

Модификация животных жиров с целью оценки перспективы их использования в экологичных смазочных материалах

А.А. ГРАПОВ

В настоящей работе представлена оценка перспективы использования возобновляемого природного сырья в качестве нетрадиционного основного компонента экологически чистого смазочного материала. Повышенный спрос на продукты нефтепереработки и обострение экологической ситуации привели к поиску новых компонентов смазочного состава. В качестве такого экологически чистого материала могут выступать жиры животного происхождения. Высокая биоразлагаемость и низкое токсическое воздействие на окружающую среду наряду с оптимальными физико-химическими и трибологическими характеристиками обуславливают актуальность исследований животных жиров как основных компонентов смазочного состава. В результате исследований установлено, что изучение жирнокислотного состава жиров животного происхождения позволяет выделить наиболее применимые жиры в качестве компонентов основы смазочного материала. Оценка физико-химических характеристик указывает на необходимость поиска способов модификации данного вида сырья. Для повышения окислительной стабильности предложена модификация соединениями сульфонатного типа. В ходе исследований был разработан базовый состав и получен экологически чистый смазочный материал на основе модифицированных жиров животного происхождения. Показаны перспективы использования полученного смазочного материала в различных секторах экономики.

Ключевые слова: жиры, животные жиры, базовый состав, загущающая основа, модификация, сульфонат кальция, смазочный материал.

This paper presents an assessment of the prospect for using renewable-natural raw materials as an unconventional main component of an environmentally friendly lubricant. The increased demand for refined petroleum products and the aggravation of the environmental situation led to the search for new base and thickening lubricant bases. Fats of animal origin can be used as such an environmentally friendly thickening base. High biodegradability and low toxic impact on the environment, along with optimal physico-chemical and tribological characteristics, determine the relevance of studies of animal fats as the main components of a lubricant composition. As a result of the research, it was found that the study of the fatty acid composition of animal fats makes it possible to select the most acceptable fats as a thickening base of the lubricant. Evaluation of physical and chemical characteristics indicates the need to find ways to modify natural fats. To increase oxidative stability, a method for modifying this raw material with calcium sulfonate compounds is proposed. In the course of research, a basic composition was developed and an environmentally friendly lubricant based on modified fats of animal origin was obtained. Prospects for the use of the obtained lubricant in various sectors of the economy are proposed.

Keywords: fats, animal fats, basic composition, thickening base, modification, calcium sulfonate, lubricant.

Введение. Тенденция развития техники в современном машиностроении указывает на повышенный спрос смазочных материалов. Большинство смазок, представленных на мировом рынке, основаны на продуктах нефтепереработки. Смазки на основе минеральных масел не поддаются биологическому разложению, сырье является невозобновляемым, поэтому поиск альтернативных экологически чистых смазочных составов является актуальным. Однако, экологически чистые, биоразлагаемые смазочные материалы в меньшей степени используются во всех сферах промышленности. С экологической точки зрения применение данных продуктов необходимо там, где требуется быстрая разлагаемость, например, в сельском, лесном и водном хозяйствах, мобильных гидравлических системах, строительной промышленности. Снижение мировых запасов нефти наряду с токсичным воздействием смазочных материалов, загущенными нефтепродуктами на окружающую среду, обуславливают проблему поиска нового нетрадиционного природного сырья. Поэтому, одним из решений проблем экологической безопасности и рационального природопользования является разработка смазочных составов на основе возобновляемых природных соединений. К таким соединениям можно отнести жиры животного происхождения.

Основным недостатком природных жиров является низкая окислительная и термическая стабильность, обусловленная наличием в их составе ненасыщенных жирных кислот [1]. Полученные смазочные материалы на чистых жировых основах подвержены быстрому высыханию и окислительной порче, что вызывает снижение смазочной способности со временем и образование продуктов износа на рабочих поверхностях трения. Решением данной проблемы является поиск способов химической модификации природных жиров.

