

Й.М. Шаповал¹, В.В. Кочубей², О.В. Суберляк¹, І.П. Полюжин³, М.Б. Козак¹

Національний університет “Львівська політехніка”,

¹кафедра хімічної технології переробки пластмас,

²кафедра фізичної та колоїдної хімії,

³кафедра аналітичної хімії

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ РІДИН НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ТА ПОЛІАКРИЛАМІДУ

© Шаповал Й.М., Кочубей В.В., Суберляк О.В., Полюжин І. П., Козак М.Б., 2014

Ґрунтуючись на дослідженні концентраційних залежностей динамічної в'язкості та поверхневого натягу водних розчинів полівінілпіролідон та поліакриламід, показано, що кращою полімерною складовою для синтетичних мастильно-охолоджувальних рідин є полівінілпіролідон. Під час застосування полівінілпіролідону можливим є істотне підвищення корозійної активності технологічних рідин, яку можна зменшити введенням іншої полімерної складової – поліакриламід та інгібіторів корозії.

Ключові слова: мастильно-охолоджувальні рідини, полівінілпіролідон, поліакриламід.

In the article the concentration dependencies of dynamic viscosity and surface tension of aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone and polyacrylamid were researched. It was shown that polyvinylpyrrolidone is more preferable polymeric constituent for synthetic lubricating liquids. When using the polyvinylpyrrolidone, a significant increase of corrosion activity of technological liquids is likely to occur and can be decreased with another polymeric constituent - polyacrylamid and corrosion inhibitors.

Key words: lubricating liquids, polyvinylpyrrolidone, polyacrylamid.

Постановка проблеми. Характерною тенденцією нашого часу, як в Україні, так і у світі, є неминуче подорожчання енергетичних ресурсів. У цьому відношенні розроблення та впровадження прогресивних технологій виготовлення продукції машинобудування безумовно належать до стратегічного напрямку розвитку промисловості України. Застосування полімервмісних мастильно-охолоджувальних технологічних рідин (МОТР) дає змогу істотно підвищити стійкість інструменту, збільшити чистоту оброблюваної поверхні, зменшити енергосилові параметри процесу [1].

На кафедрі хімічної технології переробки пластмас впродовж тривалого часу виконуються роботи з розроблення нового покоління МОТР – полімервмісних, які проявили високу ефективність під час їх застосування у процесах механічної обробки металів. Сучасні МОТР – це складні багатокомпонентні системи. До складу синтетичних МОТР входять водорозчинні низькомолекулярні та високомолекулярні поверхнево-активні речовини, інгібітори корозії, бактерициди, антипірени, антизадири та антизносні присадки, а також вода. Вибір основи для приготування мастильно-охолоджувальних рідин є важливим технологічним процесом. Аналіз літературних джерел показав, що сьогодні для процесів механічного оброблення металів ефективними є полімервмісні технологічні рідини [2, 3]. Роль ефективних додатків у них відіграє сам полімер. Введення до складу синтетичних МОТР високомолекулярних сполук сприяє зростанню їх термічної стійкості, забезпечує зниження поверхневого натягу, що покращує проникливість та мийну здатність мастильно-охолоджувальної рідини [4].

Мета роботи – спрогнозувати склад МОТР на основі вивчення фізико-хімічних властивостей водних розчинів полімерів, які можуть бути основою синтетичних мастильно-охолоджувальних рідин.

