Міністерство освіти і науки України

Карпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

На тему**: «Синтез та вивчення хімічних властивостей змащувально-охолоджуючих рідин»**

Виконав: студент 4 курсу,
Х-41 групи
спеціальності 102 Хімія
освітньої програми Хімія
Гіль Богдан Романович
Керівник:
доктор технічних наук, професор
Курта Сергій Андрійович
Рецензент: кандидат технічних наук,
доцент, завідувач кафедри хімії
Микитин Ігор Михайлович

Члени комісії: _____ _____

(підпис) (прізвище та ініціали)

_____ _____

(підпис) (прізвище та ініціали)

_____ _____

(підпис) (прізвище та ініціали)

Івано-Франківськ - 2026 р.

ЗМІСТ

Реферат…… 3

Вступ……... 4

Розділ 1. Літературно-патентний огляд літературних джерел……. 8

1.1. Вивчення фізико-хімічної очистки поверхні металів та їх сплавів….. 8

1.2. Використання ПАР і реактивів до змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР)…… 12

1.2.1. Роль спеціальних фосфоровмісних присадок до ЗОР при високотемпературній механічній обробці металів та їх сплавів ……... 14

1.2.2. Поліетиленгліколеві естери ортофосфорної кислоти……. 18

1.2.2.1. Використання присадок і реагентів ПЕГ, H_3PO_4 в складі ЗОР……. 19

1.2.3. Компоненти присадок і реагентів для змащувально-охолоджувальні рідин (ЗОР)……... 21

Розділ 2. Експериментальна частина……... 25

2.1. Фізико-хімічні властивості сировини, ЗОР, металів та їх сплавів та сплавів……. 25

2.2. Фізико-хімічні властивості змащувально-охолоджувальних рідин, металів та їх сплавів…… 29

2.3. Методи фосфатування поліетиленгліколів (ПЕГ) кислотою H_3PO_4 …… 32

2.4. Синтез поверхнево-активних речовин-(ПАР) на основі нітрилів акрилової кислоти -НАК…….. 34

Розділ 3. Результати та обговорення…… 38

3.1. Експериментальне дослідження очистки робочої поверхні при металообробці в середовищі нітрилів акрилової кислоти-НАК……... 38

3.2. Вплив параметрів на режими очистки робочої поверхні металів з ЗОР. 39

Висновки……. 44

Список використаних джерел…… 45

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота «Синтез та вивчення хімічних властивостей змащувально-охолоджуючих рідин» присвячена дослідженню технологічних процесів синтезу змащувально-охолоджувальних рідини рідин (ЗОР) для очищення робочих поверхонь металів та їх сплавів хімічним шляхом та ознайомлення з властивостями робочих технологічних рідин за умов спеціальних методів металообробки.

Здійснений літературно-патентний огляд змащувально-охолоджувальних рідин, які призначені для механіко-хімічної обробки поверхонь металевих виробів, а також проаналізовано основні фізико-хімічні властивості ЗОР та методи їх отримання.

Проведено комплекс наукових досліджень, здійснено синтез нових гідродинамічних ПАР, реагентів та рідин на основі естерів поліетиленгліколю ортофосфатної кислоти та НАК, вінілціаніду, з хімічною формулою- (CH_2=CH-C≡N) - для використання їх при синтезі нових ЗОР.

Визначено, що нові, отримані амінонітрильні речовини на основі поліетиленполіамінів (ПЕПА) поводяться, як поверхнево-активні речовини (ПАР) при хімічному очищенні та механічній обробці металів та їх сплавів. Доведено, що синтезовані на основі поліетиленгліколевих естерів (ПЕГЕ) ортоортофосфорної H_3PO_4 та нітрилу акрилової кислоти (НАК) змащувально-охолоджуючі рідини поглинаються поверхнями під час металообробки та призводять до зниження міцності поверхонь металів та їх сплавів, що в свою чергу пришвидшує їхню механообробну, згідно з ефектом Ребіндера.

