

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. **А. М. Данилов<sup>1</sup>**, С. А. Антонов<sup>1,2,\*</sup>, Р. В. Бартко<sup>1</sup>, П. А. Никульшин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,  
Москва, 111116 Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,  
Москва, 119991 Россия

\*E-mail: antonovsa@vniinpr.ru

Поступила в редакцию 19 октября 2020

После доработки 24 февраля 2021

Принята к публикации 12 апреля 2021

В обзоре рассмотрено современное состояние использования биоразлагаемых смазочных материалов, а также обобщена информация о последних достижениях в области их использования. Главными факторами, влияющими на развитие исследований в этой области, являются ужесточающиеся экологические нормы. Помимо использования полиалкиленгликолевых и сложноэфирных жидкостей, значительный интерес у разработчиков биоразлагаемых масел вызывает сырье растительного происхождения; для многоцелевых смазок в качестве перспективного загустителя может использоваться целлюлоза.

**Ключевые слова:** биоразлагаемые масла, смазочные материалы, полиалкиленгликолевые масла, сложноэфирные жидкости

**DOI:** 10.31857/S0028242121040018

Загрязнение окружающей среды смазочными материалами – большая проблема всех стран, несмотря на разработки новых масел и смазок и организационные меры вплоть до принятия соответствующих законов [1, 2]. Попытки решить эту проблему делаются по следующим направлениям:

– создание смазочных материалов с длительным сроком службы, желательна на все время функционирования рабочего узла;

– регенерация отработанных масел и смазок с дальнейшим использованием регенерированных материалов в качестве сырья для новых производств;

– разработка масел и смазок, быстро разлагаемых в природной среде.

В первом направлении особенно преуспели японские автомобилестроители, использующие в подшипниках своих изделий “вечные” смазки преимущественно на полимочевинах.

Что касается регенерации отработанных смазок и масел, то имеется несколько технологий, часть из

которых воплощена на практике. Это направление развивается медленно из-за сложностей со сбором отработанных масел и их сортировки, а также неясности финансовых перспектив переработчика. Все это приводит к тому, что смазочные материалы попадают в почву и водоемы не только в аварийных ситуациях, но и по недобросовестности владельцев автомобилей и другой техники. В любом случае важна их способность под действием солнечного света, воды, кислорода воздуха, микроорганизмов и других природных факторов разлагаться до сравнительно безвредных продуктов. В идеале процесс разложения завершают бактерии, перерабатывая загрязнение в углекислый газ, воду и некоторое количество не усваиваемого остатка.

Перейдем к третьему направлению. Почти каждый смазочный материал состоит как минимум из двух частей: масляной базы, составляющей основную массу продукта и добавок – присадок, загустителей и прочих, концентрация которых может достигать 30%. В качестве биоразлагаемых основ

используются масла, выделяемые из растительных масличных культур, полиалкиленгликоли, а также сложноэфирные жидкости – продукты реакции многоатомных спиртов с карбоновыми кислотами или, наоборот, двух- или полиатомных кислот с алифатическими спиртами. Сравнительная оценка их биоразлагаемости по методу CEC Code: CELS-103-12 в процентах от исходного количества представлена ниже [3]:

- нефтяные масла – 20–40;
- растительные масла – 90–98;
- сложноэфирные жидкости – 65–100.

К биоразлагаемым продуктам относят также и полиальфаолефиновые масла (ПАО) [4]. Нормальные деценовые цепи, составляющие “гребенку” ПАО, фактически являются линейными парафинами и подобно им перерабатываются бактериями. Кроме того, ПАО не содержат в своем составе ароматических углеводородов, практически не усваиваемых микроорганизмами.

*Биоразложение* – один из этапов, часто заключительный, в ликвидации загрязнений окружающей среды смазочными материалами. В этом процессе непременно участвуют кислород воздуха (работают аэробные бактерии), вода, солнечное излучение и другие факторы, которые готовят легкодоступную “пищу” для бактерий. Поэтому пути разложения разных смазочных материалов в природе несколько различаются между собой. Углеводороды по скорости усвоения микроорганизмами располагаются в ряд: *n*-парафины > *изо*-парафины, нафтены > ароматические углеводороды.

Поэтому, как указывалось выше, труднее всего разлагаются нефтяные масла селективной очистки, содержащие ароматических углеводороды, затем “гидрокрекинговые” масла III группы, в которых пониженное содержание ароматических углеводородов, и, наконец, полиальфаолефиновые. Сложноэфирные жидкости сначала претерпевают гидролиз, а образующиеся при этом спирты и кислоты легко растворяются в воде. Полигликолевые жидкости в любом соотношении смешиваются с водой и, будучи тяжелее нее, мигрируют вглубь почвы до водоносных горизонтов. Здесь они неуязвимы для бактерий и надеяться можно только на их разбавление большим количеством воды. Впрочем, полиалкиленгликоли сами по себе не особенно токсичны.

Загрязнение окружающей среды растительным маслом по понятным причинам не имеет катастрофических последствий. В воде и почве масла гидролизуются с образованием глицерина и высших алифатических кислот, которые со временем образуют кальциевые, натриевые и другие мыла, углеводородная часть которых легко усваивается бактериями.

В [5] сравниваются методы определения окислительной стабильности смазочных масел и их биоразлагаемости. Биоразлагаемость растительного масла была предсказана с помощью биокинетической модели без использования микроорганизмов. Период полураспада для биоразлагаемого растительного масла составил около 25 дней, что значительно ниже по сравнению с нефтяными маслами.

В литературе встречается также понятие “биосинтетические” продукты. Это соединения, полученные синтетическим путем, но из чисто природного сырья. Этот термин, слегка противоречащий закону сохранения состава, оказался удобен в практическом отношении, подчеркивая происхождение продукта, важное в экологическом смысле. Например, к ним относятся загустители пластичных смазок на основе модифицированных лигнина или целлюлозы, продукты этерификации этиленгликоля метиловыми эфирами жирных кислот, получаемых из растительных культур (подсолнечника, сои, ятрофы, клещевины), которые могут использоваться в качестве компонентов смазочных материалов [6].

## БАЗОВЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Базовые растительные масла с точки зрения влияния на природу – идеальный продукт. Они сами по себе нетоксичны, не угнетают жизнедеятельность растений и живых организмов. Растительные масла на 94–96% состоят из триглицеридов жирных кислот  $C_{10}$ – $C_{20}$  и как всякие сложные эфиры легко гидролизуются с образованием сравнительно безвредных кислот  $C_{10}$ – $C_{20}$  и спиртов. Для хозяйства любой страны также немаловажно, что развитие промышленности технических растительных масел создает эффект экономического мультипликатора, стимулируя развитие растениеводства и смежных отраслей. Но вместе с тем, растительные

**Таблица 1.** Трибологические характеристики некоторых масел (составлено по материалам [7])<sup>a</sup>

Наименование масла	$P_{кр}$ , Н	$D_{ср}$ , мкм	$K_{тр}$	ИЗ
И-20А	400	890	0.120	15
Оливковое	400	680	0.065	35
Кукурузное	750	660	0.050	36
Подсолнечное	670	720	0.070	35
Рапсовое	620	700	0.060	35

<sup>a</sup>  $P_{кр}$  – критическая нагрузка до заедания,  $D_{ср}$  – средний диаметр пятен износа,  $K_{тр}$  – коэффициент трения, ИЗ – индекс задира.

масла имеют недостатки, препятствующие их непосредственному применению в качестве смазочных материалов: неудовлетворительные низкотемпературные свойства (температуры застывания), окисляемость, склонность к нагарообразованию в двигателе. Для минимизации этих недостатков рекомендуется подвергать их химической модификации или подбирать к ним соответствующие присадки [7].

Трибологические характеристики растительных масел изучались многими исследователями. На четырехшариковой машине трения (ЧШМ) по ГОСТ 9490 испытывали некоторые растительные масла в сравнении с нефтяным маслом И-20А. Было обнаружено, что растительные масла по трибологическим свойствам эффективнее, чем нефтяные (табл. 1).

Данный факт объясняют тем, что средняя молекулярная масса растительных масел меньше, чем у нефтяных, вследствие чего расклинивающее действие, которое они оказывают на поверхность трения при формировании дефектного слоя за счет эффекта Ребиндера (измельчение твердых веществ в присутствии ПАВ), меньше [8]. Но с таким объяснением трудно согласиться. Дело в том, что эффект Ребиндера наблюдается при изменении физических характеристик вещества, а в ЧШМ реализуется граничное трение с образованием ювенильной поверхности, обладающей огромной свободной энергией, которая расходуется на создание защитной пленки на поверхности трения. В образовании этой пленки участвует материал самой поверхности и все, что с ней соприкасается: смазочная среда, растворенные в ней воздух и вода, присадки. В этих процессах полярные молекулы триглицеридов активнее, чем неполярные или слабополярные молекулы углеводородов нефтяных масел. Они и оказывают большее смазывающее действие.