Методи досліджень та матеріали. Об'єктом дослідження були водні розчини полівінілпіролідону (ПВП) та поліакриламід (ПАА). У роботі використовували поліакриламід молекулярної маси $3 \cdot 10^5$ (ТУ 6 – 01 – 1049 – 92). Це желеподібна речовина, малотоксична, негорюча і добре розчинна у воді. Реагент безпечний, екологічно нешкідливий. Сухий ПАА стійкий до дії нафтових оливок, жирів, восків. За температур, вищих за $60\text{ }^\circ\text{C}$, в ПАА відбуваються деструктивні процеси, які можуть спричинити втрату розчинності у воді [5, 6]. Молекулярна маса полівінілпіролідону (ПВП) становила 12600 (МРТУ 8457 – 79). ПВП – безколірний і прозорий у розчині, термопластичний і аморфний, гігроскопічний полімер, який розм'якшується за температури $140 - 160\text{ }^\circ\text{C}$ і розкладається за температур, вищих за $230\text{ }^\circ\text{C}$.

Оцінку величини поверхневого натягу розчинів компонентів МОТР у воді здійснювали за класичним методом відриву кільця (методом Дю - Нуї) [7]. Цей метод ґрунтується на вимірюванні максимального зусилля, необхідного для відриву платинового кільця з відомими геометричними параметрами від поверхні рідини. Визначення в'язкості розчинів ПАА та ПВП у воді проводили за методом падаючої кульки у віскозиметрі типу ВН-2.

Результати та їх обговорення. Аналізуючи компонентний склад будь-якої МОТР, можна виділити дві групи речовин, які входять до її складу. До першої групи належать речовини, які забезпечують необхідні технологічні, функціональні та експлуатаційні характеристики МОТР. Другу групу становлять речовини, які зумовлюють покращення ефективності технологічної дії мастильно-охолоджувальної рідини. До них належать водорозчинні полімери, вміст яких в МОТР повинен бути таким, щоб забезпечити мінімально можливу в'язкість, густину та поверхневий натяг, тобто добру проникливу здатність мастильно-охолоджувальної рідини, і до того ж підвищити ефективність дії МОТР.

На рис. 1 показані залежності поверхневого натягу водних розчинів ПВП та ПАА від їхньої концентрації за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$.

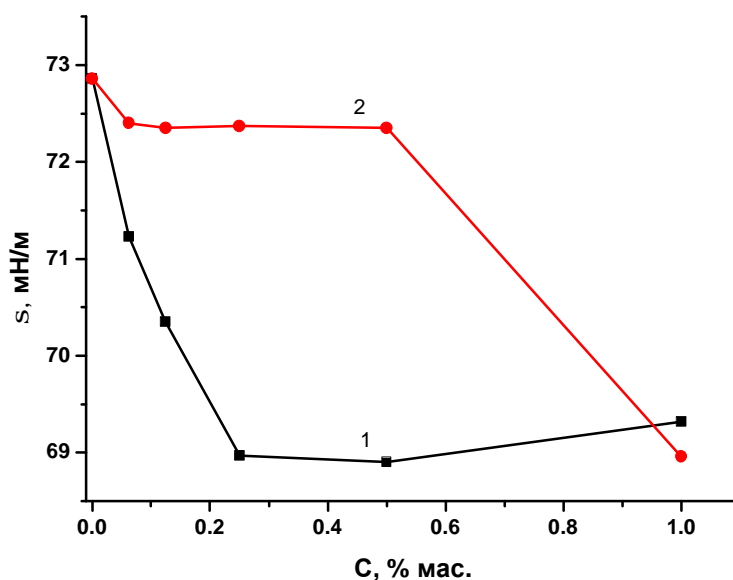


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$ водних розчинів полімерів від їх концентрацій: 1 – водний розчин ПВП; 2 – водний розчин ПАА

Поверхневий натяг – це важлива термодинамічна характеристика міжфазної поверхні, яка має подвійний фізичний зміст. З термодинамічної точки зору поверхневий натяг дорівнює енергії, яка витрачається на створення одиниці площі поверхні за умови сталості температури. За силовим визначенням – це сила, яка діє паралельно до поверхні і припадає на одиницю довжини контуру, що обмежує цю поверхню. Поверхневий натяг характеризує здатність речовин змочувати поверхню. Із