Робота розміщена на 48 сторінках, містить 6 рисунків, 16 таблиць, а також перелік із 35 літературних джерел..

Ключові слова та скорочення: *метал, механічна обробка, хімічне очищення, змащувально-охолоджувальні рідини (ЗОР), гідравлічні рідини, амінонітрили, поверхнево-активні.речовини (ПАР), поліетиленгліколеві естери-(ПЕГЕ),ортофосфорна кислота-H_3PO_4, нітрил акрилової кислоти-НАК.*

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогодні значна кількість виробничих процесів, що пов’язані із механообробною металів та їх сплавів методами різання, шліфування, свердління, чистки та полірування, вимагають безсумнівного використання на практиці хімічно реакційно здатних та поверхнево-активних речовин - ПАР, що входять до складу змащувально-охолоджувальних рідин. В умовах надвисоких температур і тиску при обробці металів відбувається контактна взаємодія між металоріжучим інструментом та поверхнею металу, або його сплаву, що оброблявся, та утвореною металевою стружкою. Відповідно, що у таких екстремальних умовах основна функція змащувально-охолоджувальних речовин полягає у гарантуванні якісної обробки металевих поверхонь при терті, усуненні надлишкового тепла під час тертя та ковзання, створенні необхідного рельєфу поверхні та форми виробу з металу, а також в усуненні в області різання металевої стружки, що утворилася, забруднень та пилу. Однією з основних функцій ЗОР є протекція, тобто забезпечення хімічного захисту на певний час ювенільної поверхні металів та частин верстатів, що беруть участь в металообробці від ймовірного зношування та корозії.

Змащувальний ефект змащувально-охолоджувальних рідин ґрунтується на тому, що вони можуть взаємодіяти фізично, механічно та фізико-хімічно з ювенільними, тобто хімічно чистими поверхнями металів та їх сплавів. Результатом такої взаємодії є утворення стійких гідродинамічних, хемосорбційних та інших захисних шарів на поверхні металу , які забезпечують змащувально-охолоджувальну функцію при металообробці.

Характеристика компонентів ЗОР залежить від їх хімічної активності відносно металів та їх сплавів у їх основі. Що, відповідно, дозволяє генерувати щільні плівки на поверхнях, завдяки присутності в складі змащувально-охолоджувальних рідин певних елементів, а саме: хлор (Cl), сульфур (S), йод (I), фосфор (P), нітроген (N), оксиген (O) та інших.

Присутність у складі ЗОР спеціальних протизадирних ПАР та реагентів протистоїть інтенсивному зношуванню інструменту, що здатне виникати при температурах 400°С-600°С та механічної дії понад 200 кгс/мм², при металообробці та різанні металів.

Техніка охолодження з використанням водних дисперсій змащувально-охолоджувальних рідин зводиться до інтенсивного відведення енергії тепла від контактної території робочого інструменту, деталей та смужок нагрітих до температур понад 400°С. Це призводить до зниження температури при обробці металів нижче 400°С-600°С, в основному через нагрівання та нерівномірного випаровування гідрофази та складових ЗОР. Фізико-хімічні властивості поверхнево-активних речовин - ПАР та компонентів змащувально-охолоджувальних рідин демонструються тоді, коли присутня дія високих температур та тиску при металообробці, а їх складові (ПАР, ЗОР) реагують із чистими поверхнями металів та їх сплавів. Ювенільні - це чисті, свіжоутворені поверхні, що виникають у технологічного процесі руйнування, різання, тертя або деформації металу у вакуумі чи інертному середовищі, які не встигли вступити в реакцію з навколишнім середовищем (не окислилися). На відміну від "технічної" поверхні, яка завжди вкрита оксидами, ювенільна поверхня забезпечує безпосередній контакт між металами. В результаті цього, плівки ЗОР, що утворилися вилучають"сухий" контакт, що виникає між металом та інструментом, сприяють полегшеному зняттю стружки на поверхні різця по металу, зменшують ризик перегрівання певних деталей та, відповідно, тепловтрати, оскільки у своєму складі містять воду. Результатом цих процесів є пом’якшення тертя-ковзання, збільшення витривалості робочого інструменту та зменшення витрат енергії на технологічні процеси такі, як тепловідведення та різання.