В отечественной масложировой промышленности для получения специализированных жиров с заданными физико-химическими характеристиками используют различные способы модификации. Модификация природных жиров представляет собой процесс изменения физико-химических параметров путем преобразования жирнокислотного и триглицеридного состава [2]. Одним из таких способов может выступать получение стойких жидкокристаллических полимерных комплексов на основе сульфонатных соединений щелочноземельных металлов (например, сверхщелочной сульфонат кальция). Особенностью смазочных материалов, полученных на данной полимерной основе, заключается в образовании на поверхности трения граничных пленок (полимеров трения), препятствующих быстрому окислению смазки и снижающих износ деталей в период повышенной эксплуатации.

Преимущества использования смазочных материалов, загущенных природными жирами, обусловлены хорошей смазочной способностью, высокой термостойкостью, вязкостью и температурой вспышки, меньшей токсичностью, что делает данные смазки потенциальной альтернативой смазочным материалам на основе нефтяных масел.

Цель настоящей работы – разработка модификации состава и оценка перспективы использования животных жиров в экологически чистых смазочных материалах.

Методы исследований. Объектом исследования в работе служили образцы природных жиров животного происхождения (свиной, бараний, говяжий, гусиный) и полученный на их основе смазочный материал – «ЭкоЖир». Жирнокислотный состав животных жиров характеризуется преобладанием ненасыщенных (олеиновой и линолевой) и насыщенных (стеариновой и пальмитиновой) кислот. Оценка содержания жирных кислот в образцах жира проводилась методом газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Анализ животных жиров и смазочного материала проводился стандартными методами [3].

На начальном этапе процесса приготовления смазочного материала осуществлялась модификация животных жиров путем введения и активации спиртового раствора сверхщелочного сульфоната кальция (спиртовой раствор сверхщелочного сульфоната кальция был экспериментально получен в ходе изучения механизмов формирования сульфонатных соединений). Наличие получившегося комплекса доказывали с помощью методов ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр NIKOLET 5700 FT-IR) и растровой электронной микроскопии (РЭМ VEGA II LSH).

Результаты исследований и их обсуждение. Из жиров животного происхождения в производстве смазок применяются говяжий и гусиный жир, конское, баранье и свиное сало и др. По химическому составу они представляют собой полные сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот. Насыщенные жирные кислоты чаще представлены миристиновой, пальмитиновой кислотами, а ненасыщенные – линолевой кислотой. Высококачественные смазочные материалы изготавливают на основе индивидуальных жирных кислот или их смесей определенного состава. Широкое применение в них получили стеариновая и пальмитиновая кислоты, выделяемые из растительных и животных жиров. Для смазочных материалов, полученных на основе данных кислот, характерны максимальные значения предела прочности, эффективной вязкости и минимальное выделение масла (расслоение) [4].

В результате исследований полученные хроматограммы образцов животных жиров представлены на рисунках 1–4.

