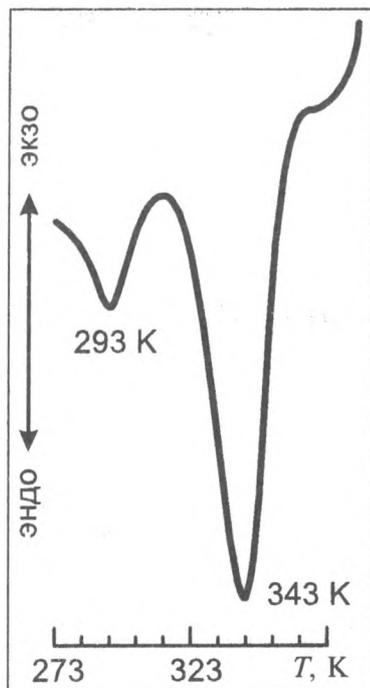


Рис. 1. Термограмма соединений холестерина, выделенных из гудрона, в области фазовых переходов.

ности трибосистем.

Экспериментальная часть. Дешевым источником мезогенных соединений являются гудроны, представляющие собой отходы переработки животных жиров. В состав гудрона входят предельные и непредельные кислоты, стерины, а также их эфиры, которые, как показали исследования, являются мезогенными соединениями. Некоторые характеристики гудрона приведены ниже:

Плотность, г/м ³	0,9–0,95
Температура вспышки, °С	250–285
Содержание жирных и оксигирных кислот, мас.% ..	41–44
в том числе миристиновая	2–3
пальмитиновая	15–20
стеариновая	10–15
олеиновая	2,0–2,5
линолевая	2–3
Содержание воды, мас.%, не более	5
Продукты полимеризации и конденсации	до 100
в том числе холестерин и его эфиры	7–20

По внешнему виду это однородный продукт жидкой или мазеподобной консистенции от темнокоричневого до черного цвета. Для выделения из гудрона мезогенных эфиров их экстрагировали тройной спирто-эфирной смесью в аппарате Соколета в течение 8 ч. После отгонки растворителей эфиры идентифицировали методом Илька [2]. В зависимости от партии в гудроне содержится от 7 до 20 мас.% эфиров холестерина.

Гарантией эффективности мезогенных соединений, как компонентов смазочных составов, является существование как можно более широкого температурного диапазона жидкокристаллического состояния. Наиболее удобен для определения последнего, может быть метод дифференциально-термического анализа (ДТА), который кроме того позволяет судить о наличии примесей и их влиянии на температурный диапазон (рис. 1). Многократная перекристаллизация, хроматографическая очистка приводят к изменению формы пиков, их смещению и исчезновению или появлению новых пиков фазовых эффектов.

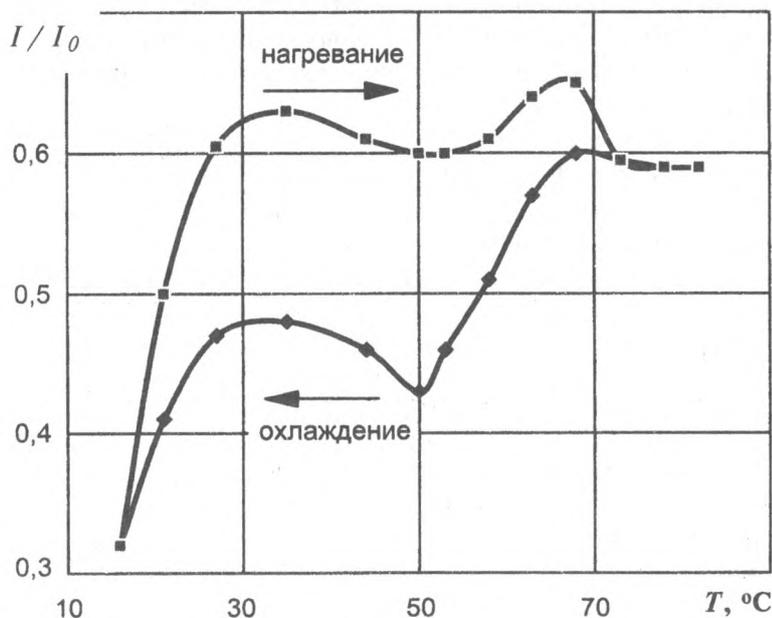


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента пропускания в максимуме поглощения ($\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$) для соединений, выделенных из гудрона

или появлению новых пиков фазовых эффектов.