Технології охолодження, антикорозійного захисту та змащування деталей з металу є тісно зв’язаними із властивостями та складом ЗОР. Вдосконалення змащувальних властивостей змащувально-охолоджувальних рідин та зменшення поверхневого натягу системи, сприяє ефективному охолодженню та

зниженню виділення тепла, а також перешкоджає утворенню корозійних процесів та сприяє зменшенню витрат ЗОР. Очищувальна дія змащувально-охолоджувальних рідин полягає в усуненні з робочого місця обробки металу дрібної стружки, відходи зношування інструменту, що в свою чергу, впливає на очищення поверхонь металів.

У теорії металообробки було здійснено кілька практичних підходів для пояснення хімії та механізму проходження реакції емульсованих ЗОР. Ефект Ребіндера, або ж адсорбційний, характеризується зниженням міцності поверхні металів та їх сплавів при обробці. Сенс полягає в тому, що поверхнево-активні речовини (ПАР), що містять у своєму складі змащувально-охолоджуючі рідини, здатні проникати у дуже малі тріщини, або ж місця перед руйнуванням металу під лезом знаряддя праці та всмоктуються на ювенільних поверхнях металу. В результаті відбувається зниження енергії поверхневого натягу на межі двох різних фаз, що полегшує пластичну деформацію металу та сприяє його руйнуванню (різанню). Ключова роль тут належить розклинюючому тиску молекулярних шарів ЗОР в мікроскопічних тріщинах металу. Під час зовнішньої обробки металів та їх сплавів присутні пластичні деформації та звільнення нових ювенільних поверхонь відкритого металу. Фізико-хімічна міцність металу при цьому зазнає впливу дефекту кристалічної ґратки на поверхні обробленого металу. Саме тому механізм реакції змащувально-охолоджувальних рідин перебуває у тісній взаємодії з механо-хімічними реакціями, які відбуваються між робочою поверхнею та ЗОР. У таких реакціях, на поверхнях металу, можуть утворюватися високо реакційноздатні - вільні радикали та активні атоми металу, які при реакції ЗОР з киснем навколишнього середовища або іншими складовими ЗОР, створюють оксидні типи захисних плівок на поверхні металу, що обробляється. Найпоширенішою наразі є фізико-хімічною теорія мастильної дії ЗОР. Згідно з нею, під час процесу різання активні чисті поверхні різця і стружки оброблювального металу, взаємодіють з компонентами емульсії і суспензії ЗОР, створюючи плівки, що екрануються. Вони знижують злипання між парами металу і різця при механізмі тертя та

зменшують швидкість зношування різального інструменту. Але, на жаль, загальновизнаної теорії, що могла б детально пояснити повністю всі нюанси багатофакторної реакції ЗОР, наразі не існує, проте, наукові здобутки про цей процес постійно доповнюються та вдосконалюються за допомогою хімії та технології металообробки.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНО-ПАТЕНТНИЙ ОГЛЯД

1.1. Вивчення фізико-хімічної очистки робочої поверхні металів та їх сплавів

Технологічний процес вивчення очищення металевих поверхонь за допомогою хімічного методу при механічній обробці, особливо, в процесі використання ЗОР, є сукупністю складних фізико-хімічних та механічних явищ, які відбуваються під час металообробці поверхні. Спосіб обробки металевих виробів має значну кількість різних умов, це зумовлено широким спектром номенклатури конструкційних металів та їх сплавів, особливістю механіки регламентних технологічних процесів та характером обробки металів за допомогою промислових та технологічних процесів.