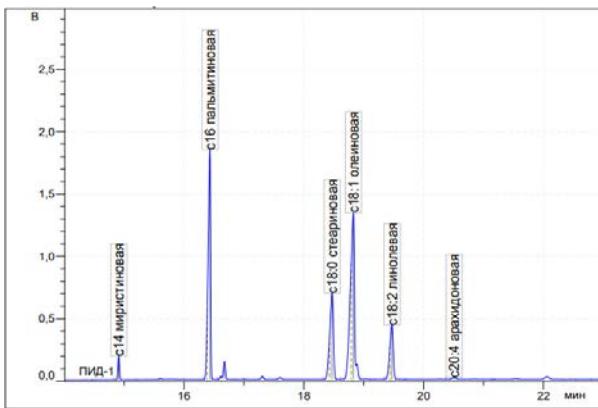


Рисунок 1 – Хроматограмма образца свиного жира

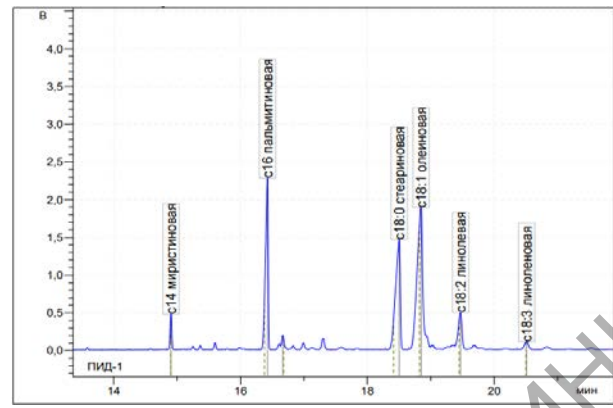


Рисунок 2 – Хроматограмма образца говяжьего жира

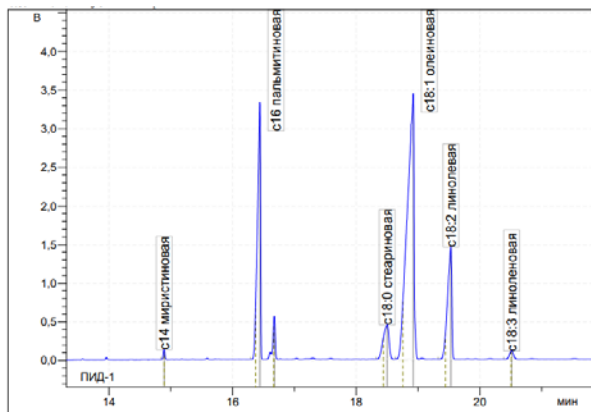


Рисунок 3 – Хроматограмма образца гусяного жира

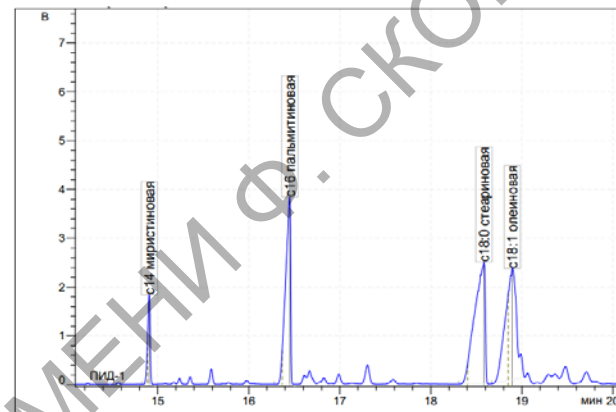


Рисунок 4 – Хроматограмма образца бараньего жира

Исходя из хроматограмм, жирнокислотный состав анализируемых образцов жира представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Жирнокислотный состав образцов животных жиров

№ п/п	Название кислот	Образцы животных жиров / Содержание (С, %)			
		Свиной	Говяжий	Гусиный	Бараний
1	C ₁₄ миристиновая	1,9	2,8	0,4	6,2
2	C ₁₆ пальмитиновая	29,9	23,2	23,6	25,4
3	C _{16:1} пальмитинолеиновая	2,2	1,0	2,3	–
4	C _{18:0} стеариновая	16,8	25,4	5,8	34,4
5	C _{18:1} олеиновая	36,0	39,7	52,7	33,8
6	C _{18:2} линолевая	9,9	6,0	14,0	–
7	C _{18:3} линоленовая	–	1,5	0,9	–
8	C _{20:4} арахидоновая	0,425	–	–	–

Содержание стеариновой кислоты в образцах животного жира от общей суммы жирных кислот составило (в %): для свиного жира – 16,8, говяжьего – 25,4, гусяного – 5,8, бараньего – 34,4.

Кроме стеариновой (C₁₈) кислоты перспективным является использование для изготовления загустителей солей пальмитиновой кислоты (C₁₆).

Содержание пальмитиновой кислоты в образцах животного жира составило (в %): для свиного жира – 29,9, говяжьего – 23,2, гусяного – 23,6, бараньего – 25,4.

Исходя из хроматограмм, жирнокислотный состав анализируемых образцов жира представлен в таблице 1.

