

Й. М. Шаповал¹, І. П. Полюжин², М. П. Коцан¹, Л. І. Полюжин²
 Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра хімічної технології переробки пластмас
²кафедра аналітичної хімії

ОБГРУНТУВАННЯ СКЛАДУ ВОДНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ РІДИН НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ

© Шаповал Й. М., Полюжин І. П., Коцан М. П., Полюжин Л. І., 2015

Визначено критичну концентрацію міцелоутворення для водних розчинів поліакриламід (ПАА) та промислового продукту Сульфороканол L270/1A (70 % мас. лауретсульфату натрію) як поверхнево-активної речовини (ПАР) методами кондуктометрії та за концентраційними залежностями поверхневого натягу. Досліджено змочувальну здатність водних розчинів ПАА та ПАР за результатами вимірювання крайового кута змочування на поверхнях алюмінію, сталі, латуні й нержавійної сталі. Обгрунтовано склад технологічних мастильно-охолоджувальних рідин на основі ПАА з використанням величини енергій адгезії та змочувальної здатності, які було розраховано за експериментальними результатами. Поверхнева активність розчину ПАА приблизно в 76 разів є меншою, ніж поверхнева активність розчину ПАР. Змочувальна здатність (% мас.-1) розчинів ПАР є найкращою для оксидної плівки алюмінію (97,6) та найменшою для поверхні латуні (84,3).

Ключові слова: мастильно-охолоджувальні рідини, поліакриламід, лауретсульфат натрію, поверхневий натяг, електропровідність, крайовий кут змочування, робота адгезії, метал.

For water solutions of polyacrylamid (PAA) and for industrial product Sulforokanol L270/1A (70 % sodium laureth sulfate) as surface active compound (SAC) the critical concentration for micel formation was studied by electrical conductivity method and by the concentration dependencies for surface tension. For water solutions of PAA and for SAC the wetting ability was studied using results of contact angle measurements for a liquid droplet on a solid surface of aluminium, steel, brass and stainless steel. For composition of PAA containing metalworking fluids the substantiation has been made using values of adhesion work and wetting ability which were calculated on the basis of experimental data. Surface activity is less for PAA solution about 76 times than the surface activity of SAC solutions. Wetting ability (% mas.-1) for SAC solutions is best for aluminum oxide film (97,6) and the lowest for brass surface (84,3).

Key words: metalworking fluids, polyacrylamid, sodium laureth sulfate, surface tension, electrical conductivity, contact angle, adhesion work, metal.

Постановка проблеми. Використання полімерів у різних технологічних процесах обробки твердих тіл, зокрема як активних компонентів мастильно-охолоджувальних технологічних рідин (МОТР) для різання зумовлено здатністю полімерів активізувати процес поверхневого деформування і диспергування твердих тіл [1, 2].

Відомо [3], що до головних переваг МОТР на водній основі належать їх висока охолоджувальна ефективність та екологічність, а до недоліків – відносно низька змачувальна здатність, висока корозійність та недостатня ефективність в деяких специфічних умовах різання.

МОТР на водній основі поділяють на чотири основні групи: 1) емульсії; 2) напівсинтетичні; 3) синтетичні; 4) розчини електролітів [4]. Синтетичні МОТР є сумішами водорозчинних полімерів, поверхнево-активних речовин (ПАР), присадок (додатків) та води. Концентрація полімерів у цих МОТР у межах 1–10 % мас. Оскільки синтетичні МОТР на водній основі не містять олів, вони мають низьку змащувальну здатність, яку підвищують додаванням ПАР, які знижують поверхневий натяг водного розчину і отже, збільшують його змочувальну здатність. Крім того, для покращення змащувальної здатності цих синтетичних МОТР на водній основі використовують певні антизношувальні та антизадирні присадки. Водне середовище разом з високою охолоджувальною здатністю має підвищену корозійність, для зниження якої застосовують різні антикорозійні присадки. Серед найважливіших параметрів, які визначають ефективність проникнення МОТР в простір між інструментом та оброблюваною поверхнею, такі: 1) метод подачі МОТР в робочу зону (вільний потік, змащування під тиском, розпилювання); 2) вязкість МОТР; 3) поверхневі властивості; 4) хімічна природа компонентів МОТР.

Полімервмісні середовища можуть створюватися на основі розчинів і дисперсій високомолекулярних сполук. Ефективність дії полімервмісних МОТР при різанні залежить від специфічних фізико-хімічних процесів в зоні різання, що проходять у результаті деструкції макромолекул полімеру з утворенням різноманітних активних продуктів, які взаємодіють з оброблюваною поверхнею і матеріалом інструменту [5, 6]. Активуюча дія полімервмісних середовищ визначається хімічною природою, молекулярною масою і концентрацією полімеру в середовищі. Встановлено, що ефективність дії полімервмісних МОТР істотно залежить від режимів обробки.

Традиційні МОТР [7] – це водні емульсії вуглеводневих олів або полімерів. Емульсійні МОТР мають недоліки, зокрема руйнування емульсії в реальних умовах високих температур процесів обробки металів. На сучасному етапі розвитку промислового виробництва важливою проблемою є створення водних МОТР, які б були близькими до істинних розчинів. Одним з шляхів вирішення цього завдання є створення полімервмісних МОТР з використанням водорозчинних полімерів зокрема поліакриламід (ПАА), полівінілпіролідону та їх похідних з різними функціональними групами, які при деструкції полімерної складової могли хоча б частково забезпечувати виконання функцій пакета присадок для забезпечення певних експлуатаційних властивостей, зокрема змащувальних, антизношувальних та протизадирних. Отже, актуальним є створення водних МОТР у формі практично істинних розчинів з використанням водорозчинних полімерів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Мазильно-охолоджуючі технологічні рідини (МОТР) на водній основі є важливою складовою в асортименті продуктів для механічної обробки металів. Сучасні синтетичні МОТР на водній основі використовуються для операцій шліфування та важких режимів обробки. Зокрема за рекламними матеріалами [8] в мережі Інтернет фірма Houghton Deutschland GmbH, не розкриваючи назву полімеру, пропонує синтетичні МОТР (концентрація полімеру 5–10 % мас.) з високими мазильними властивостями для тяжких операцій обробки: Nosut 764 – для зубонарізання та протяжки, Nosut 768 – для операцій з тиском подачі МОТР, що перевищує 70 Бар, а також для високошвидкісного шліфування лопаток турбін. У роботі [9] розглянуто застосування водорозчинних біополімерів як можливої альтернативи для МОТР на основі мінеральних олів, а також досліджено технологічність полімерних МОТР порівняно з традиційними на основі мінеральних олів для процесів шліфування. В сучасних роботах значну увагу під час розроблення МОТР приділяють проблемі їх екологічності. Зокрема в роботі [10] проаналізовано переваги для довкілля при використанні водних полімервмісних МОТР, які розглядаються як оптимальні технологічні рідини для процесів різання. В роботі [11] розглянуто можливість вирішення екологічних проблем МОТР шляхом використання рослинних олів.

