

УДК 546.824-31+546.655+665.765

МАСТИЛА НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛСИЛОКСАНУ ТА ЦЕРІЙВМІСНОГО КРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОКОМПЗИТУ

М. В. Борисенко

Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Завідувач відділу оксидних наноконкомпозитів*
Контактний тел.:(044) 422-96-71
E-mail: borysenko@isc.gov.ua

Л. І. Борисенко

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник*
Контактний тел.:(044) 422-96-72
E-mail: lborysenko@isc.gov.ua
*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, Україна, 03164

В. В. Єфименко

Кандидат технічних наук, доцент*
Контактний тел.:(044) 406-74-73
E-mail: e.valeri.ua@mail.ru

О. В. Єфіменко

Аспірант*
Контактний тел.:(044) 406-74-73
E-mail: efimenko.sasha@mail.ru

Ю. А. Хаматова*

Контактний тел.:(044) 406-74-73
E-mail: julia.khamatova@mail.ru
*Кафедра хімії і хімічної технології
Національний авіаційний університет
пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

Досліджено використання наноконкомпозиту $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, одержаного методом "молекулярного нашарування" CeO_2 на поверхню високодисперсного кремнезему. Наноконкомпозит, що містить 5% мас. CeO_2 , був використаний як загусник пластичних мастил на основі поліетилсилоксану ПЭС-5. Отримане мастило характеризується високою механічною стабільністю і працює до температури 200°C

Ключові слова: наноконкомпозит $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, загусник, пластичне мастило

Исследовано использование наноконкомпозита $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, полученного методом "молекулярного наращивания" CeO_2 на поверхность высокодисперсного кремнезема. Наноконкомпозит, содержащий 5% масс. CeO_2 , использовался в качестве загустителя пластических смазок на основании полиэтилсилоксана ПЭС-5. Полученная смазка характеризуется высокой механической прочностью и работает до температуры 200°C

Ключевые слова: наноконкомпозит $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, загуститель, пластическая смазка

The use of nanocomposite $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ obtained by the method of "molecular growth" of CeO_2 on the surface of highly dispersed silica was explored. Nanocomposite containing 5% by mass CeO_2 was used as a thickener in the plastic greasing on the basis of polyethylsiloxane PES-5. The greasing thus obtained is characterized by high mechanical durability and works up to the temperature 200°C

Key words: nanocomposite $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, thickener, plastic greasing

1. Вступ

Створення мастил на основі неорганічних матеріалів та сполук, які мають органічні та неорганічні функціональні групи, було пов'язано з потребою у композиціях, стабільних при дуже високих температурах, радіації та іншому зовнішньому впливу. Кремнеземний загусник екологічно безпечний для організму людини. Деякі вчені навіть припускали, що у майбутньому неорганічні мастила витіснять мастила інших типів, в тому числі і мильні.

Однак, цього не сталося і не станеться у близькому майбутньому. Але основними недоліками таких

мастил є незадовільні протизносні та захисні властивості.

Кремнеземні мастила (Si-мастила) поряд з бентонітовими є найбільш поширеним типом неорганічних мастил.

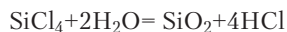
Їх отримують загушенням нафтових та синтетичних олів високодисперсним кремнеземом з питомою поверхнею 100-200 м²/г [1].

Висока термічна і механічна стабільність, стійкість до окиснення і до дії агресивного середовища, широкий температурний діапазон працездатності дозволяють успішно використовувати ці мастила у вузлах тертя [1-4].

За кордоном Si-мастила застосовують у механізмах харчового обладнання, змащування ядерних реакторів, при контакті з ракетними окисниками і паливом.

2. Аналіз досліджень та публікацій

Одним із методів одержання кремнезему, як загусника пластичних мастил, є пірогенний метод, заснований на високотемпературному гідролізі тетрахлориду кремнію водяною парою:



Реакція відбувається в паровій фазі при температурі понад 1000°C. Метод передбачає спалювання водороду в кисні з утворенням перегрітої водяної пари, яка гідролізує підведений в зону реакції тетрахлорид кремнію. Пірогенний кремнезем (високодисперсний кремнезем, аеросил) має високу ступінь дисперсності (розмір первинних частинок – 5-40 нм, питома поверхня ($S_{\text{пит}}$) – 50-400 м²/г) успішно застосовується для приготування мастил. Кремнезем не спікається, а його $S_{\text{пит}}$ не зменшується при прожарюванні до 900 С, що набагато більше за температури розкладання самих найкращих синтетичних олив. Загущуюча здатність SiO₂ в значній мірі залежить від природи дисперсійного середовища мастила. Вона максимальна для нафтових мастил та мастил на основі складних ефірів і суттєво погіршується при заміні їх фторвуглеводневими оливами і полісилоксанами [2]. Природа оливи значно впливає на таку важливу експлуатаційну характеристику, як межа міцності Si-мастил. У Si-мастил на неполярних оливах (високо очищенні нафтові, полісилоксани), так як і у мильних мастил межа міцності з підвищенням температури зменшується. У більшості Si-мастил на нафтових оливах звичайної очистки і на складних ефірах з підвищенням температури від 20 до 50-120°C спостерігається аномальне збільшення межі міцності. Такі мастила при нагріванні до зазначеної температури не розм'якшуються, а навпаки ущільнюються [1].