Методи застосування на практиці змащувально-охолоджувальних рідин та їх марки, що показують добру ефективність при використанні з певними групами матеріалів, можуть бути неефективними у певних умовах та навіть негативно впливати на процес металообробки, знижуючи при цьому стійкість ріжучого інструменту різця та сталість складу самої ЗОР. Ефективність реакції змащувально-охолоджувальних рідин може значно змінюватись залежно від ефективності та параметрів обробки, типу операції при обробці металів або особливостей складу та будови інструменту, навіть під час обробки одного і того самого металу. Саме тому інколи можуть проявлятися зовсім протилежні результати, що є наслідком відмінностей у механізмах взаємної реакції між деталлю та різцем.

Отже, недостатньо зважати тільки на якість чи кількість змащувально-охолоджувальних рідин для забезпечення їх використання у промислових масштабах за таких гнучких умов. Потрібно беззаперечно враховувати саме ті властивості ЗОР, які наведені у Таблиці 1.

Таб.1. Експлуатаційні властивості змазуючи-охолоджуючих рідин ЗОР

1. Стабільність складу та відсутність корозійного впливу на деталі та обладнання.
2. Здатність до консервації оброблюваних елементів у міжопераційний період.
3. Безпечність для лакофарбового покриття обладнання та ізоляційних матеріалів.
4. Біологічна стійкість, Морозостійкість, гігієнічні характеристики та легкість утилізації в стічних водах.
5. Простота приготування робочих розчинів із концентратів у виробничих умовах.

Найчастіше у промисловості при практичному використанні ЗОР застосовують оливові рідини, емульсії та суспензії природних та синтетичних олив (прямого та оберненого типів). Для особливих умов металообробки використовують консистентні оливи або їх пасти, що модифіковані антифрикційними добавками, наприклад, графітом, дисульфідом молібдену в складі ЗОР. Див. табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Склад оливних ЗОР

1. Мінеральної оливи (76-95%)	базового компоненту, який зазвичай представлений високоочищеними нафтеновими або парафіновими овивами із в'язкістю 3-40 сСт при 50°С і індексом в'язкості не менше 60.
2. Антифрикційних інградієнтів	рослинних олив і жирів (наприклад, рапсового овива, жирних кислот або їх ефірів).
3. протизносних присадок	які зменшують зношування ріжучого інструменту при навантаженнях (відомі речовини, наприклад, діалкілфосфіти).
4. Протизадирних присадок	що знижують тертя у складних умовах (зазвичай це речовини, які містять S, CI, P).
5. Інгібіторів корозії	таких як амінофосфати або ненасичені жирні кислоти.
6. Антиоксидантів	наприклад, 2,6-дитретбутилфенолу.
7. Антипінних присадок	які запобігають утворенню піни (диметилсиліконові полімери).
8. Антитуманних компонентів	що зменшують виділення аерозолів (наприклад, поліолефіни).

Емульсії та суспензії, основою для яких є природні або ж синтетичні оливи, які диспергувані у воді, найчастіше готують відразу на місці використання розведенням концентратів змащувально-охолоджувальних рідин у водній фазі. Такі концентрати найчастіше складаються на 70-85% із мінеральної чи синтетичної оливи та 25-30% суміші, до складу якої входять функціональні ПАР і реагенти такі, як *емульгатори, інгібітори корозії, біоциди, піногасники та протизносні присадки.* До основного складу ЗОР типу *емульсолу* зазвичай входять мінеральні оливи, естери талової оливи, триетаноламін, полімерні дисперсії та натрієві солі синтетичних жирних кислот (мила). Рецептура для розведених для роботи розчинів змащувально-охолоджувальних рідин змінюється залежно від вимог, які стосуються якості та природи походження робочої поверхні та певних умов експлуатації оброблювальної деталі.

Складовими частинами ЗОР є емульгатори та різні поверхнево-активні речовини (ПАР), що виконують основну функцію, а саме, вони здатні ефективно зменшувати поверхневий натяг на межі розділу фаз, унормовують диспергувані частинки емульсій та суспензій, а також працюють як агенти змазування та інгібітори корозії металу. Саме для утворення емульсій та суспензій найчастіше використовують різні суміші, до складу яких входять аміноактивні та неіоногенних ПАР, зокрема: калієві, натрієві або триетаноламінові мила нафтенових, жирних і сульфонових кислот, а також оксиетильовані алкілфеноли, жирні спирти, естери, моноетаноламіди та діетаноламіди жирних кислот.