Определение остальных кислот дает представление об окислительной стабильности, соотношении насыщенных и ненасыщенных жирных кислот жиров, что позволяет получать более качественные смазочные материалы на их основе.

В значительной степени свойства смазок зависят от показателей дисперсной фазы (загушающей основы). Физико-химические показатели природных жиров, как правило, определяются целым рядом различных факторов эндогенного и экзогенного порядка, соотношением входящих в их состав насыщенных и ненасыщенных жирных кислот [5].

В ходе исследования были определены такие показатели, как: физические – плотность, температура плавления и застывания, вязкость; химические – число омыления, йодное число, кислотное число, кислотность, перекисное число. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики жиров животного происхождения

Характеристики		Образцы жиров			
		Свиной (С)	Говяжий (Г)	Бараний (Б)	Гусиный (Гу)
Физические	Плотность, г/см ³	0,895	0,890	0,885	0,895
	Температура плавления, С°	35	47	49	30
	Температура застывания, С°	27	36	42	15
	Вязкость, мПа·с	14	30	33	19
Химические	Число омыления, мг КОН/г	186,67	188,65	189,56	190,74
	Йодное число, % йода	56	40	39	65
	Кислотное число, мг КОН/г	2,38	2,88	2,87	0,88
	Кислотность, %	1,2	1,5	1,4	0,4
	Перекисное число, мг I ₂ /100г	0,04	0,03	0,03	0,02

Исходя из данных, представленных в таблицах 1–2, и полученных выводов по жирно-кислотному составу жиры животного происхождения не обладают оптимальными физико-химическими характеристиками и подвержены быстрому окислению. Для улучшения данных показателей разработана дальнейшая модификация данных жиров.

По своим свойствам жиры природного происхождения, а также входящие в их состав ненасыщенные жирные кислоты, обладают низкой окислительной стабильностью. С целью улучшения данного свойства проводится модификация ненасыщенных жирных кислот. Исходя из патентного поиска [6]–[9] наиболее приемлемым способом модификации природных жиров является загушение путем сульфирования.

Сульфированные высшие жирные кислоты – технический продукт взаимодействия высших жирных кислот, их эфиров, а также растительных масел и животных жиров с сульфорирующими агентами (H₂SO₄, HSO₃Cl, SO₃, олеум и др.); анионные ПАВ [10]. В качестве сульфорирующего агента использовался экспериментально полученный на основе анионного ПАВ – спиртовой раствор сверхщелочного сульфоната кальция.

Сверхщелочной сульфонат кальция – продукт химического взаимодействия анионного ПАВ (алкилбензосульфокислоты) и гидроксида кальция. Уникальность полученного соединения обусловлена высокой биоразлагаемостью (до 95 %), что делает его актуальным в рамках разработки экологически чистых смазочных составов.

В ходе модификации образцов жиров животного происхождения ключевым фактором является химическое строение реагирующих веществ и условия протекания реакции, определяющие конечный выход продукта (сульфат- или сульфопроизводное карбоновых и гидроксикарбоновых кислот). По механизму реакции ненасыщенные жирные кислоты, например, олеиновая, при взаимодействии с сульфорирующим агентом образуют сульфоэфиры (алкилбензосульфэфир олеиновой кислоты) и др. сульфосоединения, насыщенные жирные кислоты, в ходе модификации при невысокой температуре, образуются альфа-сульфокислоты (например, алкилбензосульфэфир стеариновой кислоты) [11].

С целью установления доказательств получившегося продукта по окончании синтеза жировой модификат подвергался ИК-спектрометрическому анализу.

Полученные данные представлены на рисунках 4, 5 (на примере образца свиного жира).