В'язкість Si-мастил із підвищенням швидкості деформації значно зменшується, так як і Li-мастил. Залежність в'язкості від температури у таких мастил незначна, що підвищує їх експлуатаційну цінність.

Гідрофобний кремнезем дуже водостійкий. Загущені ним мастила можна застосовувати навіть при контакті з водою. Механічна стабільність Si-мастил висока. При інтенсивному деформуванні їх властивості змінюються менше, ніж у більшій частині інших мастил; тиксотропні зміни властивостей в стані спокою незначні. Кремнезем стійкий проти окиснення і до дії агресивного середовища. Меншу стійкість мають гідрофобні кремнеземи. Однак в наш час відомі такі гідрофобізуючі модифікатори (алкілхлорсилани), які дозволяють отримати мастило, що працює в контакт, наприклад, з азотною кислотою. Дисперсійне середовище такого Si-мастила повинно бути також стійким.

Мала чутливість кремнезему до ядерної радіації дозволила готувати на його основі пластичні мастила для вузлів тертя ядерних реакторів, радіаційних установок та кобальтових гармат [1-4].

До недоліків Si-мастил відносять їх незадовільні консерваційні та антикорозійні властивості. За консерваційними властивостями Si-мастила значно поступаються мильним та вуглеводневим мастилам. Тому використання їх без присадок може викликати корозію металічних поверхонь в процесі роботи обладнання, особливо при тривалій його зупинці. При введенні ефективних інгібіторів корозії консерваційні властивості Si-мастил значно покращуються.

За останнє десятиліття був створений ряд нових нанокompatивів – потенційних претендентів на роль загущувачів таких мастил. Найбільш перспективні з них – кремнеземи, що містять наночастинки діоксиду титану, цирконію та церію і характеризуються високою дисперсністю, термо- та радіаційною стійкістю [5].

3. Постановка завдання

Метою роботи є одержання і дослідження фізико-хімічних властивостей церійвмісних кремнеземних нанокompatивів та Si-мастил на їх основі.

4. Розв'язання завдання

У роботі використаний високодисперсний кремнезем SiO₂ «Асил» (КДЕЗ ІХІІ ім. О.О. Чуйка НАН України) з питомою поверхнею 290 м²/г та ацетилацетонат церію (III) (гідрат Aldrich, Ce(асac)₃·H₂O).

Нанокompatиви CeO₂/SiO₂ одержували методом “молекулярного нашарування” CeO₂ на поверхню SiO₂. Модифікування кремнезему проводили в скляному двогорлому реакторі з механічною мішалкою та зворотнім холодильником. У реактор розміщували наважку SiO₂ (прокалену за температури 550°C для видалення адсорбованої води і органічних домішок) і порцію розчину Ce(асac)₃ в CCl₄ [6]. Реакцію ацетилацетонату церію з силанольними групами SiO₂ проводили при температурі кипіння розчинника (76°C) протягом однієї години при постійному перемішуванні. Одержаний модифікований кремнезем відфільтровували і промивали двома порціями CCl₄. Зразок сушили, потім прожарювали при температурі 550°C протягом однієї години. В результаті одержали кремнезем модифікований діоксидом церію, характеристики якого приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики вихідного кремнезему та модифікованого діоксидом церію

Нанокompatив	Концентрація CeO ₂ , % мас.	S _{пит} , м ² /г
SiO ₂	0	290
SiO ₂ /CeO ₂	5	265

Мастила одержували шляхом диспергування загусника в дисперсійному середовищі при кімнатній температурі з наступною гомогенізацією. Дисперсійним середовищем служив поліетилсилоксан ПЭС-5 (Кремнійполімер, м. Запоріжжя). Вибір ПЭС-5 обумовлений тим, що мастила даного типу передбача-

ється використовувати в умовах широкого діапазону температур. Необхідно відмітити, що змащувальну композицію також одержували при нагріванні до різних температур, при цьому виявилось, що властивості мастил не залежать від температури приготування.