Несомненно интересным методом исследования фазовых переходов мезогенных соединений является инфракрасная спектроскопия.

Проводилось детальное исследование ИК-спектров мезогенных соединений, полученных из гудрона, и самого гудрона в интервале температур 25–150°C в области частот 700–1800 см^{-1} в цикле нагревание – охлаждение. Для каждого цикла было получено 10–12 спектров. Наибольшие изменения ИК-спектров, связанные с изменением внутримолекулярных колебаний, наблюдаются при переходе из твердого в жидкокристаллическое состояние

мезогенных соединений. Измерялся коэффициент пропускания в максимуме поглощения для полосы с частотой 1730 см^{-1} , обусловленной колебаниями $\text{C}=\text{O}$ связи. Характерный вид кривых согласуется с имеющимися в литературе данными и свидетельствует о существовании жидкокристаллического состояния исследуемых объектов в температурном диапазоне $20-70^\circ\text{C}$ (рис. 2) [3].

Известно, что жидкокристаллический эффект реализуется в условиях граничной смазки, действие которой задается структурной упорядоченностью граничных слоев, разделяющих сопряженные поверхности. Такие слои способны формировать поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют карбоксильные, гидроксильные, аминные группы, способные к адсорбции на соответствующей поверхности [4].

Была проведена сравнительная оценка поверхностной активности мезогенных соединений с различными функциональными группами и высших жирных кислот (ВЖК) методом диспергирования металлических порошков, а также определялось изменение поверхностного натяжения инактивной среды при введении добавок мезогенных соединений.

Результаты исследований позволили получить ряд, соответствующий активности концевых функциональных групп молекул. Причем, ряд эффективности (по нагрузочной способности) использования мезогенных соединений в качестве присадок в смазочных составах имеет аналогичную закономерность: *высшие кислоты > холестерин > олеат холестерина > стеарат холестерина > ацетат холестерина > бензоат холестерина > хлорид холестерина*

Достоинствам мезогенных соединений, связанным со снижением трения и износа, противостоит непрочность образующихся граничных слоев, обусловленная слабой связью молекул первого слоя с подложкой. Мезогенные соединения формируют на поверхности планарную структуру (с параллельной укладкой молекул в микрорельеф поверхности с его повторением и выравниваем) достаточно большой толщины – 250 нм и низким сопротивлением сдвигу. Однако прочность сцепления первого слоя с поверхностью в силу недостаточной поверхностной активности молекул мала. Возникает необходимость комбинации веществ, устраняющих этот недостаток мезогенов. Многокомпонентность биологических смазочных составов является примером такой комбинации, обеспечивающей максимальную эффективность смазочного материала в экстремальных условиях. Содержащиеся в биологических смазочных средах, а также гудронах ВЖК способны формировать на поверхности достаточно прочные слои гомеотропной ориентации, утолщая слои молекул мезогенов и обеспечивая сцепление образующихся структур.

В связи с этим экстракция мезогенных эфиров холестерина из гудрона проводилась специально подобранной смесью растворителей, исключающих потерю необходимых ВЖК. Продукты экстракции вводили в состав пластичных смазок, СОЖ и составов для пропитки древесины.