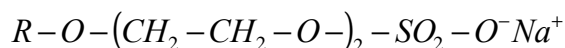
Сьогодні наголос у виробництві мазильних матеріалів змістився від здатності до біологічно розкладання до можливості відновлення протягом певного періоду часу [12, 13]. Вимоги до екологічно адаптованого мастила є такими: 1) здатність до біологічного розкладання; 2) нетоксич-

ність; 3) відновлюваність; 4) відсутність біоакмулювання та біоконцентрування; 5) оцінка життєвого циклу; 6) енергозбереження. Серед водорозчинних полімерів [14], для яких можна отримати істинні розчини у воді, широке застосування в різних галузях техніки має поліакриламід (ПАА) [15], що також використовується для отримання МОТР. В роботі [16] показано можливість створення МОТР на основі таких водорозчинних полімерів, як полівінілпіролідон (ПВП) та поліакриламід (ПАА). Використовуючи концентраційні залежності динамічної в'язкості та поверхневого натягу водних розчинів ПВП та ПАА показано, що кращою полімерною складовою МОТР є ПВП, однак при цьому підвищується корозійна активність МОТР, яку можна знизити введенням іншої полімерної складової, наприклад, ПАА або інгібіторів корозії. Запропоновано [17] полімервмісні технологічні рідини, які містять поліетиленгліколь марки ПЕГ-400, для змащування поверхні металевих форм під час виробництва бетонних і залізобетонних виробів. Сучасні дослідження полімервмісних МОТР проводяться також в напрямку формування стану поверхні під час механічної обробки металів [18].

Мета роботи. На основі дослідження поверхневого натягу, змочувальної здатності та величин роботи адгезії водних розчинів полімеру та ПАР на поверхнях металів провести обґрунтування складу технологічних мастильно-охолоджувальних рідин, які містять поліакриламід (ПАА) та лауретсульфат натрію.

Експериментальна частина. Об'єкти досліджень та обладнання. Об'єктом дослідження були водні розчини ПАА та ПАР як компоненти полімервмісних МОТР. В роботі використовували поліакриламід молекулярної маси $3 \cdot 10^5$ (ТУ 6 – 01 – 1049 – 92). Це желеподібна речовина, малотоксична, негорюча і добре розчинна у воді. У роботі [16] для оцінки молекулярної маси ПАА було використано залежності характеристичної в'язкості $[h]$ за формулою Марка-Куна-Хувінка та визначено середньочислову $\bar{M}_n = 1609863$ та середньомасову $\bar{M}_z = 2577509$ молекулярні маси ПАА.

Як аніоноактивну ПАР використовували промисловий продукт Сульфороканол L270/1A (виробник – PCC EXOL SA, Польща, <http://www.pcc-exol.eu>, далі по тексту ПАР). У табл. 1 згідно з [19] наведено деякі характеристики цього продукту, який містить як активну речовину близько 70 % мас. лауретсульфат натрію (*Sodium laureth sulfate, Sodium lauryl ether sulfate*), тобто натрієву сіль сульфатованого оксигетильованого (2) спирту $C_{12}-C_{16}$. Для продукту Сульфороканол L270/1A радикал спирту $R = C_{12}H_{25}K C_{16}H_{33}$, а $n=2$ і загальна хімічна брутто формула лауретсульфату натрію буде:



Таблиця 1

Характеристики промислової аніоноактивної ПАР марки Сульфороканол L270/1A згідно [19]

№	Показник	Значення
1	Зовнішній вигляд при 20 °С	рідка паста
2	Густина при 20 °С	приблизно 1,1 г/мл
3	Концентрація активної речовини	68 – 72 %
4	Вміст води	32– 28 %
5	Несульфоновані речовини	не більше 3 %
6	Сульфат натрію	не більше 1 %
7	Молекулярна маса лауретсульфату натрію	384 г/моль
8	pH водного розчину з концентрацією активної речовини 5 %	7 - 10
9	Поверхневий натяг при 25 °С	38 мН/м
10	Розчинність у воді	добра до 30 %
11	Концентраційний діапазон утворення гелю	30-60 %

Концентрації початкових водних розчинів становили 5 % мас. для ПАА та 1,04 % мас. для продукту Сульфороканол L270/1A у розрахунку на середній вміст активної речовини 70 %. Концентрація початкового розчину ПАР за лауретсульфатом натрію становила 0,728 % мас. Використовуючи початкові розчини, готували розчини з меншими концентраціям методом послідовного розбавлення, тобто до розчину з більшою концентрацією додавали відповідний об'єм води. Суміші водних розчинів ПАА та лауретсульфату натрію готували, змішуючи 1:1 за об'ємом розчини з відповідними концентраціями і отримали такі концентрації сумішей за ПАА: 0,0625 %, 0,125 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 % та 2,5 % та за продуктом Сульфороканол L270/1A: 0,013 %, 0,026 %, 0,052 %, 0,104 %, 0,208 %, 0,520 %.

У дослідженнях використовували металеві зразки алюмінію, сталі Ст10, латуні Л63 й нержавійної сталі Х18Н10Т, на поверхню яких наносили краплі досліджуваних водних розчинів ПАА і ПАР. Розмір зразків 7x7x10 мм, а клас чистоти поверхні відповідає сьомому класу. Поверхню металевих зразків знежирювали гексаном та ізопропіловим спиртом.

Питому електропровідність (мкСм/см) розчинів вимірювали за допомогою кондуктометра в складі багатофункціонального приладу марки РНТ-028 (фірма *Kelilong* (Китай) www.kelilong.com), що був обладнаний платиновим чутливим елементом з автоматичною термокомпенсацією від 0 до 50 °С. Діапазон вимірювання питомої електропровідності – від 0 до 39 980 мкСм/см. Похибка вимірювання: електропровідності ± 2 % від повної шкали. Кондуктометр калібрували за стандартними розчинами хлориду калію з відомою питомою електропровідністю.

Величину поверхневого натягу розчинів компонентів МОТР у воді оцінювали за класичним методом відриву кільця (методом Дю-Нуї) [20, с. 15], коли вимірюють максимальне зусилля, яке є необхідним для відриву платинового кільця з відомими геометричними параметрами від поверхні рідини.

Крайовий кут змочування вимірювали за допомогою веб-камери і програми “Фотокрапля” за методикою [20, с. 20; 21], яка ґрунтується на визначенні форми сферичного сегмента краплі об'ємом кілька мм³, що знаходиться на поверхні досліджуваного матеріалу. Вказували поверхню дотику краплі до металу на цифровій фотографії точками, які потім апроксимували сферичною поверхнею і визначали кут змочування.