Щоб забезпечити взаємодію звичайної мінеральної або синтетичної оливи разом з емульгаторами, щоб підвищити ефективність ПАР системи застосовують певні диспергуючі речовини: вищі органічні спирти (ізогексанол, циклогексанол), гліколі (наприклад, діетиленгліколь), гліцерин та естери гліколів, зокрема монобутиловий естер етиленгліколю. Як сповільнювачі корозії також використовують алканоламіни (моно-,ді-,триетаноламін,

цізопропаноламін) та продукти їх взаємодії з жирними кислотами, такі як естери та аміди.

Синтетичні змащувально-охолоджувальні рідини (СЗОР) поділяють на два види:

1. водні розчини олігомерів і ПАР (концентрація яких 1-10%);
2. водні розчини неорганічних інгібіторів корозії (концентрація яких 1-2%).

Згідно з результатами експериментальних та промислових досліджень нових марок ЗОР для обробки металів авторами публікацій було з'ясовано залежність вмісту та властивостей полімеро-олігомерного компоненту ПАР для ЗОР від її молекулярної маси. Також було доведено вплив концентрації полімерного компонента на товщину змазувального шару на поверхні при різних швидкостях ковзання різця, а також на рівень довготривалого впливу на поверхню обробленого металу. Визначено концентрації полімерного компонента ЗОР для технологічності процесів обробки зовнішнім деформуванням деталей із низьколегованих вуглецевих та нержавіючих сталей. Доведено, що композиції ЗОР більш ефективні, ніж традиційні емульсії марок Е-2Б та ЕХТ (5 %-ної концентрації).

Згідно з критеріями універсальності та ефективності при зберіганні та технічними характеристиками СЗОР перевершують мінеральні оливні емульсії та суспензії ЗОР. До складу синтетичних змащувально-охолоджувальних речовин входять водорозчинні низькомолекулярні олігомери або ПАР, інгібітори корозії, бактерицидні добавки, піногасники, а також протизносні та протизадирні присадки у водному середовищі. У концентратах таких СЗОР як правило 50-70% активних компонентів, а решта - вода.

Також існує спосіб отримання водорозчинної змащувально-охолоджуючої рідини, яка має високу стійкість проти корозії. Ця рідина не здатна утворювати твердого шару на робочій поверхні металу та не забруднює робочий інструмент. Вона складається із 5-50 % водного розчину алканоламіну (моно-,

ді- або триетаноламіну), 1-30 % органічної кислоти та 0,5-25 % поліоксиалкіленгліколю Карбонова кислота, що входить до складу водорозчинної ЗОР має таку загальну формулу:

CH=CHCH2-CH(COOH)-CH(COOR)-CH2, де R-циклогексильна, бензильна група.

Поліалкіленгліколі (-$CH_2OCH_2CH(CH3)OCH_2$-)n отримують шляхом сополіогомеризації оксиду етилену - (CH_2 OCH_2) з оксидом пропілену - (CH3)$CHOCH_2$). Для запобігання ураженню та утворенню бактерій до складу ЗОР додають хімічні сповільнювачі, в якості яких можуть використовуватися біоактивні речовини (біоциди), з них найчастіше використовують хлоровані крезоли, альдегіди, органічні речовини ртуті або пероксиди.

Проведений нами літературно-патентний огляд українського та закордонного практичного досвіду дозволив зробити підсумки, що правильне використання таких змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР) сприяє суттєвому підвищенню якості механічної обробки металевих поверхонь різних ферум вмісних сплавів, а також збільшити зносостійкість (ефективність) металообробного інструмента в декілька-1,3-5 разів і більше. Наведені фактори забезпечують підвищення загальної ефективності у технологічних процесах обробки металів в декілька-1,1-2 разів, а інколи досягненню ще кращих показників продуктивності. Тому технічне використання та впровадження ефективних змащувально-охолоджувальних рідин є вирішальним фактором для підвищення промислових показників та забезпечення необхідної чистоти обробки всіх типів та видів металів та виробів з них.