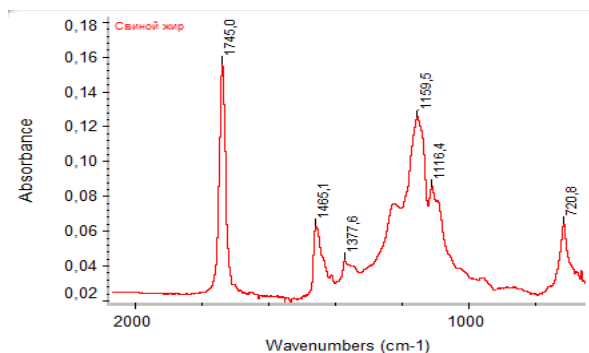


Рисунок 5 – ИК-спектр образца свиного жира

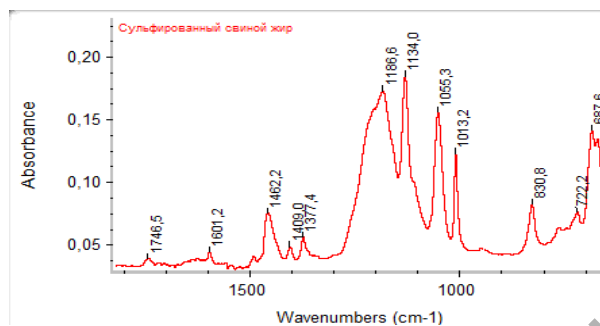


Рисунок 6 – ИК-спектр образца жирового модификата

Проведенный ИК-спектрометрический анализ показывает, что: в ИК-спектрах образцов жира присутствует полоса поглощения в области 1745 см^{-1} , возникающая в результате валентных колебаний связи ($\text{C}=\text{C}$), что свидетельствует о наличии степени ненасыщенности жирных кислот в составе жира, обуславливающие их окислительную нестабильность; в ИК-спектрах сульфонов выражены полосы поглощения в области $1048\text{--}1070$ и $1160\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, описывающие симметричные и асимметричные валентные колебания связей ($\text{S}=\text{O}$) группы SO_3 , полосы в области $1136\text{--}1186\text{ см}^{-1}$ характеризуют колебание связи ($\text{RO-S}=\text{O-OR}$), что свидетельствует о достоверности полученного жирового модификата.

Исчезновение полосы поглощения 1745 см^{-1} и наличие полос в области $1136\text{--}1186\text{ см}^{-1}$ позволяет отобразить модификацию анионными ПАВ, сверхщелочным сульфонатом кальция, в частности, как один из способов повышения окислительной стабильности жиров природного происхождения.

На основании проведенного исследования и полученных данных был разработан базовый состав на основе образцов жирового модификата сульфонатного типа и получен экологически чистый смазочный материал «ЭкоЖир».

С целью оценки перспективы использования животных жиров полученный смазочный материал подвергался структурному и объемно-механическому анализу. Полученные данные представлены на рисунках 7, 8 и таблице 3.