Результати експериментів та їх обговорення. Важливою характеристикою ПАР є величина критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) [22], яка визначається за концентраційними залежностями фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР, зокрема поверхневого натягу або електропровідності ([20], с. 131), де спостерігаються зломи при переході від молекулярного розчину до міцелярного.

Графічним методом (рис. 1) за залежністю еквівалентної електропровідності водних розчинів ПАР від концентрації лауретсульфату натрію визначено ККМ, яка становить 0,052 % мас. ПАР, або за лауретсульфатом натрію $KKM = 9,52 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$, що добре узгоджується з відомим інтервалом для ПАР – $10^{-5} - 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ [22].

Проведено розрахунки еквівалентної електропровідності досліджуваного водного розчину ПАА з середньою молекулярною масою $2,58 \cdot 10^6$ г/моль і на рис. 2 наведено залежність еквівалентної електропровідності водних розчинів ПАА від молярної концентрації, де на відміну від аналогічної залежності для розчину ПАР (рис. 1) відсутня початкова майже горизонтальна ділянка, за якою для розчинів мила визначалася величина ККМ. Тому величину ККМ для водних розчинів полімеру ПАА не визначено. Для сумішей розчинів ПАР та ПАА залежність питомої електропровідності від концентрації є майже такою, як і для розчинів ПАА, тобто питома електропровідність монотонно зростає з підвищенням концентрації розчину і прямує до якоїсь граничної величини насичення для електропровідності.

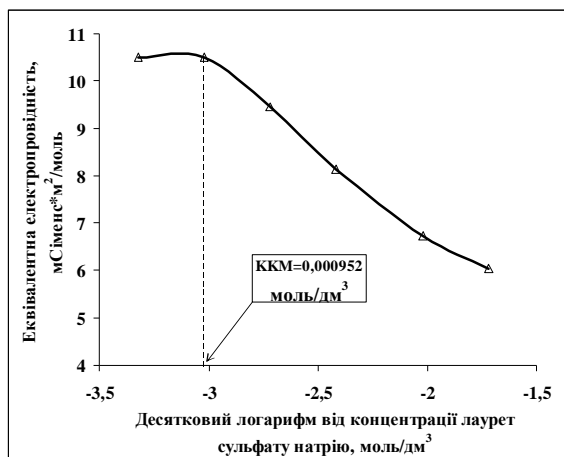


Рис. 1. Еквівалентна електропровідність водних розчинів ПАР залежно від концентрації лауретсульфату натрію

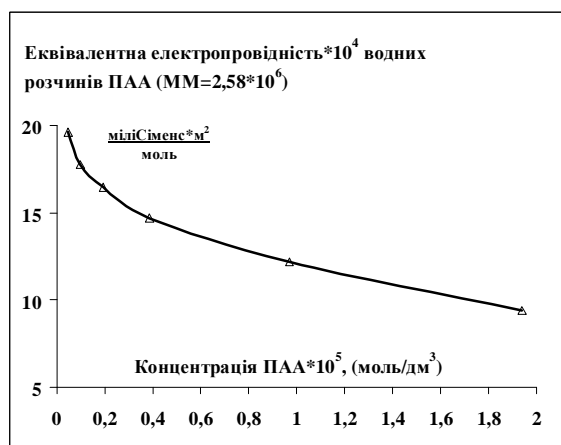


Рис. 2. Еквівалентна електропровідність водних розчинів ПАА залежно від молярної концентрації ПАА

Величину ККМ можна також визначати за зміною поверхневого натягу розчину ПАР при підвищенні його концентрації. Зі збільшенням вмісту ПАР поверхневий натяг розчину завжди падає, досягаючи в точці, що відповідає ККМ, зазвичай граничного постійного значення. На рис.3 зображено залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів мила та ПАА. На ізотермі поверхневого натягу видно типові три основні ділянки: 1) майже прямолінійна ділянка зменшення поверхневого натягу, яка особливо виразно проявляється для розчину ПАР (від 72,2 для води до 30,8 мН/м для 0,026 % розчину ПАР, тобто в 2,34 разу) і значно слабше проявляється для розчину ПАА (від 72,2 для води до 67,0 мН/м для 0,250 % розчину ПАА, тобто в 1,08 разу – практично майже не змінюється); 2) криволінійна ділянка з мінімумом для обох розчинів при концентрації 0,250 % мас для ПАА та 0,052 % мас. для ПАР і 3) майже горизонтальна ділянка з невеликим зростанням в області концентрацій вищих ККМ, яка чітко виражена після концентрації 1,0 % для розчину ПАА та після 0,52 % для розчину ПАР.

На основі отриманої експериментальної ізотерми поверхневого натягу величину ККМ для розчину ПАР можна вважати рівною 0,026 % мас., або в одиницях молярної концентрації лауретсульфату натрію: $ККМ = 4,76 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, що добре узгоджується з типовим діапазоном ККМ, який становить 10^{-5} - 10^{-3} моль/л та результатами визначення ККМ за еквівалентною електропровідністю. Величина ККМ для розчину ПАА становить 0,250 % мас., як мінімум отриманої експериментальної ізотерми поверхневого натягу.

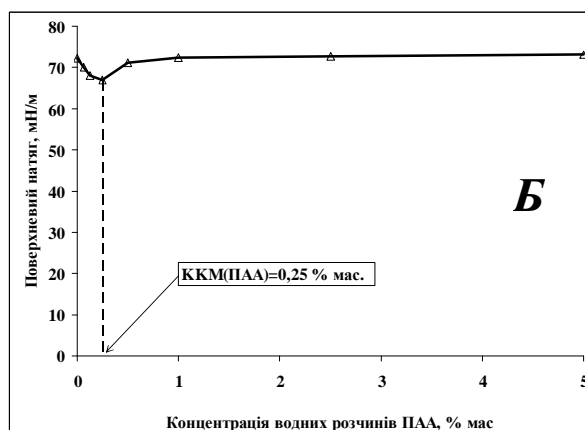
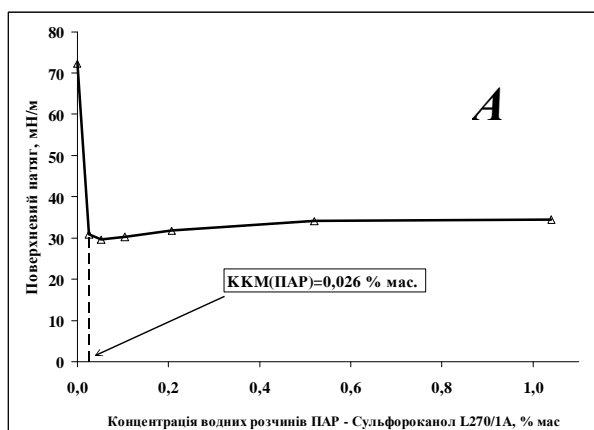