1.2. Використання ПАР та реактивів до змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР).

У результаті проведеного наукового дослідження, що виконували фахівці галузевої лабораторії механіко-хімічної обробки матеріалів хімічного факультету Львівського політехнічного інституту, вперше проаналізували та

обґрунтували використання полі- та олігомерів, як ПАР та реагентів до змащувально-охолоджуючих рідин в обробці металів. Відкриття стало базою для винайдення нової генерації ефективних полімервмісних ЗОР.

Механізм реакції складових змащувально-охолоджуючих рідин характеризується тим, що у місці різки металу під дією високих температур та механічних напруг вони всмоктуються на чистих поверхнях металу, де потрапляють під термо-механо-хімічну часткову деструкцію. У результаті цього технологічного процесу утворюються реакційноздатні частинки макромолекул ЗОР, що активно взаємодіють з поверхнею металу або сплаву, що обробляли. Така взаємодія сприяє зменшенню ентропії та ентальпії системи, що також полегшує процеси деформації та руйнування при обробці металу.

Основними компонентами для приготування СЗОР є водорозчинні низькомолекулярні оліго полімери та поверхнево-активні речовини. У переважній більшості поліалкіленгліколі, які є продуктами кополімеризації оксидів етилену та пропілену та їх їх поліконденсації зі речовинами, у яких наявний активний атом водню (спиртами, гліколями, амінами, карбоновими кислотами). Вибір саме таких органічних речовин пояснюється тим, що оксіалкільовані речовини з’єднують у своєму складі фізико-хімічні властивості, які є найважливішими для застосування штучних та синтетичних змащувально-охолоджувальних рідин, а саме:

1. висока змащувальна здатність;
2. низьке піноутворення;
3. здатність до легкого емульгування;
4. хімічну та фізичну стабільність;
5. стійкість до реакції електролітів (солей);
6. екологічну безпеку.

Найбільш Ефективними проявляються модифіковані поверхневі плівки синтетичних ЗОР. Вони утворюються на поверхнях матеріалів, як наслідок взаємодії металу з органічними речовинами, зокрема речовинами фосфору у

складі ЗОР. Існують спеціальні речовини, які додаються до ЗОР, як спеціалізовані протизносні та протизадирні присадки сплави з них.

1.2.1. **Роль спеціальних фосфоровмісних присадок у ЗОР при високотемпературній механічній обробці металів та їхніх сплавів**

Похідні речовини ортофосфатної кислоти відносяться до базових фосфоровмісних органічних та ПАР та реагентів, а саме органічні естери типу: **$(RO)_2P(O)OH$.** Також як функціональні складові змащувально-охолоджуючих рідин широко використовують:

1. неорганічні фосфати;
2. водорозчинні полі фосфати;
3. продукти конденсації алканоламінових мил (СЖК);
4. фосфати натрію.

Ефективними компонентами також є фосфоровмісні складні естери поліоксиетильованого спирту - гексанолу, фосфат амонію та поліфосфати інших металів та їх сплавів, які мають різну хімічну будову.

На сьогодні у науковій літературі детально розглядаються методи синтезу активних присадок і реактивів до ЗОР на основі H_3PO_4 та інших речовин, які мають як полімерне так і не полімерне походження. Основною метою таких досліджень є утворення нових речовин, які здатні поєднувати виражені ПАР-поверхнево активні, емульгуючи та змазуючи властивості, а це дає змогу ефективно їх застосовувати для нових ЗОР.