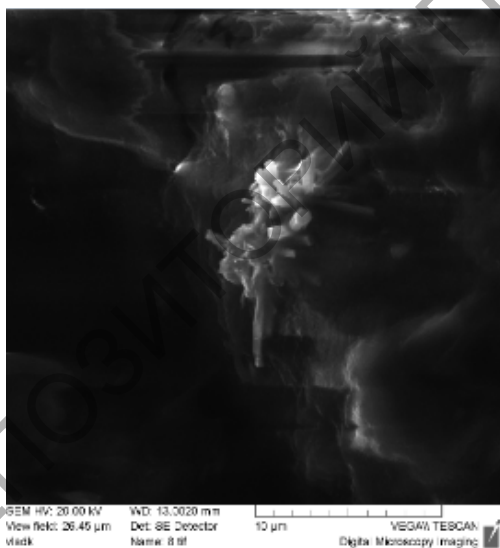


Рисунок 7 – РЭМ-снимок структурного каркаса

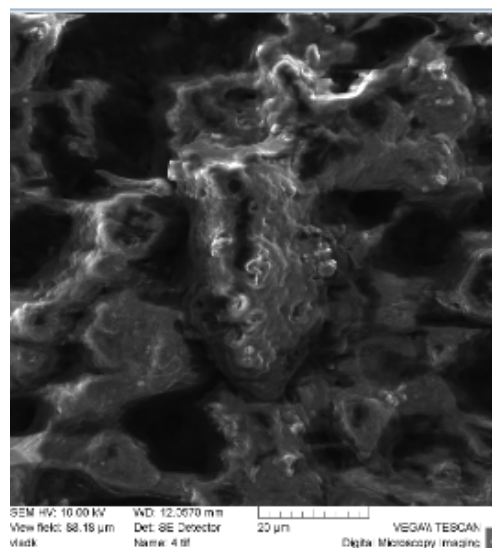


Рисунок 8 – РЭМ-снимок кальцита (ядро мицеллы жирового модификата сульфонатного типа)

Проведенный структурный анализ указывает на однородность дисперсной фазы и полноту сформированности структурного каркаса. Формирование кальцита в процессе синтеза смазочного материала показывает возможность жирового модификата сульфонатного типа к мицеллообразованию, т. е. полимерный комплекс сульфонатного типа.

Таблица 3 – Объемно-механические показатели смазочного материала «ЭкоЖир»

Характеристики		Образцы смазочного материала				
		ЭкоЖир (С)	ЭкоЖир (Г)	ЭкоЖир (Б)	ЭкоЖир (Гу)	
Объемно-механические	Предел прочности на сдвиг, Па	81	72	72	63	
	Каплевпадение, С°	210	220	203	192	
	Пенетрация, мм·10 ⁻¹	Не перемешанная	445–475	400–430	400–430	445–475
		Перемешанная	400–430	355–385	355–385	400–430
	Класс NLGL	000–00	00–0	00–0	000–00	
Коллоидная стабильность, %	6,22	5,28	5,36	5,02		
Химические	Щелочность, мг КОН/г	0,7	1	0,9	0,7	

Проведенный объемно-механический анализ и полученные данные, представленные в таблице 3, определяют область и перспективу применения смазочного материала на основе животных жиров. Механические свойства смазок определяют возможность их применения в различных узлах трения.

Предел прочности на сдвиг показывает способность смазочного материала сохранять свою структурную форму под воздействием приложенных нагрузок, т. е. способность удерживаться в негерметизированных узлах трения, не сбрасываться с движущихся деталей, не стекать с вертикальных поверхностей.

Анализ предела прочности полученного смазочного материала показывает возможность облегченного поступления к зоне трения присадок и добавок, заложенных в состав смазки, а также уменьшению износа трущихся деталей.

Температура каплевпадения определяет максимально допустимую рабочую температуру смазочного материала. Для полученного смазочного материала характерен высокий температурный режим ($T_{\text{каплевпадения}} = 220^{\circ}\text{C}$), что позволяет использовать его в высокотемпературных узлах трения.

Пенетрация и класс NLGL мера измерения консистенции смазочного материала, т. е. степени его «густоты». Исходя из данных, полученный образец можно отнести к жидким и полужидким смазкам, подходящим для работы в централизованных смазочных системах и закрытых зубчатых передачах.

Коллоидная стабильность определяется степенью совершенства структурного каркаса и вязкостью дисперсионной среды. Превышение данного показателя более чем на 30 % провоцирует резкое упрочнение и нарушение способности нормального поступления к зонам трения, что снижает вязкостные и смазочные показатели.

Щелочное число характеризует способность смазочного материала реагировать на кислотные агенты, попадающие на зоны трения, препятствует образованию коррозии на рабочей поверхности деталей.

Полученный смазочный материал может найти свое применение в качестве перспективной альтернативы смазочным маслам в закрытых зубчатых механизмах и централизованных смазочных системах, а также в качестве смазочного материала промышленного оборудования и грузового транспорта лесного и сельского хозяйств, где требуется минимальная экологическая нагрузка на окружающую среду.