Впрочем, и сами растительные масла по трибологическим свойствам различаются между собой. Например, кокосовое масло имеет неудовлетворительные противоизносные характеристики даже по сравнению с нефтяными маслами. Но если его смешать с эффективным горчичным маслом, смазочная способность смеси поднимается до удовлетворительного уровня [9].

Лучшие противоизносные свойства растительных масел подтверждают и другие исследователи [10], но при этом отмечают, что большей результирующей силой давления смазочного слоя жидкости на смазываемые поверхности – несущей способностью масел – в эластогидродинамическом режиме трения обладают все же нефтяные масла.

Себестоимость технических растительных масел, приготовленных для использования в качестве смазочных материалов, даже при больших объемах производства превышает себестоимость нефтяных масляных фракций. Поиски более дешевых продуктов привели к отработанным кулинарным маслам. Но поскольку такие масла содержат нежелательные примеси, их подвергают переработке. Например, алкоголизом их превращают в метиловые эфиры жирных кислот, которые в определенном количестве подмешивают к свежим маслам [11].

Смазывающие свойства растительных масел – способность уменьшать величину износа и трения поверхностей – можно улучшить присадками. Часто предлагаются присадки, получаемые из природного сырья. Например, в подсолнечное масло вводили 4% триалкилцитратов, полученных реакцией лимонной кислоты со спиртами  $C_8$ – $C_{18}$ . При испытаниях на ЧШМ отмечали снижение диаметра пятна износа с 650 мкм до 430 мкм, а коэффициент трения в паре сталь по бронзе (машина трения ИИ-5018) уменьшался в 1.5 раза [12].

**Таблица 2.** Основные кислоты, составляющие триглицериды растительных масел

Наименование	Растительное масло			
	соевое <sup>а</sup>	клевшевины <sup>а</sup>	подсолнечное <sup>б</sup>	хлопковое <sup>б</sup>
Фракция C <sub>10</sub> –C <sub>14</sub>	–	–	0.8	0.4
Пальмитиновая, C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2.4–6.8	–	5.8	21.1
Стеариновая, C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	4.4–7.3	3	3.4	1.9
Олеиновая, C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	20–30	3–9	67.2	32.8
Линолевая, C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	44–60	1–5	19.1	39.1
Линоленовая, C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	5–14	–	0.5	2.1
Прочие жирные кислоты	2	80–90 (рицинолевая)	2.5	0.7
Сумма непредельных кислот	69–80	87–97	89.3	74.7

<sup>а</sup> Справочные данные (Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия. 1995. С. 378).

<sup>б</sup> Результаты анализа конкретных образцов [14].

*Окислительная стабильность* растительных масел – стабильность масла против окисления, характеризующаяся кислотным числом, количеством летучих низкомолекулярных кислот и осадка, образующегося при окислении – важная характеристика, влияющая на условия хранения масел, нагарообразование и шлакоотложение в двигателе и масляной системе. Она хуже, чем у нефтяных и синтетических масел и обусловлена преобладанием непредельных соединений – глицеридов ненасыщенных кислот. Чем больше кратных связей в молекуле кислоты, тем легче она окисляется. Относительные скорости окисления кислородом воздуха олеиновой, линолевой и линоленовой кислот составляют – 1 : 27 : 77 [13]. В качестве примера в табл. 2 представлен жирнокислотный состав некоторых растительных масел, пользующихся наибольшим вниманием у разработчиков.

Концентрацию непредельных связей можно сократить гидрогенизацией [15], но лучше эпоксицированием – прием, часто встречающийся в статьях и патентах [16, 17]. Оксирановые циклы раскрываются нуклеофильными агентами: спиртами и даже водой [18] с последующей этерификацией [19]. В результате физико-химические характеристики остаются в допустимых пределах, а окислительная стабильность существенно повышается. На примере оливкового масла показано, что эпоксицирование улучшает смазывающую способность масла за счет участия активных эпокси групп в трибохимических реакциях [20]. Предложена также полимеризация соевого масла, сокращающая концентрацию непредельных связей [21].

Другой традиционный прием – использование антиокислительных присадок. Но в этом случае требуются новые технические решения, так как традиционные антиоксиданты в растительных маслах малоэффективны. Теоретическая база для создания принципиально новых присадок пока отсутствует, поэтому исследования протекают в фазе активного скрининга самых разных соединений, на первый взгляд и вовсе неожиданных, вроде N-ацелированного хитозана, проявившего стабилизирующее действие при окислении касторового масла [22]. Сочетанием фенолокислот (галловой, *п*-гидроксикоричной) с 4-амино-дифениламинол получены продукты с исключительно высокой стабильностью. При анализе методом дифференциально сканирующей калориметрии период индукции рапсового, кокосового и эпоксицированного соевого масел при добавке этих продуктов возрастал соответственно в 2.2, 14.0 и 32.0 раза [23]. Кроме того, испытания на ЧШМ показали, что по противоизносным свойствам испытываемая присадка превосходит широко используемый диалкилдитиофосфат цинка.

Продукт с повышенной термоокислительной стабильностью удалось получить, добавляя к растительным маслам в качестве компонента пентаэритритовый эфир абиетиновой кислоты. При добавке 20% этого эфира период индукции окисления рапсового и соевого масел увеличился соответственно на 305 и 124% [24]. Необходимо отметить, что этот факт особенно интересен для стран с развитой целлюлозной промышленностью, в частности, России. Абиетиновая кислота вместе со своими аналогами является основной составной частью



**Таблица 3.** Сравнительные характеристики растительных и товарных масел<sup>а</sup>

Масло	Вязкость при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	Индекс вязкости	Температура, °С	
			вспышки	застывания
Растительные масла				
Подсолнечное	7.9	167	320	-16
Рапсовое	8.1	156	285	-3
Оливковое	8.4	156	285	-12
Соевое	7.7	166	318	-12
Пальмовое	8.5	151	315	+130
Касторовое	7.2	88.9	296	-27
Товарные масла				
М-8 (нефтяное)	7.5	89.0	203	-15
МС-20 (нефтяное)	20.5	93	270	-18
Б-3В (эфирное)	≥ 5	150–160	≥ 285	≤ -60
ДОСТ (эфирное)	3.3	150–160	215	≤ -30 <sup>б</sup>
ПАОМ-6	В зависимости от степени	110–130	–	≤ -30
Полиалкиленгликолевое	полимеризации	150–250	–	-30

<sup>а</sup> Показатели для растительных масел взяты из [27], показатели для товарных масел взяты из [28] или из нормативной и технологической документации. ДОСТ – диоктилсебацат термостабильный (ГОСТ 19096-73); Б-3В: основа – эфир пентаэритрита и СЖК C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>; ПАОМ-6: основа – полиальфаолефиновая жидкость.

<sup>б</sup> Температура помутнения.

так называемых смоляных кислот – отходов производства жирных кислот таллового масла [25]. Квалифицированного применения эти продукты не находят.

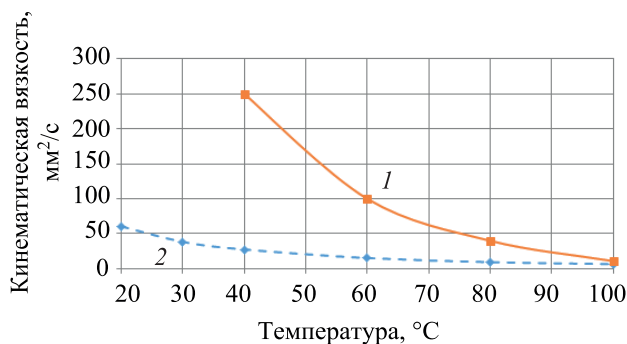
Количество двойных связей непосредственным образом влияет на хранение масла. Чем их больше, тем быстрее идет полимеризация молекул и масло “высыхает”. По способности высыхать масла делят на высыхающие (льняное, конопляное), полувсыхающие (подсолнечное, кукурузное, соевое, хлопковое) и невысыхающие (кокосовое, пальмовое, рапсовое). Разумеется, с точки зрения хранения невысыхающие масла предпочтительней высыхающих, но уступают им по низкотемпературным и трибологическим свойствам.