З них роблять спеціальні сплави, які входять до складу робочого середовища для обробки металів та їх сплавів (у вигляді олив, водних рідин, емульсій та паст), які створені для використання в умовах великих механічних навантажень та температур при обробці металів, та можуть містити у складі поліфосфат амонію, що відповідає формулі (№2):

RO-P-[O-P-]nO-P-ORRO-P-[O-P-]n O-P-OR}RO-P-[O-P-]nO-P-OR (2)

де R — амонійні групи, n=300−800

Крім запатентованих ПАР та реагентів, до складу ЗОР можуть входити також поверхнево-активні речовини, барвники та спеціальні добавки.

Етери та естери H_3PO_4 мають високу змазуючу здатність, хороші миючі властивості та стійку антикорозійну та біоцидну дію присадок. Під час обробки металів за умов граничного тертя, трибологічні особливості ЗОР визначаються саме за хімічним складом реагента, а не за в'язкістю середовища. Фосфоровмісні органічні речовини (ФОС) характеризуються хімічним та полірувальним ефектами. Місцеві хімічні реакції, що проходять в області тертя матеріалу і різця, відбуваються між поверхнями різця та поверхнею металу. Це сприяє створенню тимчасових хімічних речовин, які допомагають іншому розподілу навантаження та локалізації деформації зразків металу. Завдяки високій подрібнювальній здатності естерів ортофосфорної кислоти, вони добре з'єднуються із більшою частиною видів ПАР і ЗОР, а ще із штучними та натуральними оливами, і тільки в одиничних випадках простежується несумісність із певними полімерними складовими ЗОР.

Механізм протизадирної дії фосфорорганічних речовин (ФОС) ґрунтується на створенні поліфосфатів - полімерів фосфорної кислоти, на поверхнях тертя при високих температурах.

Технічний метод взаємодії металу із ФОС у широкому діапазоні температур був підтверджений дослідженням радіоізотопного аналізу. Показано, що захисний ефект можна досягти тільки через утворення хімічної плівки саме фосфіду металу, який є бінарною речовиною металів та фосфору - (Me_3P), що має високий опір до переміщення та протизадирності. Водночас фосфіди - (Me3P) можуть створювати евтектичні суміші при взаємодії з металом, які мають найнижчу температуру плавлення серед усіх можливих пропорцій цих

речовин, і тому можуть м’якшати при дії на них високих тиску та температури у місці контакту різця та металу, сприяючи вирівнюванню мікронерівностей поверхні металу. Саме цей метод трактується як шліфувальна дія фосфорорганічних протизадирних ПАР-присадок і реагентів - (ФОС). На практиці було виявлено також сприятливий вплив металовмісних солей (H3PO4) та її кислих моно- і діестерів.

Згідно з результатами досліджень, які проводились на спеціалізованому стенді FZG (що може включати - функціональний контроль і керування), можна зробити висновок, що трикрезилфосфат - $(CH_3C_6H_4O)_3PO$), показує меншу ефективність, ніж із трибутилфосфатом-$(C_4H_9O)_3P=O$. А трибологічні особливості трикрезилфосфату $(CH_3C_6H_4O)_3PO$), можна покращити шляхом введення невеликої кількості олеїнової кислоти ($C_{17}H_{33}COOH$) , яка входить до складу багатьох рідких рослинних олій (до 80% в оливковій) та твердих тваринних жирів. Серед кислотних і нейтральних алкіл- та арилфосфорвмісних, використовують, наприклад- трифенілфосфат ТФФ, TPhP, CAS 115-86-6-$(C_6H_5O)_3PO$) - трифеніловий ефір ортофосфорної кислоти та триолеїлфосфату. Алкілфосфати - Алкілфосфати проявляють більший ефект у складі ЗОР, ніж їхні ароматичні аналоги (aryl phosphates). Ще рекомендованими для практичного використання є діалкілфосфіти, бутилфосфонат, діортофосфорні естери і триалкілфосфіни, деякі з них відрізняються дуже високою стійкістю до температур. У складі триалкілфосфіни значне місце займають Феніл-крезилові похідні ортофосфорної кислоти.