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-3М («Буревісник», Росія) у випромінюванні $\text{Cu K}\alpha$ лінії аноду з Ni фільтром у відбитому пучку та геометрії зйомки по Брегу-Брентано. Середній розмір кристалітів CeO_2 розраховували за рівнянням Шеррера [6].

Питому поверхню наноконкомпозитів вимірювали методом низькотемпературної десорбції аргону.

У роботі були одержані і досліджені нові Si -мастила, загусником яких служив SiO_2 , що містив наночастинки CeO_2 . Такий наноконкомпозит отримали модифікуванням SiO_2 ацетилацетонатом церію з подальшою термообробкою в окиснювальній атмосфері (повітря).

На рис. 1 наведено дифрактограми наноконкомпозитів $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, прожарених при температурі 550°C . Необхідно зазначити, що нанесена фаза CeO_2 , в основному, є рентгеноаморфною. Зі збільшенням вмісту діоксиду церію в зразках в дифрактограмах спостерігаються розширені піки, які відповідають нанорозмірним кристалам (3 нм) CeO_2 кубічної модифікації. Як видно з рис. 1, для CeO_2 існує концентраційна межа (6,6% мас.), нижче якої він знаходиться повністю в рентгеноаморфному стані. А виходячи з того, що аморфні загусники для мастил будуть працювати краще кристалічних, кількість модифікатора підбирали таким чином, щоб вміст CeO_2 в наноконкомпозитах становив 5% мас. (табл. 1).

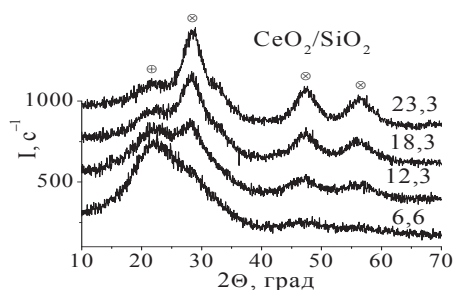


Рис. 1. Дифрактограми наноконкомпозитів $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, прожарених при 550°C : \times - CeO_2 , $+$ - аморфне SiO_2 . На кривих вказано вміст CeO_2 , % мас.

Властивості одержаних мастил наведені в табл. 2. Здатність наноконкомпозитів загущувати поліетилсилоксанову рідину ПЕС-5 оцінювали за показником «пенетрація». Значення пенетрації (Р) характеризує консистенцію (густину) мастила, тобто його властивість нести навантаження і чинити опір витісненню з підшипника. Чим вище Р, тим менше густина даної композиції. Мастила з великим значенням пенетрації застосовуються взимку, а з меншим – влітку. Найбільш широке застосування мають мастила другого класу пенетрації ($P = (265 - 295) \cdot 10^{-4}$ м [2]), саме на них ми орієнтувалися в дослідженні.

За даними наведеними в табл. 2 можна стверджувати, що загущувальна здатність залежить саме від природи наноконкомпозиту. Так, на вихідному SiO_2 композиція вище зазначеної густини була одержана

з використанням приблизно 7% загущувача. Нанесення на поверхню кремнезему діоксиду церію зменшує загущувальну здатність (кількість загущувача становить близько 18%). Оцінка мастила за показником «колоїдна стабільність» показує, що найбільший відсоток відділення оливи у мастила на вихідному SiO_2 (11,7%). Збільшення кількості загусника призводить до зменшення показника колоїдної стабільності мастила.

Для оцінки високотемпературних властивостей змащувальних композицій були виміряні показники термозміцнювання (ГОСТ 7143) та випаровування (ГОСТ 9566) мастил. Слід відмітити, що при температурі 200°C навіть на вихідному SiO_2 мастило зміцнюється на 230%. Введення в змащувальну композицію $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ призводить до ще більшого зміцнення мастила. Показник випаровуваності усіх мастил при 200°C складає 0,9% і обумовлений властивостями ПЕС-5.

Таблиця 2

Властивості мастил, одержаних загущенням ПЕС-5 кремнеземом Загущувач	Концентрація загущувача, % мас.	Р, м · 10 ⁻⁴ , при 25°C			К, %	Кт, %	Вип., %	Рзв., Н
		60	1000	10000				
SiO_2	7	279	320	руйнування	11,7	230	0,9	1300
$\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$	18	307	270	300	10,4	113	0,9	1230

Р – пенетрація, К – колоїдна стабільність, Кт – коефіцієнт термозміцнення мастила при 200°C , Вип. – випаровуваність при 200°C , Рзв. – навантаження зварки.