зменшенням поверхневого натягу рідини її здатність до змочування зростає. На основі проведених досліджень можна стверджувати, що зростання концентрації ПВП у водному розчині до 0,25 % мас. викликає стрімке зменшення поверхневого натягу розчину на 5,3 %. Подальше зростання вмісту ПВП у розчині до 1 % мас. приводить до незначного поступового приросту поверхневого натягу. Різде зменшення поверхневого натягу водних розчинів ПАА спостерігається за концентрацій, вищих за 0,5 % мас. Можна стверджувати, що полімерною добавкою, яка найбільшою мірою знижує поверхневий натяг в області невисоких концентрацій та покращує проникливі властивості МОТР, є ПВП.

У таблиці наведені результати визначення динамічної, відносної, питомої та приведеної в'язкості водних розчинів полімерів, взятих за різних концентрацій за температури 25 °С. Динамічну в'язкість розчинника (води) приймали такою, що дорівнювала 0,8937 сПз за температури 25 °С.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що із зростанням концентрації ПВП у розчині від 0,0625 до 1,0 % мас. спостерігається поступове збільшення на 3,9 % в'язкості розчину, яке добре описується показниковою функцією (рис. 2). Зростання вмісту ПАА у розчині призводить до різкого збільшення в'язкості розчину, особливо за концентрацій, вищих за 0,25 % мас. (≈в 5 раз). Аналізуючи наведені в таблиці дані, можна зробити висновок, що у робочих розчинах МОТР концентрація ПВП може змінюватись у широких межах робочих концентрацій, тоді як вміст ПАА не повинен перевищувати 0,25 % мас. Значна різниця у динамічній в'язкості розчинів ПАА та ПВП добре узгоджується з істотною відмінністю у молекулярних масах цих полімерів.

Залежність в'язкості водних розчинів полімерів від їх природи та концентрацій за температури 25 °С

В'язкість	Вміст полімера, % мас.				
	0,0625	0,125	0,25	0,5	1,0
	Розчин ПВП				
Динамічна в'язкість, сПз	0,9991	1,0089	1,0184	1,0279	1,0376
Відносна в'язкість	1.1179	1.1289	1.1395	1.1502	1.1610
Питома в'язкість	0.1179	0.1289	0.1395	0.1502	0.1610
Приведена в'язкість	1.8924	1.0335	0.5587	0.2999	0.1600
	Розчин ПАА				
Динамічна в'язкість, сПз	1,7410	2,3478	3,3645	6,3311	16,5080
Відносна в'язкість	1.9481	2.6271	3.7647	7.0841	18.4715
Питома в'язкість	0.9481	1.6271	2.7647	6.0841	17.4715
Приведена в'язкість	15.2131	13.0458	11.0698	12.1500	17.3576

Результати досліджень концентраційної залежності водних розчинів полімерів дають можливість оцінити значення їх молекулярної маси. Молекулярну масу поліакриламід у визначали за рівнянням Марка–Куна–Хаувінка, яке для водних розчинів ПАА має такий вигляд [8]:

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,66} \quad \bar{M}_z = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\frac{8,4916}{6,31 \cdot 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{0,80}} = 2577509; \quad (1)$$

$$[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_z^{0,80} \quad \bar{M}_n = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\frac{8,4916}{6,8 \cdot 10^{-4}} \right)^{\frac{1}{0,66}} = 1609863, \quad (2)$$

де \bar{M}_n , \bar{M}_z – середньочислова та середня молекулярна маса ПАА за температури 25 °С; $[\eta]$ – характеристична в'язкість водного розчину ПАА.

Значення характеристичної в'язкості розчину поліакриламід $[\eta] = 8,4916$ знаходили на основі концентраційної залежності приведеної в'язкості водних розчинів ПАА (таблиця). Величини \bar{M}_n та \bar{M}_z для поліакриламід є дещо вищими порівняно із значенням, вказаним у ТУ.