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів ПАР (рис. А) та ПАА (рис. Б) при 20 °С

Змочування рідиною поверхонь деталі та інструменту значно впливає на мастильну (змазувальну), мийну, охолоджувальну, диспергувальну дію МОТР. Якщо рідина погано змочує охолоджувану поверхню, то можливий тільки плівковий режим кипіння. У цьому випадку біля поверхні твердого тіла утворюється парова плівка, яка різко погіршує тепловіддачу. Найвищими є вимоги до змочувальної і проникаючої здатності МОТР під час обробки металів з високою точністю: при розгортці – щоб уникнути наростів та наліпів на ріжучих кромках інструменту, при суперфінішуванні і хонінгуванні – щоб не відбувалося забивання пор брусків шламом і діл зменшення знімання матеріалу.

У роботі [23] досліджено вплив змочувальних властивостей шести МОТР різного складу на технологічні показники процесу суперфінішування деталей підшипників. Показано [23], що існує залежність між роботою адгезії, коефіцієнтом розтікання, які характеризують змочування, і такими технологічними параметрами, як продуктивність обробки, тобто кількість знятого металу за одиницю часу, та зношенням інструменту, зокрема зменшенням ріжучої здатності абразивних брусків. Поверхневий натяг досліджених МОТР знаходиться в межах 27–40 мН/м і при цьому МОТР з найменшим поверхневим натягом (27 мН/м) мала найменший крайовий кут змочування 4° і, як наслідок найменшу роботу сил адгезії – 54 мДж/м² та найменш від’ємний коефіцієнт розтікання – мінус 0,07 мДж/м².

Відомо [24], що ступінь змочування рідиною поверхні твердого тіла оцінюють за поверхневим натягом рідини $\sigma_{т.р.}$ (на межі розділу фаз тверде тіло – рідина) і за крайовим кутом змочування φ . Достатнім є змочування при низьких значеннях поверхневого натягу і невеликих крайових кутах змочування. Якщо крайовий кут понад 90° , то вважають, що рідина не змочує поверхню твердого тіла; її краплі не проникатимуть до капілярів і тріщин. Роботу сил адгезії (A_a) та змочувальну здатність (W) визначали за відомими залежностями [24]. Змочування рідиною поверхні залежить від матеріалу твердого тіла, мікрогеометрії поверхні, хімічного складу і будови рідини. Гладкі поверхні краще змочуються, ніж поверхні, що мають великі мікронерівності і тріщини. Що сильнішою є взаємодія контактуючих фаз, то більшою є робота адгезії.

Поверхнево-активні речовини, що входять до складу МОТР, зменшують поверхневий натяг рідини і покращують змочування деталі та інструменту. Наприклад, похідні насичених вуглеводнів (жирні спирти і кислоти) і ароматичних сполук можуть знизити поверхневий натяг води на межі з повітрям до 26 мН/м. У монографії [24] вказано, що для оптимального керування змочуванням потрібні кількісні характеристики, що дають змогу оцінювати вплив ПАР на крайові кути і порівнювати дію різних ПАР за змочувальною здатністю. Змочувальна здатність є пропорційною до поверхневої активності ПАР, яка виражається від’ємним відношенням зміни поверхневого натягу до різниці концентрацій ПАР dC , що відповідає цій зміні. Якщо ПАР утворює у водному розчині міцели, то це є справедливим в області концентрацій, які є нижчими за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ). Отже, відносно гідрофільних твердих тіл (наприклад, оксидна плівка на поверхні металу) змочувальна здатність ПАР є пропорційною до поверхневої активності ПАР на межі розділу фаз “вода – повітря”. Змочувальна здатність повинна збільшуватися із збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга. За даними, що наведені в монографії [24] на с. 175, така закономірність спостерігалася, наприклад, при змочуванні металів, покритих природною оксидною плівкою, зокрема поверхні алюмінію, водними розчинами спиртів.

У підручнику [22] наголошується, що визначити справжнє значення крайового кута часто важко з таких причин: 1) на крайовий кут можуть впливати сліди речовин, що забруднюють поверхню, і різка зміна змочування відбувається вже при утворенні на поверхні мономолекулярного шару забруднювальної речовини; 2) багато речовин, наприклад, метали, добре окиснюються і на їх поверхні утворюється найтонша плівка оксидів, яку важко виявити і яка може суттєво впливати на змочування; 3) повітря, яке є адсорбованим поверхнями, уповільнює процес розтікання рідини по твердому тілу, і отже, для витіснення повітря з поверхні і встановлення рівноважного крайового кута потрібен певний час (гістерезис змочування); 4) на змочування

твердого тіла впливає шорсткість поверхні, причому що більша шорсткість, то різкіше проявляються властивості поверхні, які зумовлюють притягання або відштовхування води. Оскільки на результати вимірювання крайового кута змочування суттєво впливають багато експериментальних факторів, було проведено попереднє оцінювання експериментальних даних порівнянням з даними, які можна було знайти в літературі. Отримані дані крайового кута змочування для металевих поверхонь дистильованою водою для порівняння наведено в табл. 2 разом з літературними даними [25], що були визначені методом малої краплі, яка посаджена на нитку. Найбільшою була різниця між експериментальними та літературними даними для нержавійної сталі X18H10T – 12°, а найменшою – для сталі Ст65Г – 5°.

На рис. 4 подано залежності крайових кутів змочування на поверхнях різних металів для водних розчинів ПАР, які є схожими на аналогічні залежності поверхневого натягу. Крайовий кут змочування для всіх поверхонь різко зменшується і у всіх випадках досягає мінімальної величини для концентрації ПАР 0,052 % мас. Закономірно найбільше зменшення кута змочування до 21–22° спостерігається для найбільш полярної поверхні оксиду алюмінію, а для всіх інших металевих поверхонь ця величина гранично досягає 32–35°. Після досягнення мінімуму для всіх випадків спостерігається незначне збільшення крайового кута змочування при концентрації ПАР у водному розчині 0,104 %. Слід зазначити, що для нержавійної сталі цей мінімум у залежності крайового кута змочування від концентрації мила є дуже слабо вираженим. Після незначного збільшення крайового кута спостерігається стабілізація його величини на певному рівні (майже горизонтальні ділянки).