*Физическая стабильность* – свойство, для растительных масел более важное, чем для нефтяных. Нерафинированные растительные масла содержат в качестве примесей липиды, витамины, другие соединения. Их количество достигает 4%. Но этого достаточно, чтобы со временем они выделялись в особую фазу, заметную невооруженным глазом. Процесс ускоряется, если в масло попадает ПАВ, причем, чем больше его гидрофильно-липофильный баланс, тем быстрее расслаивается масло [26].

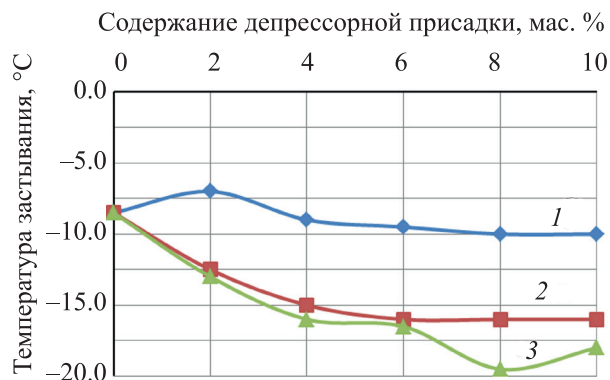
*Вязкость* растительных масел соответствует вязкости нефтяных масел. По этому показателю

многие растительные масла близки между собой. Например, при 40°С кинематическая вязкость подсолнечного, соевого и хлопкового масел составляют соответственно 27.0, 27.5 и 32.1 мм<sup>2</sup>/с [13]. Обращает на себя внимание совсем неплохая их вязкостно-температурная характеристика. На рис. 1 показана зависимость кинематической вязкости нерафинированного подсолнечного масла (ИВ 165) и нефтяного масла типа МС-8 (ИВ 80) от температуры. Некоторые характеристики растительных масел в сравнении с товарными маслами разных групп по АРІ представлены в табл. 3.

*Низкотемпературные свойства.* Существенным недостатком растительных масел, отмечаемым



**Рис. 1.** Вязкостно-температурная характеристика нерафинированного подсолнечного масла (1) и нефтяного масла типа МС-8 (2).

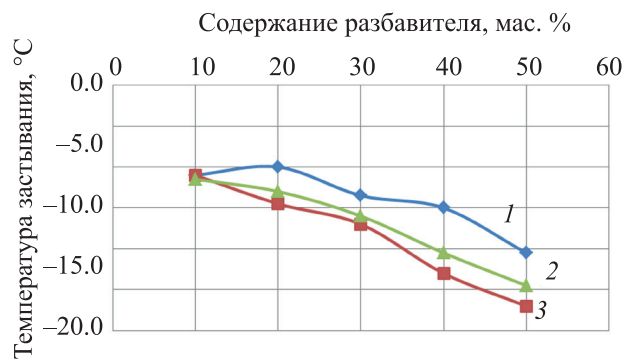


**Рис. 2.** Влияние содержания депрессорных присадок на депрессию температуры застывания полимеризованного соевого масла: 1 – LZ 7670 (сополимер стирола), 2 – LZ 3702 (полиметакрилат), 3 – LZ 7671A (полиметакрилат).

исключительно всеми, являются высокие температуры застывания. Попытки использовать депрессорно-диспергирующие присадки, как это делается в нефтяных маслах, заметных результатов не дали. Другой путь – разбавление низкотемпературными жидкостями, тоже оказался малопродуктивным. В работе [21] описаны результаты добавок некоторых депрессорно-диспергирующих присадок и масел IV и V групп в полимеризованное соевое масло. При введении 8 мас. % присадки LZ7671A удалось достичь депрессии 12.5°C (рис. 2).

Обращает на себя внимание высокая требуемая концентрация. Даже при отличном эффекте с экономической точки зрения это делает использование присадок в растительных маслах нецелесообразным. То же самое можно сказать о разбавителях (рис. 3).

Другим вариантом снижения температуры застывания растительного масла может быть образование эфиров. Так, например, удалось снизить температуру застывания касторового масла с  $-15$  до  $-39^{\circ}\text{C}$  за счет образования эфира с 2-этилгексанолом [29]. Другим направлением улучшения низкотемпературных свойств является поликонденсация жирных ненасыщенных кислот со спиртами с образованием насыщенных эстеров (ангидридов оксикислот, образовавшихся в результате межмолекулярного отщепления воды) различной молекулярной массы, обладающих очень хорошими низкотемпературными свойствами (до  $-54^{\circ}\text{C}$ ) и индексом вязкости до 218 [30].



**Рис. 3.** Депрессия температуры застывания полимеризованного соевого масла при разбавлении: 1 – поли-альфаолефиновым маслом ПАОМ-8, 2 – ди-тридецилдипинатом, 3 – три-изооктиловым эфиром тримеллитовой кислоты (по материалам [21]).

*Охлаждающие свойства.* Теплопроводность растительных масел при температуре  $10\text{--}50^{\circ}\text{C}$  колеблется в пределах  $0.16\text{--}0.18$  Вт/(м·К) [13]. Как и следовало ожидать, это несколько выше, чем у нефтяных масел (общепринятое значение – 0.12), но ниже, чем у полярных эфирных жидкостей – сложных эфиров спиртов и карбоновых кислот. То же можно сказать о теплоемкости, которая для нерафинированного подсолнечного масла составляет  $1.8\text{--}2.0$  кДж/(кг·К), а для нефтяного масла –  $1.7\text{--}2.5$  кДж/(кг·К). Близость этих свойств благоприятствует применению растительных масел в составе смазочно-охлаждающих жидкостей.

Учитывая сказанное выше об эксплуатационных свойствах растительных масел, можно предположить, что перспективы их применения в смазочных композициях – моторных и трансмиссионных маслах, по крайней мере в обозримый период, нет. Методы повышения термоокислительной стабильности неприемлемо повышают стоимость масел; кроме того надо учесть, что такие масла пришлось бы чаще заменять. Однако их применение приветствуется в качестве гидравлических жидкостей и масел для двухтактных и роторно-поршневых двигателей, дисперсионных сред для пластичных смазок и компонентов масляных и водосмешиваемых смазочно-охлаждающих жидкостей.

Растительные масла могут также быть сырьем для присадок разного назначения. Например, алколизом растительного масла получают этиловые эфиры жирных кислот, которые затем осерняют

**Таблица 4.** Сравнительная характеристика различных смазок на основе диоктилсебацата [40]

Состав смазки	Температура каплепадения, °С	Коллоидная стабильность, %	Коэффициент трения	Диаметр пятна износа, мм	Критическая нагрузка, кгс
Глина, 9%	239	44	0.41 ± 0.02	0.44 ± 0.03	80
Глина, 5%/ целлюлоза, 20%	213	29	0.078 ± 0.006	0.69 ± 0.04	60
Глина, 25%/ целлюлоза, 20%	> 300	10	0.18 ± 0.01	0.42 ± 0.03	> 80
Литол-24	185	12	0.11 ± 0.01	0.76 ± 0.03	60
SVEM <sup>a</sup>	180	20	0.10 ± 0.01	0.76 ± 0.03	80

<sup>a</sup> Состав SVEM: сложные эфиры жирных кислот пентаэритрита (76.3%), 12-гидроксистеарат лития (14%), низкомолекулярный полиэфир (8.5%), поверхностно-активные вещества (0.8%), N-фенил-1-нафтиламин (0.4%).

элементной серой при 160–165°C в течение 30–60 мин и получают продукты осернения с содержанием серы 5–45%. Добавки таких соединений в литиевую смазку улучшают ее антиокислительные и противозадирные свойства и могут использоваться вместо традиционных не биоразлагаемых присадок.

Исследовалась также пищевая смазка на основе рапсового масла с 10% пчелиного воска. Смазка с рапсовым маслом показала лучшие результаты по сравнению с маслом И-20А, но введение в рапсовое масло воска при высоких нагрузках ухудшало его характеристики. Определяли  $K_{тр}$  пары сталь по бронзе на машине трения МТУ-2К7 [31]. К контакту с пищей допущены также масла на основе пищевых и технических масел (рапсового, касторового) индивидуально или в смесях с полиальфаолефинами или полиалкиленгликолями [32].

Растительные масла рассматриваются как перспективные, например, для смазывания механизмов панелей солнечных электростанций [22].

Интересен патент [33], согласно которому дисперсионной средой для смазки является смесь моно-, ди- и триацил-(C<sub>16</sub>–C<sub>22</sub>)-глицеридов, вероятно – продуктов неполного гидролиза растительного масла.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) на основе растительных масел активно применяются как в виде масляных [34], так и водосмешиваемых концентратов [35]. Многими отмечаются преимущества СОЖ на растительных маслах перед традиционными нефтяными в режущих процессах обработки черных и цветных металлов. Это объясняется хорошими трибологическими и охлаждаю-

щими свойствами растительных масел, описанных выше [36]. При этом при анализе оригинальных публикаций создается впечатление, что наибольшее внимание в качестве компонентов СОЖ для процессов резки металлов привлекают масла канолы и ятрофы [37, 38].

#### СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ (ПАГ) И СЛОЖНОЭФИРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Масла и смазки на ПАГ и сложноэфирных жидкостях известны давно и вырабатываются как сравнительно дорогие смазочные материалы для специального применения. Примерами могут служить товарные российские масла Б-3В (эфир пентаэритрита и кислот C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>) и ДОСТ (диоктилсебацат термостабильный). Высокая стоимость таких масел препятствует их широкому использованию, несмотря на многочисленные достоинства. Поэтому ведутся активные работы, имеющие целью получить более дешевые продукты, в основном, за счет привлечения сырья с меньшей стоимостью. Например, полиалкиленгликоли предложено получать полимеризацией тетрагидрофурана, извлекаемого из биомассы (шерсть) [39].

Диоктилсебацат при попытке получить смазку, загущенную микрокристаллической целлюлозой, образует неустойчивую коллоидную систему. Но при добавлении стабилизатора – олеофильного монтмориллонита – можно получить смазку с хорошими реологическими и трибологическими свойствами [40]. Определен оптимальный состав смазки на эфирной основе, которая содержит 25% глины, стабилизирующей систему, и 20% микро-

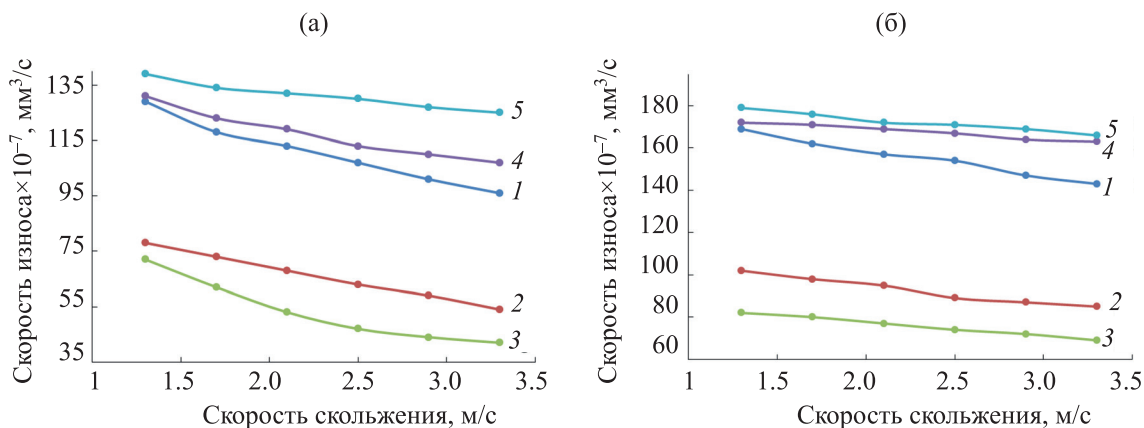


Рис. 4. Объемная скорость износа образцов финикового масла при введении различного количества наночастиц меди при нагрузках 45 Н (а) и 95 Н (б): 1 – финиковое масло без наночастиц; 2 – 0.3 мас. %; 3 – 0.9 мас. %; 4 – 1.3 мас. %; 5 – 1.6 мас. % наночастиц.

кристаллической целлюлозы, что обеспечивает высокие противоизносные свойства: высокий предел текучести (15 кПа), термостойкость (температура каплепадения более 300°C) и низкое выделение масла (10% под давлением 100 кПа в течение 30 мин) (табл. 4).

В качестве биоразлагаемой присадки к полиэтиленгликолевому маслу добавляли лигнин [41]. Но поскольку этот природный полимер не имеет определенной мимической структуры, которая зависит от типа древесины и методов его извлечения, установлено, что смазочные свойства лигнина тем лучше, чем шире распределение его макромолекул и больше концентрация оксигрупп.

#### ПРИСАДКИ, ДОБАВКИ И ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

Выше были описаны некоторые случаи оригинальных присадок, предназначенных для отдельных базовых основ. Ниже приводится обзор информации о присадках общего назначения, которые вводятся не только в биоразлагаемые продукты, но в смазочные материалы вообще. Это присадки для масел Low SAPS (низкое содержание (или полное отсутствие) сульфатной золы (sulphated ash), фосфора (phosphorus) и серы (sulphur)), а также наноразмерные добавки и ионные жидкости.

Большое количество работ посвящено исследованию влияния добавок наноразмерных частиц металлов и их оксидов: меди [42], титана [43], циркония [44], а также углеродных нанотрубок и графена

[45] на реологические и трибологические свойства растительных масел или смазок на растительных маслах [46]. Вводятся наночастицы во все смазочные материалы, включая СОЖ.

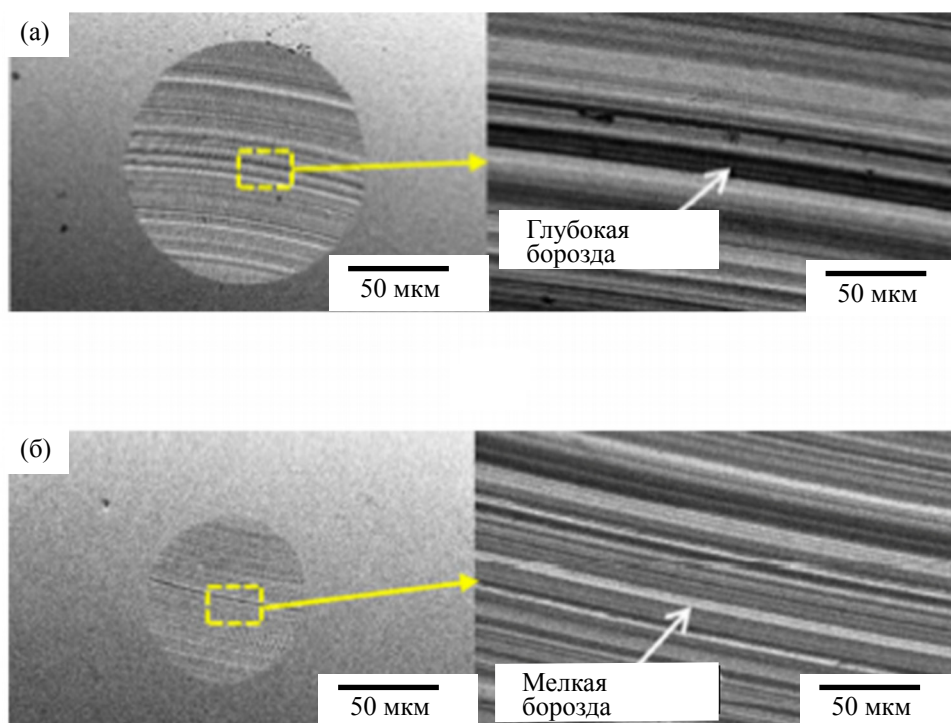
*Наночастицы.* Исследовано влияние введения наночастиц меди в финиковое масло на коэффициент трения и износ образцов шариков на ЧШМ при нагрузках 45 и 90 Н. Наночастицы вводились в концентрации от 0.3 до 1.6 мас. %. На рис. 4 показаны зависимости скорости износа образцов [42].

Установлено, что введение 0.9 мас. % наночастиц меди в финиковое масло способствует снижению износа. Также при анализе поверхности шариков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используемых в ЧШМ, определено, что при введении 0.9 мас. % наночастиц меди на поверхности образуются менее глубокие борозды (рис. 5), чем без использования наночастиц меди.

Аналогичные результаты получены при введении графена в смазку на основе природного воска. Графен вводили ультразвуковым перемешиванием при 80°C в течение 2 ч. Смазывающие характеристики оценивались на трибометре Optimol SRV-IV (шар по диску) в интервале температур 50–300°C при нагрузках 100–300 Н [46]. На рис. 6а показана зависимость коэффициента трения от приложенной нагрузки при испытании образца смазки без добавки и с добавкой графена.