Испытания пластичных смазок проводили по схеме «металлический вал – древеснополимерный частичный вкладыш» на машине МИ-1М. Смазка, представляющая собой солидол с функциональными добавками (X-100), поступала в зону трения из заполненной ею полости, выполненной во вкладыше, что обеспечивало работу пары трения в режиме непрерывного смазывания. В процессе испытаний регистрировались коэффициент трения и температура. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

Приведенные данные свидетельствуют о явно выраженном эффекте снижения коэффициента трения для смазки с функциональными добавками.

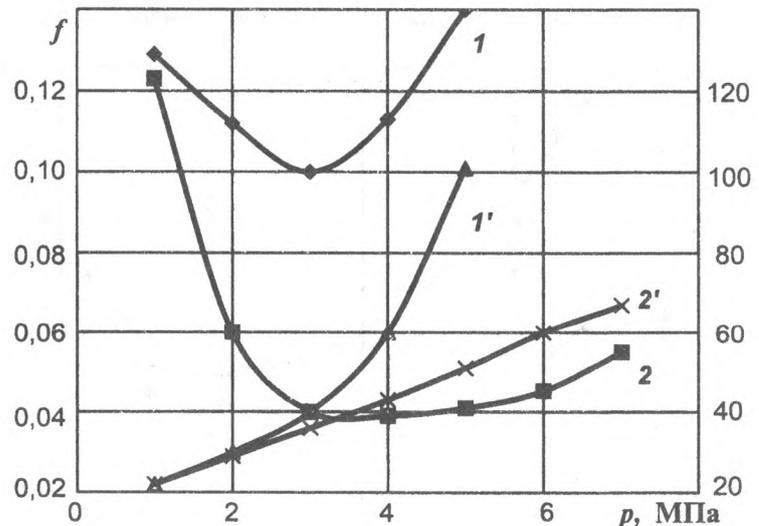


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения μ (1, 2) и температуры T ($1'$, $2'$) от нагрузки p для пары трения сталь-древопластик при смазке: 1, $1'$ – солидол; 2, $2'$ – солидол + 10 мас.% X-100; $v = 0,5 \text{ м/с}$

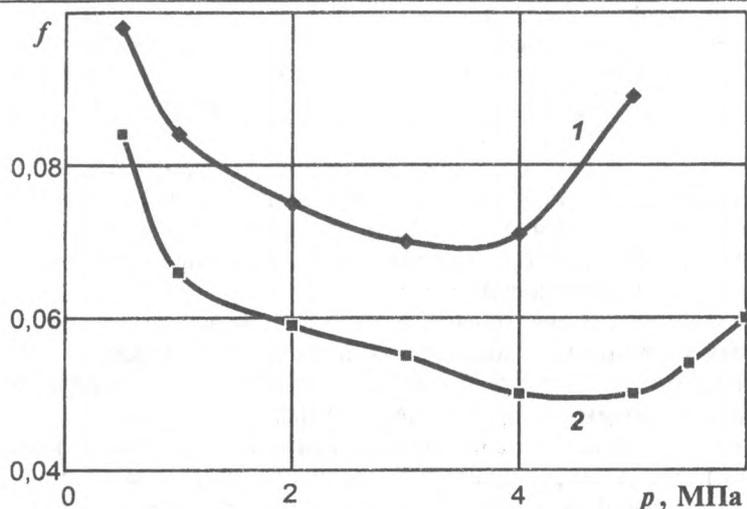


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для пары трения сталь 45 – модифицированная древесина: 1 – стеарат лития; 2 – разработанный модификатор

установленных в поддерживающих ветвях ленточных конвейеров транспортирующих формовочные смеси и строительные растворы.

Использование комбинации мезогенных соединений и ВЖК в качестве компонентов смазочных составов представляет широкие возможности и для создания самосмазывающихся материалов биологического и технического назначения.

Примером может служить разработанный модификатор и самосмазывающийся материал, оптимально сочетающий специфику строения и состав древесины с уникальными свойствами мезогенов.

На рис. 4 представлены зависимости, показывающие преимущества самосмазывающегося материала, содержащего новый модификатор, по сравнению с известным.