Таблиця 2

Крайовий кут змочування для металевих поверхонь дистильованою водою

Крайовий кут змочування при 20 °С за методом краплі, яка посаджена на нитку [25]		Крайовий кут змочування при 20 °С за методом лежачої краплі	
Матеріал	Кут (градуси)	Матеріал	Кут (градуси)
Латунь Л80	53	Латунь Л63	62
Сталь Ст65Г	65	Сталь Ст10	70
Сталь X18H10T	69	Сталь X18H10T	57
Нікель	58	-	-
Молибден	55	-	-

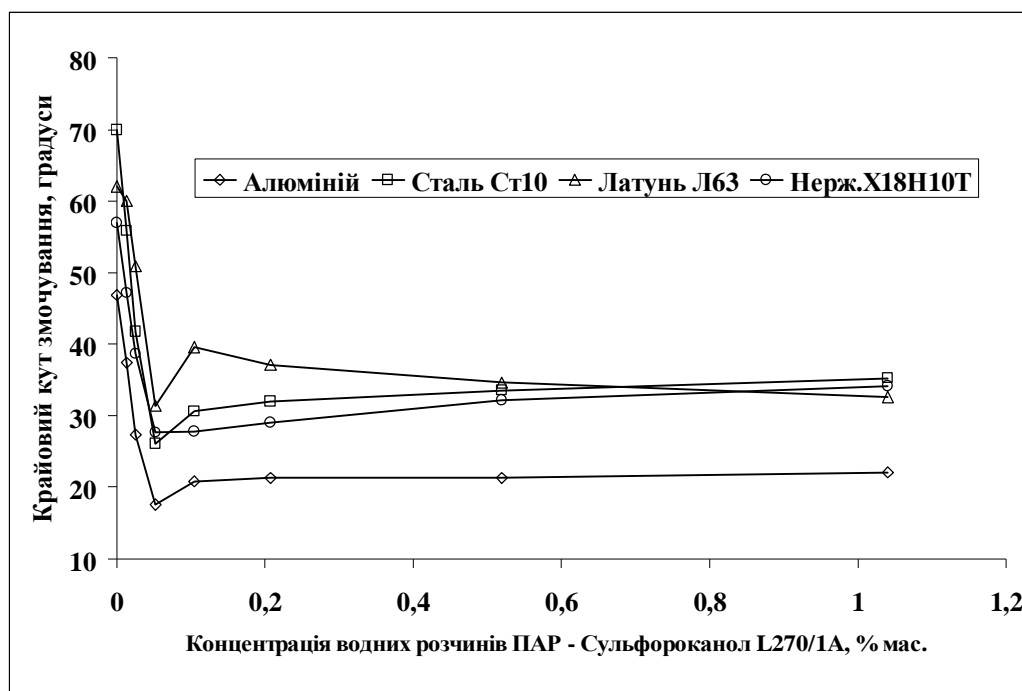


Рис. 4. Ізотерми змочування на поверхнях різних металів для розчинів ПАР

З рис. 5, де представлено залежності косинусів крайових кутів змочування від поверхневого натягу розчинів ПАР, видно, що для природно окисованої поверхні алюмінію та нержавійної сталі не спостерігається чіткого злomu на залежностях косинусів крайових кутів змочування від поверхневого натягу розчинів мила. Для сталі Ст10 та латуні Л63 видно різкий злом на цій залежності так, що на пряму вкладаються точки для води та розчинів мила з концентрацією 0,0625 % та 0,125 % мас., а інші точки з вищою концентрацією мила розташовуються поблизу майже вертикальних прямих. Концентрація ПАР 0,026 % мас., яка фактично відповідає моменту

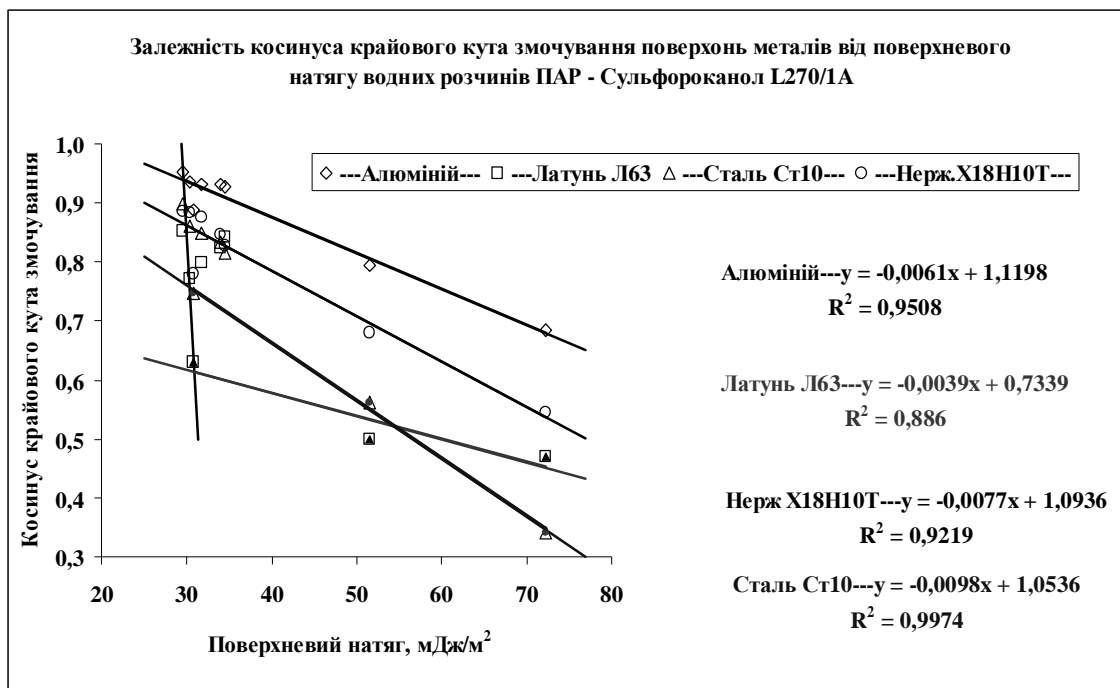


Рис. 5. Залежності косинусів крайових кутів змочування на поверхнях різних металів для водних розчинів ПАР від поверхневого натягу