Заключение. Полученный комплекс данных позволяет сделать следующие выводы:

– проведенный хроматографический анализ и полученный жирнокислотный состав указывают на перспективность использования образцов животного жира в качестве основного компонента смазочного состава;

– исследование жирнокислотного состава и физико-химических показателей выделяют проблему быстрого окисления образцов животных жиров. Решением данной проблемы является модификация состава. Установлено, что использование анионного ПАВ – сверхщелочного сульфоната кальция повышает окислительную стабильность жиров, что позволяет применять данное соединение в качестве агентов модификации состава;

– разработанный смазочный материал «ЭкоЖир» и проведенный объемно-механический анализ определяют жиры животного происхождения как перспективное не-

традиционное возобновляемое сырье в экологически чистых смазочных материалах. В рамках экономической целесообразности предлагается использовать не чистый животный жир, а продукт пищевой промышленности – жировой гудрон, что поможет решить проблему утилизации отходов производства.

Полученный смазочный материал может использоваться в качестве перспективной альтернативы смазочным маслам в закрытых зубчатых механизмах и централизованных смазочных системах, а также в качестве смазочного материала промышленного оборудования и грузового транспорта лесного и сельского хозяйств, где требуется минимальная экологическая нагрузка на окружающую среду.

Литература

1. Красильников, В. Н. Перспективы развития технологии жиров и масел / В. Н. Красильников // Прод. и ингредиенты. 2008. – № 8. – С. 56–57.
2. Матвеева, И. В. Ферментные технологии в производстве и модификации жиров современный взгляд и перспективы применения / И. В. Матвеева, Д. Кован, Х. К. Холм // Пищ. Ингредиенты : сырье и добавки. – 2010. – № 2. – С. 30–32.
3. Жиры животные топленые. Правила приемки и методы испытания : ГОСТ 8285-91. – Взамен ГОСТ 8285-74 ; введ. 01.07.1992. – М. : Стандартинформ, 2005. – 12 с.
4. Грапов, А. А. Изучение жирнокислотного состава жиров животного происхождения / А. А. Грапов // Молодежь в науке – 2021 : тез. докл. XVIII Междунар. науч. конф. молодых ученых, Минск, 27–30 сентября 2021 г. : в 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2021. – Ч. 2. Медицинские, физико-математические, физико-технические науки, химии и науки о Земле. – С. 366–368.
5. Грапов, А. А. Изучение физико-химических и трибологических характеристик жиров природного происхождения // Творчество молодых 2021: сб. науч. работ студентов, магистрантов и аспирантов / ГГУ им. Ф. Скорины; редкол.: Р. В. Бородич [и др.]. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2021. – С. 32–34.
6. Способ перэтерификации смесей триглицеридов : пат. SU 1794022 / А. Г. Сергеев, Р. Л. Перкель, Н. Л. Меламуд. – Опублик. 25.03.1974.
7. Состав для стабилизации эфиров полиненасыщенных жирных кислот : пат. SU 1775393 / И. В. Кутузов, Н. К. Бабанова, С. Н. Ельдецова, А. И. Тенцова. – Опублик. 30.05.1975.
8. Способ совместного получения метиловых эфиров высших карбоновых кислот и внутренних олефинов : пат. SU 1694570 / Б. Г. Соколов, М. Г. Кацнельсон, С. Ш. Кагна. – Опублик. 30.05.1991.
9. Описание способа сульфирования жиров : пат. 76450 / М. Д. Вульфсон, Б. И. Дуров, И. И. Этингоф, Б. С. Пригожин. – Опублик. 15.09.1924.
10. Поверхностно-активные вещества : синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; под науч. ред. Л. П. Зайяенко. – СПб. : Профессия, 2007. – 240 с.
11. Грапов, А. А. Обзор способов модификации природных жиров / А. А. Грапов // Менделеевские чтения 2021 : сб. матер. Республ. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 26 февр. 2021 г. / Брест. гос. ун-т им. А.С. Пушкина ; редкол.: Э. А. Тур, Н. Ю. Колбас, В. В. Коваленко ; под общ. ред. Н. Ю. Колбас. – Брест : БрГУ, 2019. – С. 46–49.