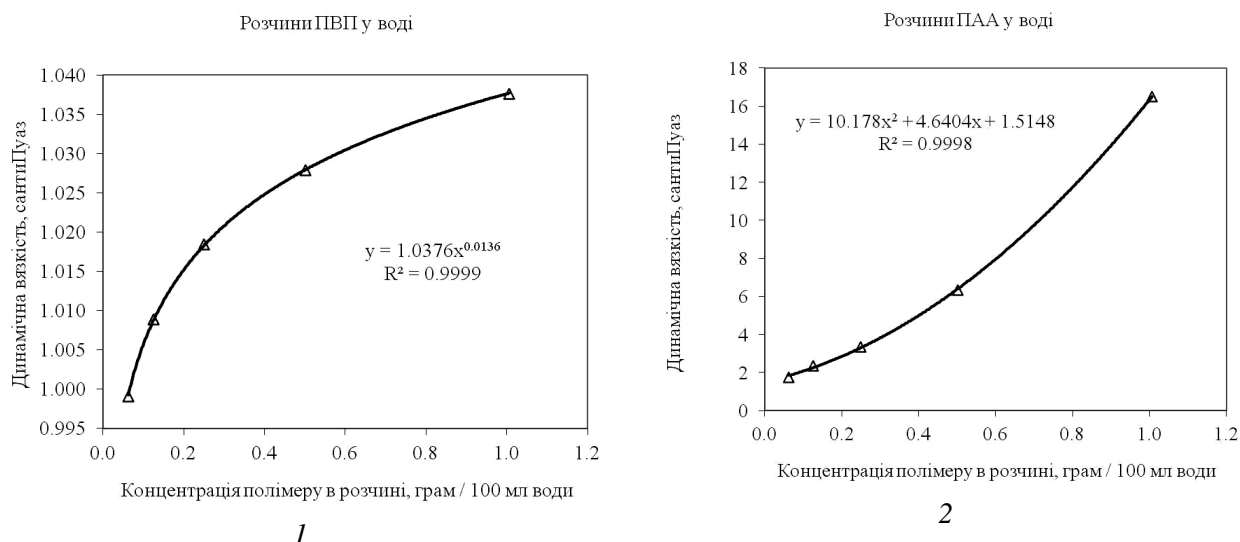
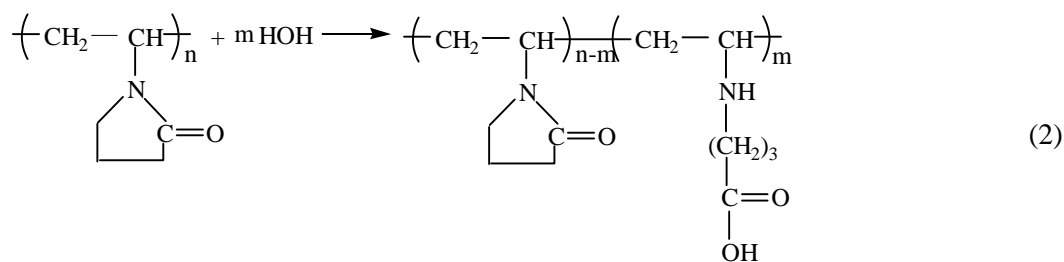
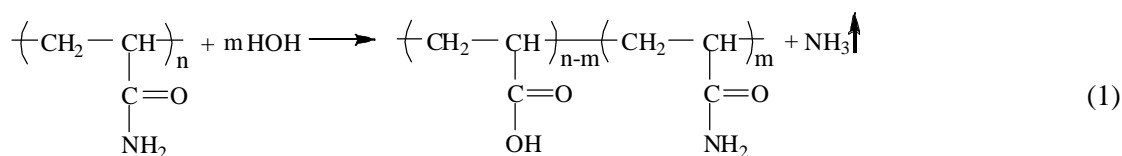


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості за температури 25 °С водних розчинів полімерів від їх концентрацій: 1 – водний розчин ПВП; 2 – водний розчин ПАА