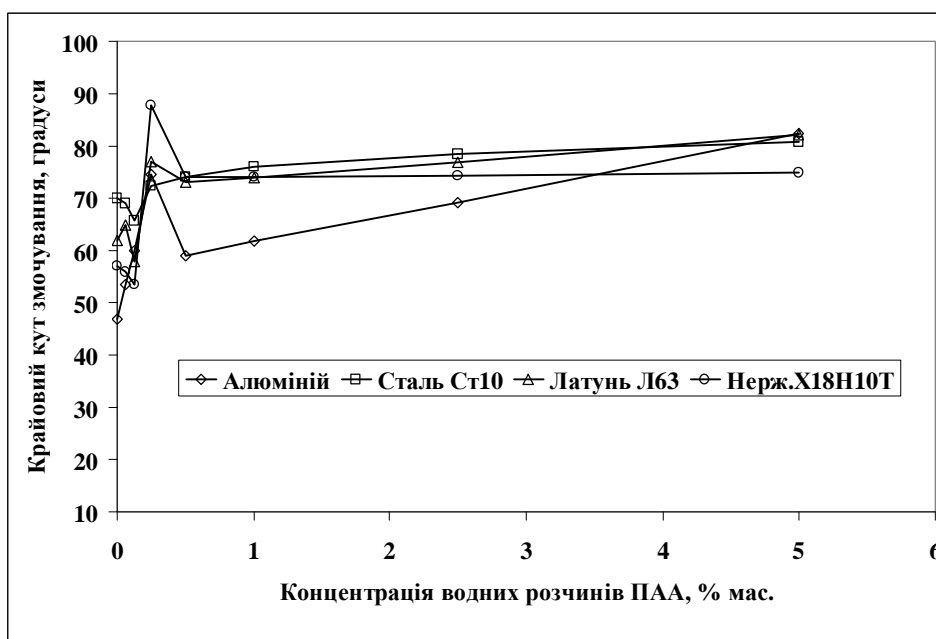


Рис. 6. Залежності крайових кутів змочування на поверхнях різних металів для водних розчинів ПАА

злому залежностей для сталі Ст10 та латуні Л63, добре узгоджується з величиною ККМ для водних розчинів мила, яку було отримано із залежностей поверхневого натягу від концентрації. Слід зауважити, що для поверхні латуні Л63 лінійна залежність при малих концентраціях характеризується низьким коефіцієнтом кореляції ($R^2 = 0,886$), а також має найменший кут нахилу ($tg(b) = -0,0039$). Для поверхонь алюмінію та нержавійної сталі отримано близькі кути нахилу – $tg(b) = -0,0061$ та $tg(b) = -0,0077$, відповідно. Сталь Ст10 ($tg(b) = -0,0124$) має майже утричі більший нахил, ніж пряма для латуні Л63.

На рис. 6 дано залежності крайових кутів змочування на поверхнях різних металів для водних розчинів ПАА, які на початковій ділянці концентрацій ПАА суттєво відрізняються від залежності поверхневого натягу (рис. 3, Б). Крайовий кут змочування розчинами ПАА для всіх поверхонь, за винятком алюмінію (Al_2O_3), спочатку дещо зменшується, досягаючи мінімуму при концентрації 0,125 % мас., а потім спостерігається різке зростання з досягненням максимуму при 0,25 % мас., що на ізотермах поверхневого натягу розчинів ПАА відповідає неглибокому мінімуму. Для поверхні алюмінію (Al_2O_3) крайовий кут змочування поступово зростає до максимуму також при 0,25 % мас. Для всіх металевих поверхонь, за винятком сталі Ст10, після досягнення максимуму при 0,25 % мас. спостерігається помітне зменшення крайового кута змочування розчинами ПАА, а далі для всіх поверхонь видно монотонне зростання його до певних граничних величин. Ділянка монотонного зростання кута змочування в межах концентрацій 0,5–5 % мас. відповідає схожій ділянці поступового стабілізаційного зростання поверхневого натягу для цього самого концентраційного діапазону. Граничні значення кута змочування для 5 % мас. знаходяться у відносно вузькому діапазоні від 75 (алюмінію – Al_2O_3 , латунь, сталь Ст10) до 82° (нержавійна сталь). Отже, концентраційні залежності кута змочування металевих поверхонь водних розчинів ПАА та ПАР суттєво відрізняються, оскільки для розчинів ПАР, як для типової аніоноактивної речовини, спостерігається підвищення змочування поверхонь у вигляді різкого зменшення кута змочування із зломом біля ККМ, а для розчинів ПАА змочування гранично дещо зменшується – від кута для води в межах 47°–70° до граничних значень кута змочування для 5 % мас. ПАА 75°–82°.

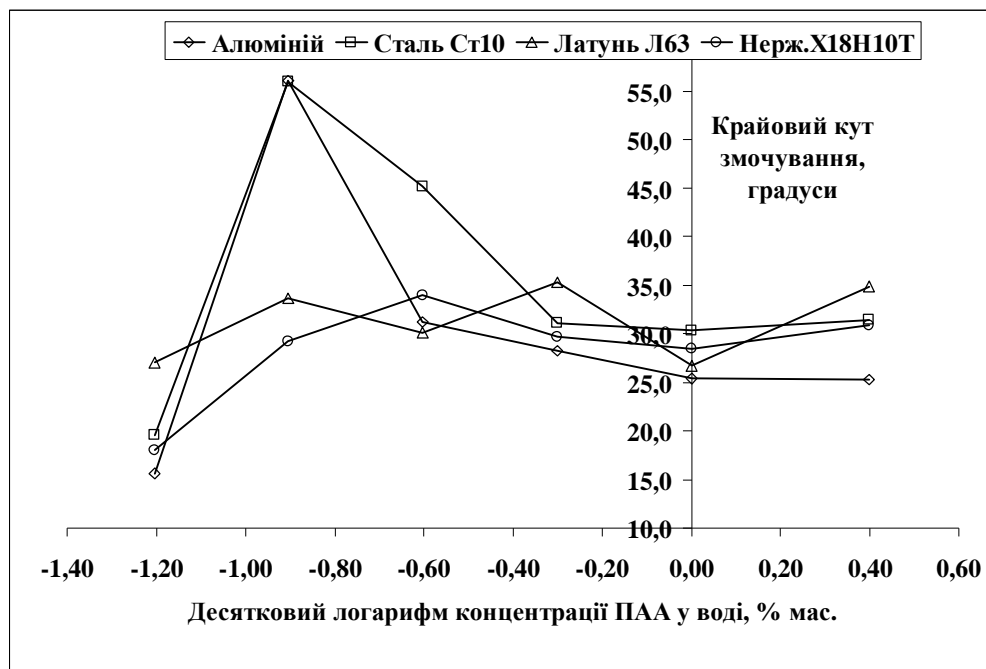


Рис. 7. Концентраційні залежності в напівлогарифмічних координатах крайових кутів змочування на поверхнях різних металів для сумішей водних розчинів ПАР та ПАА