Введение в известные СОЖ на основе водных растворов полимеров в качестве добавок комплекса мезогенных соединений позволило решить несколько задач.

Так как эффективность широко применяемых в металлообрабатывающей промышленности эмульсолов весьма низка, то введение в их состав разработанных добавок повышает трибологические характеристики СОЖ, приближая их к параметрам СОЖ на углеводородной основе (рис. 5).

Использование водных растворов полимеров с разработанными мезогенными добавками позволяет заменить дефицитное нефтяное сырье.

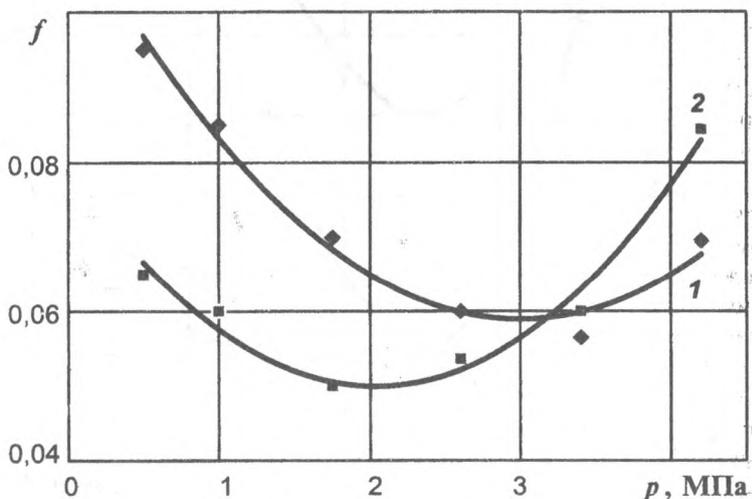


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для пары трения сталь 45 – сталь 45 при смазке СОЖ: 1 – на углеводородной основе; 2 – с мезогенными добавками

Практическое применение результатов. Смазка на основе солидола с добавками X-100 была в последующем использована в узлах трения поддерживающих роликов ленточных конвейеров. Для обеспечения эффекта самосмазывания была применена специальная конструкция ролика, в корпусе которого имелся резервуар для пластичной смазки и каналы, соединяющие этот резервуар с поверхностью трения.

Эффективность данной конструкции в сочетании с разработанной смазкой была подтверждена эксплуатационными испытаниями опытно-промышленной партии дисковых длинномерных роликов,

позволяет заменить дефицитное нефтяное сырье.

Высокие температуры и механические напряжения при обработке металлов являются причиной разложения химически активных компонентов СОЖ и выделения токсичных соединений. Разработанные добавки в таких условиях сохраняют свои функции, обеспечивая экологическую чистоту процесса.

Разработанные СОЖ использовались в производственных условиях ПО «Гомсельмаш» в операциях волочения стального прута и станкостроительного завода им. Кирова в зубонарезных станках.

Обозначения

I/I_0 — коэффициент пропускания; T — температура; f — коэффициент трения; p — нагрузка; v — скорость скольжения.

Литература

1. **Горина И. И.** Очистка и стабилизация жидких кристаллов для практического использования // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, **28** (1983), №2, 103–108
2. **Камышников В. С., Колб В. Г.** Клиническая биохимия. Минск: Беларусь (1976)
3. **Горбатенко Л. С., Капустин А. П., Мясникова Г. П.** Исследование инфракрасных спектров холестерических жидких кристаллов в области фазовых переходов // III Всесоюзная конференция по жидким кристаллам. Иваново (1976), 63–75
4. **Гаркунов Д. М.** Триботехника. Москва: Машиностроение (1985)

Поступила в редакцию 10.10.96.

Bobrysheva S. N. Using food industry wastes as components of the lubricants.

Regularities of the biological tribosystems functioning were used to solve engineering tasks. The designed coolants, compositions for wood impregnation and greases realizing liquid-crystalline state of the lubricant significantly reduce friction coefficient and wear, increase load capacity of corresponding friction assemblies.