Образец со смазкой не содержащей графена, при нагрузке 300 Н не выполняет своего смазываю-



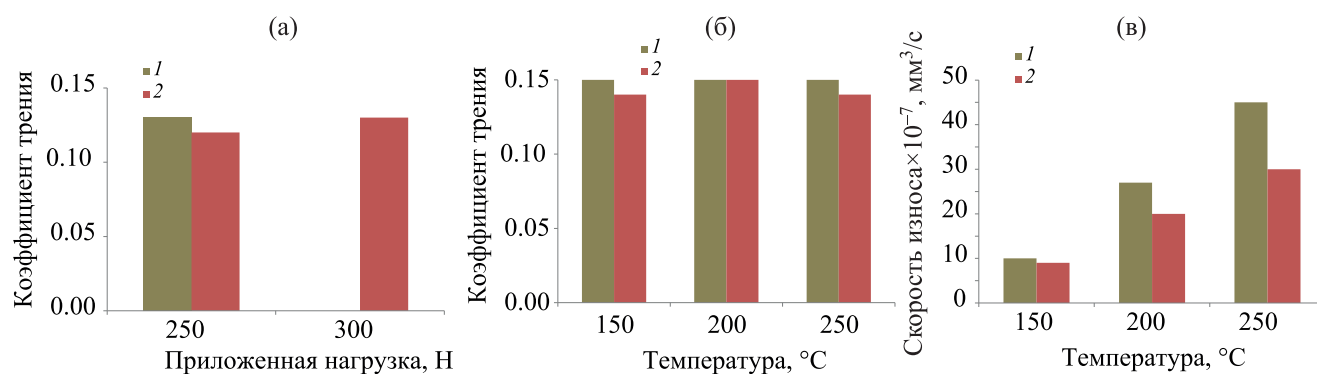


**Рис. 5.** СЭМ-изображения образцов поверхности шариков, испытанных при нагрузке 95 Н: (а) чистое финиковое масло; (б) введение 0.9 мас. % наночастиц меди в финиковое масло (адаптировано из [42]).

шего действия. На рис. 6б и 6в показаны зависимости коэффициента трения и скорости износа стали от температуры испытания при 250 Н. Во всем интервале испытываемых температур коэффициент трения образца с графеном несколько ниже, чем у образца без добавки. В тоже время во всем интервале исследуемых температур скорость износа стали при испытании образца с графеном значительно

ниже, чем у образца без добавки. На рис. 7 показана схема механизма действия смазок без графена и в его присутствии при комнатной и повышенной температурах.

При комнатной температуре смазка на основе воска обеспечивает смазочную пленку для стальных контактных пар и приводит к образованию обильных борозд и продуктов трибореакции ок-



**Рис. 6.** Зависимости коэффициента трения и скорости износа образцов (по данным [46]): (а) – коэффициент трения от величины приложенной нагрузки при температуре 25°C; (б) – коэффициент трения от температуры при нагрузке 250 Н; (в) – скорость износа образцов от температуры испытания. 1 – образец без графена; 2 – образец с 1 мас. % графена.

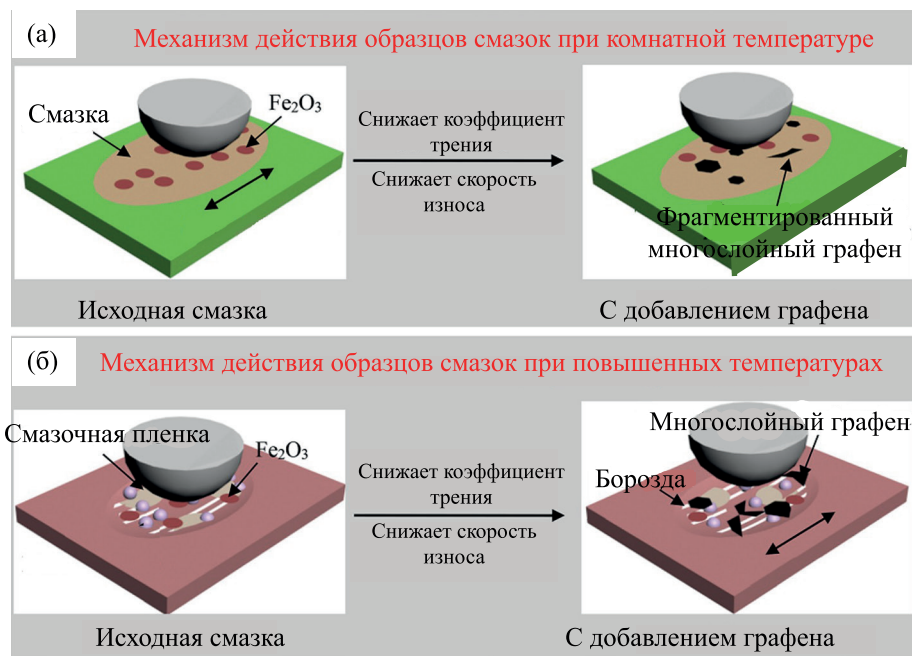


Рис. 7. Схема механизмов действия образцов смазок при комнатной и повышенной температурах (150°C): (а) – комнатная температура; (б) – повышенная температура. Адаптировано из [46].

сидов железа. Образец смазки с графеном в этих же условиях легко распределяется по поверхности и удерживает фрагментированный многослойный графен, в результате чего образуется превосходная смазочная пленка. Эта пленка защищает сталь от окисления, снижает износ и повышает предельную нагрузку образцов смазки с графеном по сравнению с образцом без графена. Это подтверждается анализом морфологии поверхности и ее состава. При высокой температуре 150°C (рис. 7б) образец смазки без графена расплавляется и частично обеспечивает граничную смазку; следовательно в этом случае механизм износа стальных дисков – истирание и окислительные процессы. Смазка с графеном при высокой температуре обладает хорошей термической стабильностью и обеспечивает высокую смазочную способность.

В [47] описана СОЖ на основе метилового эфира масла канолы, в которую для улучшения трибологических свойств добавляли наночастицы  $ZrO_2$  в концентрации от 0.5 до 1.5%. Показано, что введение 0.5% наночастиц  $ZrO_2$  обеспечивает снижение среднего момента трения на 37.2% по сравнению с СОЖ для металлообработки на масляной основе.

Введение в масло или смазку десятых долей процента различных наночастиц увеличивает вязкость

масла и улучшает противоизносные и антифрикционные характеристики. Исследовалось влияние добавок наночастиц меди на физико-химические характеристики диоктилсебацата [48]. Были получены результаты, общие для всех дисперсионных сред: улучшение противоизносных свойств, индекса вязкости и др. Замечен также синергизм с фенольными антиоксидантами и диалкилдитиофосфатом и антагонизм с антиоксидантами на базе аминов. Кроме того, наночастицам в смазочных материалах посвящен недавно опубликованный обзор российских авторов [49]. В зарубежной литературе можно также найти обстоятельный обзор [50] по синтезу и применению ионных жидкостей.

В связи с концепцией Low SAPS ведутся поиски присадок с минимальным содержанием серы, фосфора и золообразующих компонентов. Оставляя в стороне паллиативные решения вроде замены цинка на магний в диалкилдитиофосфатах, рассмотрим более оригинальные разработки. Основное внимание уделяется соединениям, содержащим два последних “разрешенных” гетероатома: азот и в большей степени – кислород. Так, реакцией 2-пирон-5-карбоновой кислоты с алифатическими спиртами были получены эфиры, которые при введении в нефтяное масло в количестве 1% ока-

**Таблица 5.** Физико-химические и трибологические характеристики базового масла и его смесей с ионными жидкостями (2 мас. %)

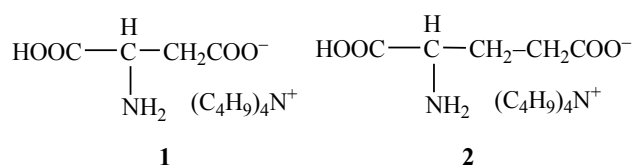
Наименование показателей	Базовое масло	Базовое масло + ионная жидкость I	Базовое масло + ионная жидкость II
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с			
при 40°C	45.82	46.28	46.38
при 100°C	8.15	8.76	8.71
Плотность при 15°C, г/см <sup>3</sup>	0.9612	0.9656	0.9657
Температура застывания, °C	-24	-27	-27
Средний диаметр пятна износа, мм	0.954	0.750	0.562
Коэффициент трения	0.132	0.0681	0.0681

звали существенное противоизносное действие: в условиях испытания: износ снижался на 60%, а коэффициент трения – на 25% [51].

Часто в поисках сырья для новых разработок исследователи обращаются к природным продуктам. Судя по количеству публикаций у этого направления большой потенциал. Отличные антиокислительные свойства обнаружены у экстрактов некоторых растений (например, средиземноморской пальмы Хамеропс приземистый), содержащих значительное количество галловой кислоты, катехинов и др. полифенолов [52].