Особливі точки (мінімуми та максимуми) присутні на обох залежностях і для розчинів ПАА і для розчинів ПАР в ділянці концентрацій близьких до ККМ. Також спільним для обох розчинів є наявність на концентраційних залежностях крайового кута змочування майже горизонтальних ділянок при концентраціях більших ККМ. На рис. 7 подано для детального розгляду у напівлогарифмічних координатах концентраційні залежності крайових кутів змочування на поверхнях різних металів для суміші водних розчинів мила та ПАА, які є достатньо складними. На початку для всіх поверхонь спостерігається різке падіння кута змочування, яке має мінімум при концентрації ПАА у суміші 0,0625 % мас. При концентрації 0,25 % мас. ПАА для всіх металів спостерігається максимум кута змочування, який найбільш виразно проявляється для алюмінію (оксидна плівка) та сталі Ст10. Після цього спостерігається зменшення та стабілізація величин крайових кутів змочування в межах 25°–35°, що узгоджується з величинами, які були отримані для водних розчинів ПАР – 22°–34°. Отже, основним фактором, який впливає на крайовий кут змочування на поверхнях різних металів для суміші водних розчинів ПАР та ПАА, можна вважати лауретсульфат натрію. На ділянці в межах концентрацій ПАА від 0,0625 до 0,5 % мас. коливання кута змочування при збільшенні концентрації компонентів суміші можна пояснити їх взаємним впливом та ймовірною взаємодією між собою.

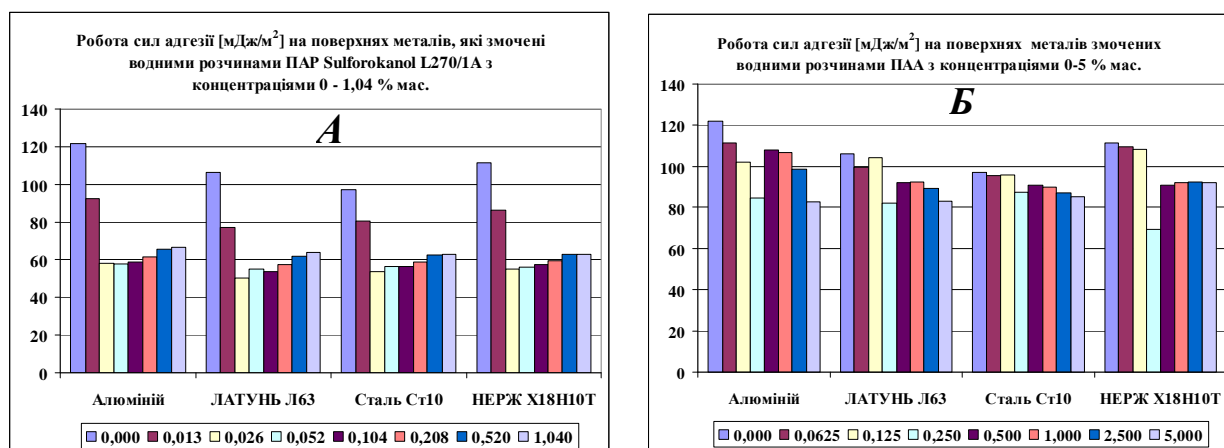


Рис. 8. Робота сил адгезії на поверхнях металів від поверхневого натягу водних розчинів ПАР (А) та ПАА (Б) з різною концентрацією

Таблиця 3

Змочувальна здатність на ділянці до досягнення ККМ для розчинів ПАА та ПАР

Водний розчин з концентрацією ККМ (% мас.) та поверхневим натягом	Поверхнева активність $\left(-\frac{dS_{PF}}{dC}\right)$, $\frac{мДж / м^2}{\%МАС.}$	Косинус крайового кута змочування та змочувальна здатність на ділянці до досягнення ККМ, $\frac{1}{\%МАС.}$			
		Алюміній (оксидна плівка)	Латунь Л63	Сталь Ст10	Нержавійна сталь X18Ni10T
ПАА 0,250 % мас 67,0 мДж/м ²	20,8	0,2656 0,393	0,2250 0,380	0,3040 0,405	0,0366 0,322
ПАР 0,026 % мас 30,8 мДж/м ²	1592,3	0,8878 97,596	0,6307 84,304	0,7466 90,296	0,7804 92,044

На рис. 8 (А та Б) наведено результати розрахунку роботи сил адгезії за формулою (2) для водних розчинів ПАР та ПАА, з використанням експериментальних даних для поверхневого натягу

та крайового кута змочування. Робота сил адгезії для розчинів ПАР (рис. 8, А) на всіх металах різко зменшується до концентрації 0,026 % мас., що відповідає ККМ, а потім поступово зростає в інтервалі концентрацій 0,026–1,04 % мас. для алюмінію (оксидна плівка) приблизно від 58 до 66 мДж/м², а для інших металічних поверхонь від 58 до 66 мДж/м². Робота сил адгезії на поверхнях металів, змочених водними розчинами ПАА з концентраціями в межах 0–5 % мас., має різний характер (рис. 8, Б). Наприклад, для алюмінію, нержавійної сталі та латуні спостерігається зменшення роботи сил адгезії в межах концентрацій ПАА від 0 до 0,25 % мас. За подальшого збільшення концентрацій робота сил адгезії вказаних металів зростає і в межах концентрацій ПАА 0,5–5 % мас. знову спадає. Для сталі Ст10 спостерігається поступове зниження роботи сил адгезії в досліджуваному інтервалі концентрацій.

Для забезпечення максимальних мийних властивостей МОТР необхідно визначити оптимальну концентрацію ПАР. У більшості випадків [1] додавання невеликих кількостей ПАР (величина ККМ) до води зменшує поверхневий натяг в 1,8–2,7 разу, і подальше збільшення концентрації ПАР збільшує мийну здатність МОТР і після певної межі вмісту ПАР ця здатність починає зменшуватися, а також багато ПАР при концентраціях, вищих за 0,1–0,5 % мас., можуть утворювати піну, що перешкоджає охолодженню та змашуванню поверхонь.

У табл. 3 наведено результати розрахунку змочувальної здатності для водних розчинів ПАР та ПАА для різних металічних поверхонь на ділянці до досягнення ККМ. Змочувальна здатність розчинів ПАР є найкращою для оксидної плівки алюмінію (97,6) та найменшою для поверхні латуні (84,3), а для сталей змочувальна здатність знаходиться в межах 90–92 (% мас.)⁻¹. Для розчинів ПАА змочувальна здатність є малою і знаходиться в межах 0,3–0,4 (% мас.)⁻¹.