Важливою характеристикою мастильно-охолоджувальних технологічних рідин є їхня корозійна активність як за відношенням до оброблюваного матеріалу, так і за відношенням до металу, з якого виготовлені металооброблювальні верстати. Корозійна активність МОТР може бути оцінена за величиною рН-середовища рідини. Тому у роботі були проведені дослідження залежності рН-водних розчинів ПВП та ПАА від концентрацій полімера, результати яких показані на рис. 3. На основі даних цього рисунка можна зробити висновок, що характер залежності рН-середовища від концентрації полімерів у розчині є схожим. За невеликої концентрації полімеру у водному розчині (0,1 – 0,25 % мас.) рН-середовища стрімко зменшується від 6,5 до 5,9 для ПАА та від 6,5 до 4,1 – для ПВП. Подальше зростання концентрації розчинів приводить до незначного зменшення кислотності середовища. Таку залежність рН-розчинів від їх концентрації можна пояснити процесом часткового гідролізу по зв'язку - C(O) - NR₁R₂ з утворенням карбоксильних груп за схемою 1 та 2 для ПАА та ПВП, відповідно [9]. Під час нагрівання розчинів ПАА спостерігається незначне виділення аміаку (характерний запах). Більше зростання кислотності середовища для розчинів ПВП порівняно з ПАА можна пояснити структурою утвореного фрагмента амінокарбонової кислоти, в якому неподілена пара електронів атома азоту, що зумовлює основні властивості, екранується полімерним ланцюгом, внаслідок чого основність аміногрупи є низькою. Карбоксильна група у прогідролізованому фрагменті ПВП знаходиться на більшій відстані (три метиленові групи і аміногрупа) від полімерного ланцюга, ніж карбоксильна група прогідролізованого ПАА, де вона безпосередньо сполучена з полімерною ланкою.



Підвищення концентрації іонів водню у водних розчинах ПАА та ПВП після їх часткового гідролізу зумовлене електролітичною дисоціацією карбоксильних груп, яку орієнтовно можна охарактеризувати певною константою рівноваги. Оскільки для промислових МОТР рекомендується значення рН у межах від 7 до 10, то концентрація полімерів (рис. 3) не повинна перевищувати 0.1 % мас.

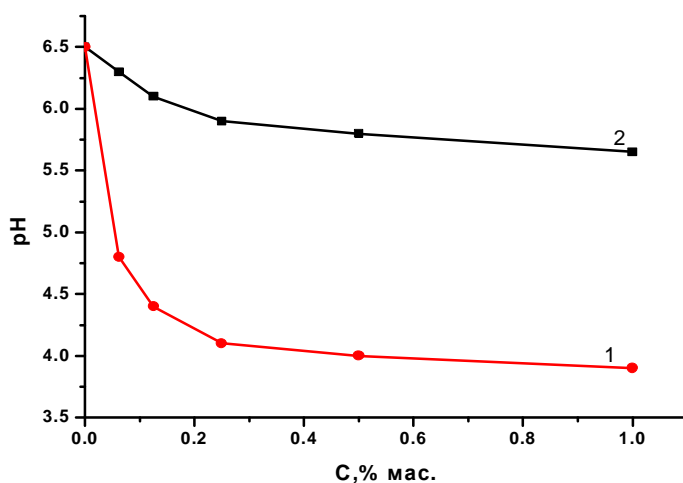


Рис. 3. Залежність рН-водних розчинів полімерів від їх концентрацій:
1 – водний розчин ПВП; 2 – водний розчин ПАА