Оцінюючи змащувальні властивості на чотирьохкульковій машині тертя, можна зробити висновок, що всі мастила потребують додавання присадок, які покращили б ці властивості. Такими присадками можуть бути дисульфід молібдену, графіт, фулерени та вуглецеві нанотрубки, які не знижують високотемпературні властивості пластичних мастил, але при цьому можуть покращити їх змащувальні показники.

Найбільш важливі результати були одержані при дослідженні механічної стабільності мастил. Відомо, що висока механічна стабільність – особлива властивість Si -мастил [7]. На відміну від мастил на основі SiO_2 , композити на основі модифікованих кремнеземів при додатковій механічній обробці (перебивання 1000 і навіть 10000 ударами) стабілізують структуру, що, безумовно, є позитивною їхньою характеристикою. Стабілізація структури після механічної обробки особливо характерна при використанні в якості загусника наноконкомпозиту $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (табл. 2). Для цієї композиції зміна пенетрації після 1000 ударів незначна ($307 \cdot 10^{-4}$ проти $300 \cdot 10^{-4}$ м), тоді як при використанні SiO_2 відбувається руйнування структури мастила.

5. Висновки

Досліджені високодисперсні церійвмісні кремнеземи як потенціальні наповнювачі Si-мастил. Модифікування кремнезему призводить до зменшення загущуючої здатності ПЭС-5. Для покращення змащувальних властивостей композицій на основі діоксиду кремнію, діоксиду церію і ПЭС-5 необхідно введення

присадок. Одержані мастила відрізняються високою механічною стабільністю. Найкращою стабілізацією структури після механічної обробки характеризується мастило, яке містить у своєму складі діоксид церію. В подальшому планується проведення досліджень по впливу таких присадок як дисульфід молібдену, графіту, фулеренів та вуглецевих нанотрубок на змащувальні показники мастил.

Література

1. Синицын В.В. Подбор и применение пластических смазок. 2-е изд. – М.: Химия, 1974. – 414 с.
2. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластических смазок. – К.: Наукова думка, 1996. – 516 с.
3. Фукс И.Г., Бакалейников М.Б., Рассохин В.Д., Уварова С.М., Долганова В.Г., Гейко Ю.А. Стабильность силикагелевых смазок против окисления // Химия и технология топлив и масел. – 1970. – №11. – С. 48 – 52.
4. Кобзова Р.И., Егорова З.Д., Михеев В.А. Противозносные и противозадирные свойства силикагелевых смазок // Хим. и технол. топлив и масел. – 1973. – №11. – С. 40 – 42.
5. Борисенко Л.И., Мнищенко Г.Г., Кулик К.С. и др. Наноккомпозиты диоксидов кремния, титана, циркония и церия – загустители пластичных смазок // Химия, физика и технология поверхности. – 2010. Вып. 1. – С. 111 – 116.
6. Кулик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства наноккомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. Вып. 15. – С. 303 – 310.
7. Бакалейников М.Б., Синицын В.В. Свойства силикагелевых пластичных смазок на нефтяных маслах // Химия и технология топлив и масел. – 1967. – №3. – С. 50 – 52.

Досліджено процес розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів термічними та кавітаційними методами. Установлено, що швидкість процесу розкладу гіпохлоритів різко зростає внаслідок зміни способу підведення теплоти

Ключові слова: гіпохлорити натрію та кальцію, кавітація

Исследован процесс разложения гипохлоритов натрия и кальция термическими и кавитационными методами. Установлено, что скорость процесса разложения гипохлоритов резко возрастает вследствие смены способа подвода теплоты

Ключевые слова: гипохлориты натрия и кальция, кавитация

The process of decomposition of sodium hypochlorite and calcium thermal and cavitation methods. Found that the rate of decomposition of hypochlorite increases sharply due to a change method for supplying heat

Key words: sodium hypochlorite and calcium, cavitation

УДК 614.7

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ТА КАЛЬЦІЮ ГІПОХЛОРИТІВ

З.О. Знак

Доктор технічних наук, доцент, професор*
Кафедра хімії та технології неорганічних речовин
Національного університету „Львівська політехніка”
Контактний тел.: (032) 258-27-21
E-mail: zznak@polynet.lviv.ua
ул. Ст. Бандери, 12, г. Львов, 79013

Н.М. Гнатишин

Старший преподаватель
Калушский химико-технологический колледж

Вступ

Існує чимало хіміко-технологічних процесів, техніко-економічні показники яких погіршуються че-

рез недосконалість допоміжних стадій, наприклад, очищення викидів або утилізацію відходів. До таких належать, зокрема, виробництва, в яких або під час головного технологічного процесу або в результаті