*Ионные жидкости* как добавки к смазочным материалам интересны, прежде всего, двумя особенностями: уникальной растворяющей способностью и высокой каталитической активностью. Первая обеспечивает совместимость в смазочном материале компонентов различной химической природы, вторая – быстрое протекание трибохимических реакций с образованием прочных защитных пленок. Смазочные свойства ионных жидкостей изучаются весьма активно, и почти во всех случаях подтверждается их высокий трибологический потенциал: в биосинтетическом диалкилсебацinate [53], в нефтяных и синтетических моторных маслах [54], сложноэфирных средах и подсолнечном масле [55].

В работе [53] исследовано влияние введения 2 мас. % ионных жидкостей, полученных на основе глутаминовой и аспаргиновой аминокислот следующего состава (структуры **1** и **2**):



Ионные жидкости гомогенизировали тщательным перемешиванием на магнитной плитке при 30°C в течение 20 мин. Они легко растворялись в базовом масле – сложноэфирной жидкости и приводили к получению однородной и прозрачной смеси, не расслаивающейся до и после испытания. Трибологические свойства полученных смесей исследовали на ЧШМ. Показано, что введение 2 мас. % ионных жидкостей в базовое масло не приводит к резкому изменению физико-химических свойств полученных смесей, хотя способствует снижению среднего диаметра пятна износа и коэффициента трения (табл. 5).

В работе [54] в качестве ионных жидкостей использовали соединения, содержащие (один из): салицилато борат анион, манделато борат анион, малонато борат аниона, сукцинато борат анион, глутарато борат анион или адипато борат анион и по меньшей мере один катион, выбранный из группы: тетраалкилфосфоний катион, холин катион, катион имидазолия или пирролидиний катион. Тест на износ проводили при комнатной температуре (22°C) на трибометре Nanovea, согласно ASTM G99 (пара трения: шар – алюминиевый диск). На диск было нанесено 0.1 мл смазочного материала. В качестве образца сравнения использовалось моторное масло 15W-50. Эксперименты проводили при нагрузках 20 и 40 Н, длине скольжения 1000 м, с диаметром дорожки износа 20 мм и скоростью 0.2 м/с. Коэффициент трения записывали в течение всего эксперимента. После завершения тестов, глубину износа алюминиевого диска измеряли с использованием зондового профилометра Dektak 150. Определено, что глубина износа при использовании моторного масла 15W-50 была 1.369 мкм и 8.686 мкм при нагрузках 20 и 40 Н соответственно. Испытанные

**Таблица 6.** Характеристика биоразлагаемых пластичных смазок

Концентрация целлюлозы, мас. %	Эффективная вязкость, Па·с	Коэффициент		Биоразлагаемость, %	Температура, °С	
		трения	износа		застывания	вспышки
7	232	0.104	$1.0 \times 10^{-9}$	86	-55	151
10	495	0.104	$2.4 \times 10^{-7}$	85	-55	151
15	8210	0.104	$8.9 \times 10^{-7}$	82	-55	151

ионные жидкости значительно уменьшили износ алюминия, используемого в данном исследовании, в частности, при высокой нагрузке (40 Н). Например, глубины износа алюминиевого диска, смазанного бис(малонато)борат тригексилтетрадецилфосфония были 0.842 и 1.984 мкм при нагрузках 20 и 40 Н соответственно. Все испытанные ионные жидкости также показали более низкие средние коэффициенты трения по сравнению с моторным маслом 15W-50. Например, средние коэффициенты трения для бис(малонато)борат тригексилтетрадецилфосфония были 0.066 и 0.067 при нагрузках 20 и 40 Н, в сравнении с моторным маслом – 0.093 и 0.102 при 20 и 40 Н соответственно.

Было также отмечено, что при введении в подсолнечное масло в качестве ионной жидкости метилтриоктиламмоний-трифторацетата термоокислительная стабильность масла существенно увеличивалась.

Интересным также представляется сообщение о том, что при введении в полиальфаолефиновое масло ионных жидкостей, содержащих фосфоний катионы, во время действия на пару трения внешних сил наблюдалась пластическая деформация [56]. Это свидетельствует о модификации состава материала пары трения и может быть, как положительным, так и отрицательным фактором в зависимости от величины деформации [19]. Говоря о потенциальных возможностях ионных жидкостей, необходимо обратить внимание на полемику, касающуюся их собственной токсичности. Этот вопрос до конца пока не выяснен [50, 54], но понятно, что токсичность – индивидуальное свойство, присущее не всем продуктам этого типа.

Основной компонент пластичных смазок, влияющий на загрязнение окружающей среды – базовое масло. Поэтому разрабатывают составы с использованием биоразлагаемых жидкостей, рассмотренных выше. Но иногда появляется проблема

совмещения базовой основы с загустителем. Традиционные пластичные смазки в качестве загустителей чаще всего содержат литиевые, кальциевые и другие мыла, которые могут считаться относительно безвредными для природы. Но мыла не всегда подходят к новым дисперсионным средам, особенно растительным маслам. Так, для загущения касторового масла предложена эпоксицированная целлюлоза [57], хитинол, полипропилен. В [58] целлюлоза использована в качестве загустителя и для триэтилового эфира лимонной кислоты при получении низкотемпературных пластичных смазок. Характеристикой пластичных смазок является их эффективная вязкость, измеренная при 25°С и скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ : чем выше ее уровень, тем для более высоких температур данная смазка предназначена. Противозносная активность смазок выражается в коэффициентах трения и износа, измеренных с использованием пары трения шар-пластина (диаметр шара 6.35 мм, сталь марки 440С) при линейной скорости 1.53 м/с и силе трения 100 Н. Показано (табл. 6), что при концентрации загустителя 7–15% низший температурный предел работоспособности смазки был установлен на уровне -55°С, а биоразлагаемость, оцененная с помощью модифицированного теста Штурма (OECD 301B, ISO 14852), во всех случаях превышает пороговую величину, равную 60%, что позволяет характеризовать данные смазки как легко и полностью биоразлагаемые.

Проблема подбора загустителя отчасти решается использованием смесевых сред, например, рапсового и касторового масел [59], растительных масел с гидрокрекингowymi нефтяными [60].

*Влияние условий арктической зоны на выбор смазочных материалов.* В условиях Крайнего Севера многие факторы, которые в других местах способствуют разложению масел и смазок, практически не работают. Низкие температуры, ледяной



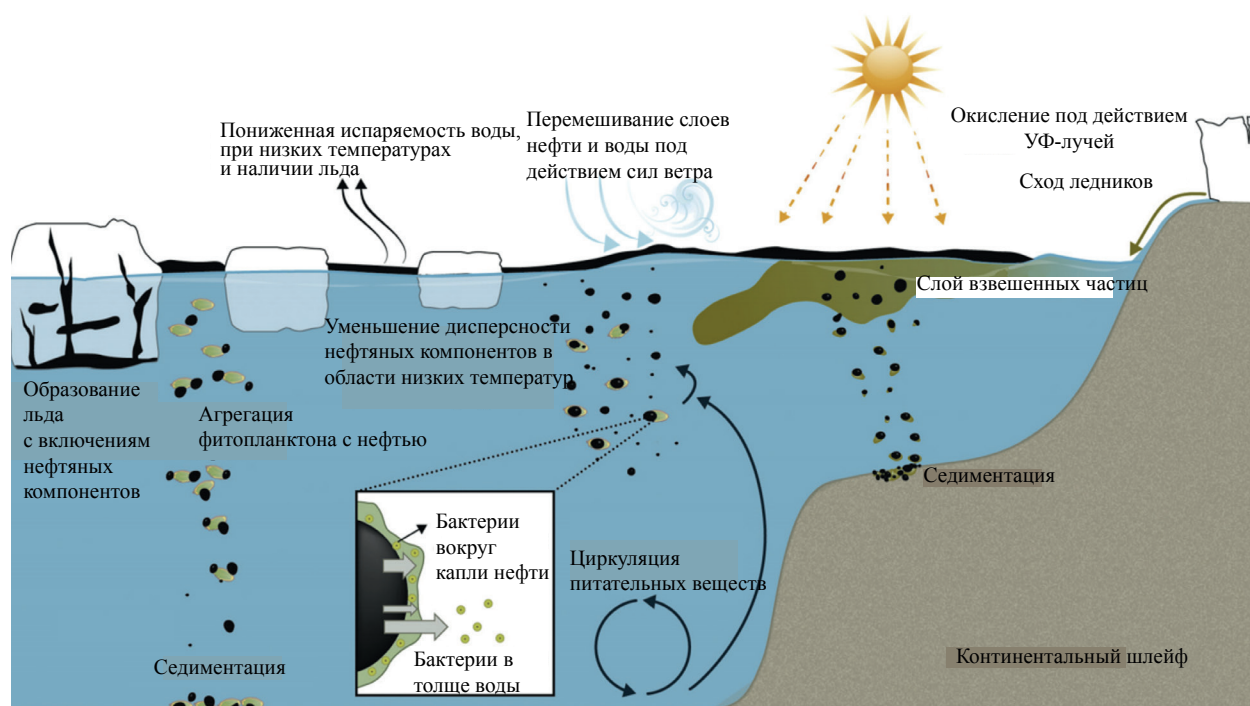


Рис. 8. Принципиальная схема арктических условий, влияющих на биоразложение нефти (адаптировано из [61]).