У літературі [10] кислотні-основні властивості амідів пояснюються взаємним впливом через $P-P$ – спряження карбонільної $C=O$ та NR_1R_2 -груп амідів кислот, яке приводить до зміщення неподіленої пари електронів азоту до карбонільної групи, що зумовлює зменшення основних властивостей аміногрупи. Амідний зв'язок є доволі стійким і гідроліз амідів фактично не відбувається у відсутності каталізаторів (кислот або основ, чи в нейтральному середовищі іонних комплексів). Тому отримані експериментальні дані, які вказують на частковий гідроліз ППА та ПВП у водному середовищі, є важливими для прогнозування складу МОТР. Згідно з даними, показаними на рис. 4, здатність полімеру брати участь у гідролізі підтверджується доброю кореляцією ($R^2=0,944$) між питомою електропровідністю розчину ПВП та концентрацією іонів водню, яка була розрахована на основі значень рН-розчинів.

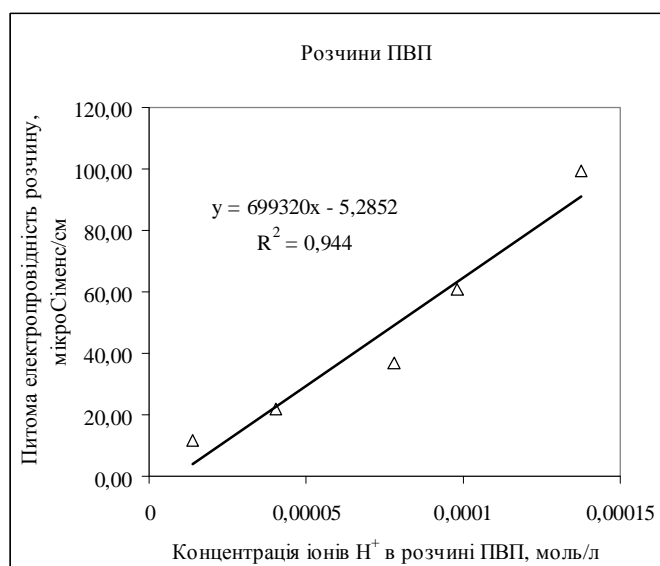


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності водних розчинів ПВП (0,0625–1 % мас.) від концентрації іонів водню, розрахованої на основі величини рН

Висновки. На основі дослідження концентраційних залежностей динамічної в'язкості та поверхневого натягу водних розчинів ПВП та ПАА показано, що кращою полімерною складовою МОТР є полівінілпіролідон. Під час застосування ПВП можливим є істотне підвищення корозійної активності МОТР. Знизити кислотність мастильно-охолоджувальних рідин можна введенням іншої полімерної складової, наприклад, ПАА або інгібіторів корозії.

1. Малиновский Г.Т., Лебедев Е.В., Маскаев А.К., Ступин А.А. Классификация смазочно-охлаждающих технологических средств для обработки металлов резанием// Химия и технология топлив и масел. – 1981. – №9. – С.20 – 22. 2. Сошко А.И. Физико-химическая механика обработки твердых тел в полимерсодержащих смазочно-охлаждающих жидкостях // В кн: Свойства конструкционных материалов при воздействии рабочих сред. – К.: Наук. думка, 1980. – С.332 – 338. 3. Вейлер С.Я., Корбут В.М., Бартенев Г.М. О методах исследования проникающей способности СОЖ при резании металлов// Физика и химия обработки металлов. – 1980. – №5. – С.119 – 123. 4. Шаповал Й.М., Кочубей В.В., Суберляк О.В. Термічна стійкість та технологічні властивості полімервмісних мастильно-охолоджувальних рідин // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2013. – №761. – С.58 – 64. 5. Полиакриламид / под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с. 6. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. – К: Техника, 1969. – 188 с. 7. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / под ред. А.Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с. 8. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 145 с. 9. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: підруч. для вищ. навч. закл. – 3-тє вид. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864 с. 10. Полимерные материалы: учеб. пособ. для студ. хим.-технол. вузов / Г.П. Григорьев, Г.Я. Ляндзберг, А.Г. Сирота. – М.: Высш. шк., 1966. – 260 с.