Висновки. Визначено ККМ для розчинів мила та ПАА за концентраційними залежностями для електропровідності, поверхневого натягу на межі розділу фаз “рідина–повітря”, а також за ізотермами змочування, і результат визначення ККМ наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Підсумок визначення ККМ за концентраційними залежностями для різних властивостей розчинів ПАА та продукту Сульфороканол L270/1A

Водний розчин	ККМ		
	Електропровідність	Поверхневий натяг	Ізотерми змочування
ПАР за продуктом Сульфороканол L270/1A, % мас.	0,052	0,026	0,026
ПАР за лауретсульфонатом натрію, моль/дм ³	$9,52 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$
ПАА, % мас.	-	0,250	-

Розраховано змочувальну здатність водних розчинів ПАА та ПАР для різних металічних поверхонь на ділянці до досягнення ККМ. Поверхнева активність розчину ПАА приблизно в 77 разів менша, ніж поверхнева активність розчину ПАР із удвічі меншою концентрацією. Змочувальна здатність розчинів ПАР є найкращою для оксидної плівки алюмінію (97,6) та найменшою для поверхні латуні (84,3),

Робота сил адгезії на поверхнях металів, змочених водними розчинами ПАА, має різний характер. Для алюмінію, нержавійної сталі та латуні спостерігається зменшення роботи сил адгезії в межах концентрацій від 0 до 0,25 % мас. За подальшого збільшення концентрацій робота сил адгезії вказаних металів зростає і в межах концентрацій 0,5–5 % мас. знову спадає.

Основним фактором, який впливає на крайовий кут змочування на поверхнях різних металів для суміші водних розчинів мила та ПАА, можна вважати сильну ПАР – лауретсульфат натрію, яка є основним компонентом мила. На ділянці в межах концентрацій від 0,0625 до 0,5 % мас. коливання

кута змочування за збільшення концентрації компонентів суміші можна пояснити їх взаємним впливом та ймовірною взаємодією між собою.

При малих концентраціях крайовий кут змочування (ККЗ) для розчинів ПАР різко зменшується в 2–2,5 разу; потім йде незначне підвищення кута змочування і потім він практично не залежить від концентрації розчину ПАР. Отримані залежності $\cos q = f(s)$ для розчинів ПАР показують, що залежність $\cos q$ від поверхневого натягу для різних металів є прямолінійною. Робота сил адгезії на поверхнях металів, змочених водними розчинами ПАА з концентраціями в межах 0–5 % мас., має різний характер.

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: Справочник / Под ред. С. Г. Энтелиса, Э. М. Берлинера. – Москва: Машиностроение, 1986. – 352 с.
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.: Наукова думка, 1980. – С.332 – 339.
3. Handbook of Lubrication and Tribology–Volume II: Theory and Design, Second Edition Edited by Robert W. Bruce, GE Aircraft Engines, Cincinnati, Ohio, USA Co-published by CRC Press (Taylor and Francis Group) and STLE, 2012, – 1160 p.
4. 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.
5. Сошко А. И. Сошко В. А. Смазочно-охлаждающие средства в механической обработке металлов: [учеб. пособ.] – Херсон: Олди-плюс, 2008. – Ч. 1. – 388 с. Ч. 2. – 230 с.
6. Сошко А. И., Сошко В.А. Некоторые процессы и явления происходящие в зоне резания при обработке стали в полимерсодержащей СОТС. – [электронный ресурс] Режим доступа: http://www.rusnauka.com/4_SND_2014/Tecnic/8_156922.doc.htm
7. Малиновский Г. Т. Масляные смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием. – М.: Химия, 1988. – 188 с.
8. PLL007 Soluble Cutting Oils.pdf – [электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.southernlubricants.co.uk/>
9. Winter Marius, Bock Ralf, Herrmann Christoph - Investigation of a new polymer-water based cutting fluid to substitute mineral oil based fluids in grinding processes - CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. - Vol. 6, Issue 4, 2013, P.254–262 – [электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1755581713000540>
10. Zein A., Öhlschläger G., Herrmann C. Polymer Water as Optimal Cutting Fluid: Analysis of Environmental Advantages – 44th CIRP Conference on Manufacturing Systems, Madison (2011).
11. Kuram Emel, Ozcelik Babur, Demirbas Erhan. – Environmentally Friendly Machining: Vegetable Based Cutting Fluids – Green Manufacturing Processes and Systems, Materials Forming, Machining and Tribology, – J. P. Davim (ed.). – 2013 – P.23–47. – [электронный ресурс] Режим доступа: www.springer.com/.../9783642337918-c2.pdf?...-9783642337918-c2.pdf
12. Hou Bin, Chen Boshui, Fang Jianhua. Some ideas about environmentally friendly metal cutting fluids. Lubrication Engineering, – 2002. – Issue 4, P.37-39.
13. Alves S. M., Oliveira J.F. G. Vegetable based cutting fluid – an environmental alternative to grinding process. – 15th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering, 2008. – [электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.notox.com.br/pdf/artigo01.pdf>
14. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 145 с.
15. Полиакриламид / Под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. 192 с.
16. Шаповал Й. М., Кочубей В. В., Суберляк О. В., Полюжин І. П., Козак М. Б. Розробка та дослідження властивостей мастильно-охолоджувальних рідин на основі полівінілпіролідону та поліакриламідю.– Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С.469–474.
17. Шаповал Й. М., Баран Н. М., Красінський В. В., Козак М. Б. Ефективні технологічні рідини для змащування металевих форм при формуванні залізобетонних виробів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С.411–416. – [электронный ресурс] Режим доступа: <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/21938/1/91-411-416.pdf>
18. Сошко В. А., Симинченко И. П. Особенности формирования состояния поверхности стали в процессе механохимической

обработки. – Збірник наукових праць. Серія: галузеве машинобудування, будівництво / Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка. – Полтава: ПолтНТУ, 2014. – Вип. 2(41). – 393 с. С. 270–286. – [електронний ресурс] Режим доступу: http://znp.pntu.edu.ua/files/archive/ua/2014/2014_2_%2841_%29.pdf 19. Sulforokanol L270.1A_ENG.pdf - [електронний ресурс] Режим доступу: http://www.pcc-exol.eu/bazy/exol.nsf/products/en/Sulforokanol_L270-1A 20. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М.: Высшая школа, 1986. – 216 с. 21. Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях. – Вестник Белорусского национального технического университета. – 2006. – № 1. – С. 38–41. – [електронний ресурс] Режим доступу: <http://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/7007/%D0%A1.%2038-41.pdf?sequence=1> 22. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е доп. М.: Химия, 1975. – 512 с. 23. Жулев А. А., Коротков Б. И., Волков М. П. Применение водных СОЖ при суперфинишировании деталей подшипников. – Станки и инструменты, 1980. – № 9. – С. 29–30. 24. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с. 25. Письменный Е. Н., Туз В. Е., Лебедь Н. Л. Смачиваемость и адгезия пленки жидкости на стенке канала с сеточным покрытием. – Труды Одесского политехнического университета. – 2009. – № 2 – С. 64–68. – [електронний ресурс] Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Pori_2009_2_15.pdf