покров, слабая инсоляция – все это слабо влияет на биоразложение смазочных материалов. Однако есть другие факторы: неизмеримое количество воды, способной диспергировать нежелательные примеси до безвредных концентраций; огромные массы фитопланктона, который сможет включить углеводороды и другие загрязнения в свои трофические пищевые цепи; наконец, есть надежда на появление новых штаммов микроорганизмов, способных усваивать вредные вещества (рис. 8). Но все это подлежит еще подробному изучению [61].

Таким образом, исследования в области биоразлагаемых смазочных материалов в наибольшей степени сводятся к изучению возможностей продуктов природного происхождения. Интерес разработчиков сосредоточен прежде всего на маслах, выделяемых из растительных масличных культур, а также продуктах, получаемых переработкой древесины и другой биомассы. В экстрактах некоторых растений содержатся химически активные вещества вроде полиатомных фенолов и кислородсодержащих гетероциклов. Достоинством растительных масел являются их сравнительно высокие трибологические характеристики, высокий индекс вязкости, доступная возобновляемая сырьевая база и, разумеется, нетоксичность. Однако у них есть и серьезные недостатки: неудовлетворительная окислительная стабильность и плохие низкотемпературные свойства. Легкую окисляемость устраняют эпоксидированием двойных связей углеводородных цепей триглицеридов с последующими превращениями оксирановых циклов. С высокими температурами застывания растительных масел сложнее. Традиционный путь – введение депрессорных присадок желаемого эффекта не дает. Проблема пока решается смешением растительных масел с низкотемпературными жидкостями на базе сложных эфиров или с полиальфаолефинами. Но следует ожидать более простого организационного решения: сезонного использования товарных масел и смазок в регионах с теплым и умеренным климатом. Что касается северных районов, то смазочные материалы для них будут изготавливаться на эфирных и полиалкиленгликолевых жидкостях с хорошей биоразлагаемостью.

Загустители пластичных смазок вызывают меньшую озабоченность. В большинстве своем это либо легко усваиваемые мыла, либо нетоксичные немые продукты: глины, пигменты, полимочевины и пр. При этом мыла токсичных металлов вроде бария или свинца уже практически не используются. Тем не менее, рассматриваются альтернативные варианты. В соответствии с тенденцией полного использования природного сырья исследуются возможности целлюлозы, которая, по нашему мнению, имеет хорошие перспективы в качестве компонента многоцелевых смазок.

Что касается присадок к маслам и смазкам, то поиски, несомненно приведут к соединениям, принципиально отличающимся от современных и опирающихся на ресурсы химии природных веществ, в этом отношении пока ещё недостаточно изученных. Не исключено использования добавок наноразмерных частиц и ионных жидкостей на основе нетоксичных соединений.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Данилов Александр Михайлович, д.т.н., <https://orcid.org/0000-0002-7681-0080>

Антонов Сергей Александрович, к.х.н., <https://orcid.org/0000-0003-1096-0067>

Бартко Руслан Владимирович, к.т.н., доцент, <https://orcid.org/0000-0002-6171-9866>

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 030/2012 “О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям”.
2. Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы в техносфере и биосфере // Трибология – машиностроению: Труды XI Международной научно-технической конференции. М.: Институт компьютерных исследований. 2016. С. 67–68.
3. Паренаго О.П. // Тезисы докладов Международ. науч.-тех. конф “Полимерные композиты и трибология. Гомель. 25–28 июня 2019. С. 8.
4. Паренаго О.П., Сафиева Р.З., Антонов С.В., Стенина Н.Д., Лядов А.С. Состояние и перспективы развития производства биоразлагаемых пластичных смазок // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 766–768. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060302>
5. Luna F.M.T., Rocha B.S., Rola E.M., Albuquerque M.C.G., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples // Industrial Crops and Products. V. 33. Issue 3. May 2011. P. 579–583. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.012>
6. Attia N.K., El-Mekki S.A., Elardy O.A., Abdelkader E.A. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils // Fuel. V. 271, 1 July 2020. Article 117578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117578>
7. Zainal N.A., Zulkifli N.W.M., Gulzar M., Masjuki H.H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants // Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 82. Part 1. February 2018. P. 80–102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.004>
8. Григорьев А.Я., Ковалева И.Н., Кудрицкий В.Г. Смазочные свойства пищевых растительных масел // Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции. М.: Институт компьютерных исследований, 2016. С. 55–56.
9. Sajeeb A., Rajendrakumar P.K. Comparative evaluation of lubricant properties of biodegradable blend of coconut and mustard oil // J. of Cleaner Production. V. 240. 10 December 2019. Article 118255. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118255>
10. Nazri Z.H., Rody M.Z.M., Mohd Fadzli Bin Abdollah, Rafeq S.A., Nor Azmmi Bin Masripan. Elasto-hydrodynamics lubrication for bio-based lubricants in elliptical conjunction // Procedia Engineering. 2013. V. 68. P. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.157>
11. Ameen N.H.A., Durak E. Study of the tribological properties the mixture of soybean oil and used (waste) frying oil fatty acid methyl ester under boundary lubrication conditions // Renewable Energy. January 2020. V. 145. P. 1730–1747. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.117>
12. Дмитриев В.А., Дорохова О.О., Мухомтов И.В., Задорожная Е.А. Исследование влияния нетоксичной противоизносной присадки на свойства биоразлагаемых смазок // Сборник трудов XXX Международной инновационной конференции. М., 2019. С. 240–243.
13. Нагорнов С.А., Дворецкий Д.С., Романцова С.В., Таров В.П. Техника и технологии производства и переработки растительных масел. Тамбов: Изд-во Тамбовского Гос. ун-та, 2001. 96 с.
14. Шевченко Е.Б., Суханбердыев А.И., Аббасов М.М., Данилов А.М. Жирные кислоты растительных масел как компоненты противоизносных присадок к дизельному топливу // Журн. прикл. химии. 2019.

- T. 92. № 1. С. 133–136. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010183>
15. *Jian. Z.* Preparation method for environment-friendly bio-based lubricating oil // Пат. CN № 107723054A. Китай. 2018.
  16. *Borugadda V.B., Goud V.V.* Hydroxylation and hexanoylation of epoxidized waste cooking oil and epoxidized waste cooking oil methyl esters: Process optimization and physico-chemical characterization. // *Industrial Crops and Products*. V. 133. July 2019. P. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.069>
  17. *Laijun. T.* Method for preparing high-performance biology base lubricating oil with colza oil // Пат. CN103805306A. Китай. 2014.
  18. *Rios Í.C., Cordeiro J.P., B.M.G. Arruda, Rodrigues F.E.A., Ricardo M.P.S.* Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market // *Industrial Crops and Products*. March 2020. V. 145. Article 112000. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000>
  19. *Dalai A.K., Sharma R.V.* Process for producing a lubricant from an epoxy-triglyceride // Patent US № 9593287. 2016.
  20. *Kerni L., Raina A., Haq M.I.U.* Friction and wear performance of olive oil containing nanoparticles in boundary and mixed lubrication regimes // *Wear*. V. 426–427. Part A30. April 2019. P. 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.022>
  21. *Arca M., Sharma B.K., Perez J.M., Doll K.M.* Gear oil formulation designed to meet bio-preferred criteria as well as give high performance // *Intern. J. of Sustainable Engineering*, 2013. V. 6. № 4. P. 326–331. <https://doi.org/10.1080/19397038.2012.725430>
  22. *Gomna A., N'Tsoukpo K.E., Nolwenn Le Pierrès, Coulibaly Y.* Review of vegetable oils behavior at high temperature for solar plants: Stability, properties and current applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. V. 200. 15 September 2019, 109956. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109956>
  23. *Zhao H., Feng J., Yu J.Z.H., Liu S.* Synthesis and application of highly efficient multifunctional vegetable oil additives derived from biophenols // *J. of Cleaner Production*. 21 January 2020. V. 24. Article 118274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118274>
  24. *Xu Z., Lou W., Zhao G., Zhang M., Wang X.* Pentaerythritol rosin ester as an environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant // *Tribology International*. V. 135. July 2019. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.02.038>
  25. *Фьюнг Ч.Х.* Переработка листовного таллового масла и применение полученных продуктов на предприятиях лесопромышленного комплекса. Дисс... к.т.н. СПб: Лесотехнический ун-т. 2003. 190 с.
  26. *Zhang M., Li M., Wu H.* Ageing of bio-oil and its fractions in presence of surfactants // *Fuel*. 15 September 2019. V. 252. P. 403–407. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.132>
  27. *Трофимов И.Л., Марчук С.И.* Перспективы смазочных материалов на основе растительных жиров // *Материалы X Международной научно-тех. конф. “Продвижение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности”*. Львов, 18–23 мая 2020. С. 64–68.
  28. *Данилов А.М.* Введение в химмотологию. М.: Техника, 2003. 464 с.
  29. *Luna F.M.T., Cecilia J.A., Saboya R.M.A., Barrera D., Sapag K., Rodríguez-Castellón E., Cavalcante C.L.* Natural and Modified Montmorillonite Clays as Catalysts for Synthesis of Biolubricants // *Materials*. 2018. V. 11. P. 1764. <https://doi.org/10.3390/ma11091764>
  30. *Soni S., Agarwal M.* Lubricants from renewable energy sources – a review. // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2014. V. 7. № 4. P. 359–382. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.959565>
  31. *Ковалева И.Н., Григорьев А.А.* Пластическая смазка на основе рапсового масла и пчелиного воска // *Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции*. М.: Институт компьютерных исследований, 2016. С. 113–114.
  32. *Бодачевский Ю.С., Поп Г.С., Железный Л.Н.* Синтез антизадирных присадок на основе эфиров жирных кислот растительных масел и животных жиров // *Трибология – машиностроению. Труды XI международной научно-технической конференции*. М.: Институт компьютерных исследований, 2016. С. 23–24.
  33. *Beum K.S.* Multifunctional anti corrosive lubricating grease made with biodegradable nontoxic ingredients // Патент KR № 20180031939A. Корея. 2018.
  34. *Дорогочинская В.А., Тонконогов Б.П., Волгин С.Н., Антонов С.А., Вижанков Е.М., Заглядова С.В., Митягин В.А., Немец В.Л., Раскин Ю.Е., Ягода М.И.* Производство и применение технических жидкостей и специальных продуктов масляных производств. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2019. 348 с.
  35. *Хисамутдинов Р.М., Пашков М.В., Обжерина Л.Н., Кирамова Э.А., Галимова А.А., Данилов А.М., Безгина А.М., Константинова С.Ч., Овчинников К.А.* Концентрат водосмешиваемой смазочно-охлаждающей жидкости // Патент РФ № 2713896. 2020.
  36. *Wickramasinghe K. C., Sasahara H., Rahim E.A., Perera G.I.P.* Green Metalworking Fluids for sustainable machining applications: A review // *J. of Cleaner Production*. V. 257. 1 June 2020. Article 120552. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120552>
  37. *D'Amato R., Wang C., Calvo R., Valášek P., Ruggiero A.* Characterization of vegetable oil as cutting fluid. // *Procedia Manufacturing*. V. 41. 2019. P. 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.040>
  38. *Sani A.S.A., Rahim E.A., Sharif S., Sasahara H.* The influence of modified vegetable oils on tool failure mode and wear mechanisms when turning AISI 1045. // *Tribology International*. V. 129. January 2019. P. 347–362. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.038>



39. *Erwang X., Wei Z.* Bio-based polyalkylene glycol and preparation method thereof // Патент CN № 103755948A. Китай. 2014.
40. *Gorbacheva S.N., Yarmush Y.M., Ilyin S.O.* Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite // *Tribology International*. V. 148. August 2020. Article 106318. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318>
41. *Mu L., Wu J., Matsakas L., Chen M., Shi Y.* Two important factors of selecting lignin as efficient lubricating additives in poly (ethylene glycol): Hydrogen bond and molecular weight // *Intern. J. of Biological Macromolecules*. V. 129. 15 May 2019. P. 564–570. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.175>
42. *Singh Y., Sharma A., Singh N.K., Chen W.-H.* Development of bio-based lubricant from modified desert date oil (balanites aegyptiaca) with copper nanoparticles addition and their tribological analysis // *Fuel*. V. 259. 1 January 2020. Article 116259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116259>
43. *Rajaganapathy C., Vasudevan D., Murugapoopathi S.* Tribological and rheological properties of palm and brassica oil with inclusion of CuO and TiO<sub>2</sub> additives // *Materials Today: Proceedings*. In press, corrected proof Available online 6 June 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.032>
44. *Shafi W.K., Charoo M.S.* Rheological properties of hazelnut oil mixed with zirconium-dioxide nanoparticles // *Materials Today: Proceedings*. V. 26. P. 2. 2020.. P. 745–749. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.019>
45. *Ali I., Basheer A.A., Kucherova A., Memetov N., Tkachev A.* Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers. // *J. of Molecular Liquids*. V. 279. 1 April 2019. P. 251–266. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.113>
46. *Xie M., Cheng J., Huo C., Zhao G.* Improving the lubricity of a bio-lubricating grease with the multilayer graphene additive. // *Tribology International*. V. 150. October 2020. Article 106386. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106386>
47. *Nagabhooshanam N., Baskar S., Prabhu T.R., Arumugam S.* Evaluation of tribological characteristics of nano zirconia dispersed biodegradable canola oil methyl ester metalworking fluid // *Tribology International*. V. 151. November 2020. Article 106510. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106510>
48. *Guo Z., Zhang Y., Wang J., Gao C., Zhang Z.* Interactions of Cu nanoparticles with conventional lubricant additives on tribological performance and some physicochemical properties of an ester base oil // *Tribology International*. V. 141. January 2020. Article 105941. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105941>
49. *Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Паренаго О.П.* Наноразмерные присадки к смазочным материалам // *Журн. прикл. Химии*. 2018. Т. 91. № 10. С. 1371–1387. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100018>
50. *Singh S.K., Savoy A.W.* Ionic liquids synthesis and applications: An overview // *J. of Molecular Liquids*. V. 297. 1 January 2020. Article 112038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>
51. *White D., Podolak K., Kraus G.A., Sundararajan S.* Tribological analysis of a novel lubricant additive: Pyrone esters // *Wear*. V. 442–443. 15 February 2020. Article 203115. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203115>
52. *Zzeyani S., Mikou M., Naja J., Bouyazza L., Aiboudi M.* Assessment of the waste lubricating oils management with antioxidants vegetables extracts based resources using EPR and FTIR spectroscopy techniques // *Energy*. V. 180. 1 August 2019. P. 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.007>
53. *Nagendramma P., Khatri P.K., Thakre G.D., Jain S.L.* Lubrication capabilities of amino acid based ionic liquids as green bio-lubricant additives // *J. of Molecular Liquids*. V. 244. October 2017. P. 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.115>
54. *Анчуткин О.Н., Шах Ф.У., Главатских С.Б.* Смазки на основе ионных жидкостей и смазочные присадки, содержащие ионы // Патент РФ № 2566364. 2016.
55. *Хёнке А., Грундай Ш., Зон Д., Шмидт-Амелунксен М., Бодесхайм Г.* Применение ионных жидкостей для улучшения свойств смазочной композиции // Патент РФ № 2516705. 2014.
56. *González R., Viesca J.L., Battez A.H., Hadfield M., Bartolomé M.* Two phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive to a polyalphaolefin base oil // *J. of Molecular Liquids*. V. 293. 1 November 2019. Article 111536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111536>
57. *Cortés-Triviño E., Valencia C., Delgado M.A., Franco J.M.* Thermo-rheological and tribological properties of novel bio-lubricating greases thickened with epoxidized lignocellulosic materials // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 80. 25 December 2019. P. 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.052>
58. *Ильин С.О., Ядыкова А.Е., Горбачева С.Н., Антонов С.В.* Способ получения биоразлагаемой низкотемпературной пластичной смазки // Патент РФ № 2692090. 2019.
59. *Rongquan G., Xiaomou G., Jiasheng H.* Biodegradable lubricating grease // Патент CN № 107699328A. Китай. 2018.
60. *Zhanliang R., Xianhui W., Jingbo Y.* Biodegradable lubricating grease // Патент. CN № 106497651A. Китай. 2017.
61. *Vergeynst L., Wegeberg S., Mosbech A.* Biodegradation of marine oil spills in the Arctic with a Greenland perspective // *Science of The Total Environment*. V. 626. 1 June 2018. P. 1243–1258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.173>