Серед складних ефірів аліфатичного ряду найефективнішими є речовини, які мають довжину вуглецевого ланцюга C_4-C_6 вуглецевих атомів, а також похідні оксиди поліетилену та поліпропілену. Властивості H3PO4 - естери ортофосфатної кислоти суттєво залежать від природи гідроксильний спиртовий компонент і можуть змінюватися від рідкого агрегатного стану до твердих восковий речовин, залежно від типу естери, його симетрії, структури та молекулярної маси. Особливості триалкільні фосфати змінюються залежно від зростання молекулярна маса - від водорозчинних рідин до водонерозчинних або

плавких твердих речовин. Складним естери ортофосфатної кислоти характерне зниження симетрії молекули (наприклад, розгалуження алкільного замісника естери ортофосфатної кислоти), а це сприяє зростанню в'язкості, але при цьому відбувається зниження температури твердіння, що є важливим для ЗОР. Відповідно, 3-Alkyl фосфати якому притаманний прямий довгий ланцюг має вищі температури твердіння, ніж його ізомери, що мають розгалужену будову.

Досить невисока в'язкість температури триалкільні та триарильні фосфати належить до цієї закономірності. У дослідженнях продемонстровані результати - наявність великої кількості водорозчинних полімерних фосфоровмісних, які виступають, як складові ЗОР. Виявлено співвідношення властивостей змащувально-охолоджувальних рідин, що мають посередній ступінь олігомеризації, та складом фосфоровмісних речовин, та відображено на практиці можливості технічного виробництва поліфосфатних складових ЗОР.

Водостійкість фосфоровмісних естерів залежить від їх структури, молекулярної маси та здатна варіювати у широких межах. При збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга цих речовин, гідролізна стійкість їх збільшується. Естери ортофосфатної кислоти стійкіші до гідролізу, ніж силікатні або боратні естери, хоч і віддають перевагу естерам вищих органічних кислот за цим показником. Для виконання завдань на практиці, гідролізна стабільність достатня для використання естери ортофосфатної кислоти, як основних олив або ПАР і реагентів.

Токсикологічні властивості естери ортофосфатної кислоти вказують на те, що вони є повністю безпечними, проте у певних випадках здатні ставати небезпечними, в залежності від їх хімічного складу. Тому оцінка токсичності естери ортофосфатної кислоти проводиться для кожної конкретної хімічної речовини.

1.2.2. Поліетиленгліколеві естери ортофосфатної кислоти

Необхідним компонентом спеціальних змащувально-охолоджувальних рідин є полімерні речовини такі, як олігомери та коолігомери на основі етену, пропену та циклопентадієну, вони характеризуються можливістю утворювати сильної змащувально-охолоджуючої плівки на поверхні обробленого металу. Поліетиленгліколі, які складаються із гліколевих частин виступають основними компонентами змащувально-охолоджувальних рідин через свою здатність вступати в реакцію з водою. Що, в свою чергу дозволяє з легкістю видалити рештки робочих матеріалів з поверхні деталей проточною водою, при цьому наділяючи високі трибологічні властивості - антифрикційні (зниження тертя), протизносні (зменшення зносу) та протизадирні властивості матеріалів або мастил, яких важко досягти іншими методами.

Призначенням СЗОР є виростання у гідравлічних системах та в процесах обробки металів, містять зазвичай 1 - 40% органічного концентрату ЗОР. Звичайний склад вказаного концентрату ЗОР (або ЗОР) продемонстровано у *Таблиці 1.2.*

Таблиця 1.2. Склад концентрату ЗОР

1. Діалкілдитіофосфат	формула: (RO)2P(S)-SH, де R - алкіл, алкеніл, арил, арелкіл, або алкаріл з ланцюгами С1-24, зокрема 2-етилгексил;
2. речовини-джерела молібдатіону (ИМИ)	молібдати Na, K, NH4, MoO3;
3. Неіоногенний поліефірний ПАР	отриманий шляхом окислення етилену і суміші спиртів С10-15, з молекулярною масою 300-5000;
4. Асоційований поліефірний згущувач (АПЗ)	отримується взаємодією оксиду α -олефіну з продуктами реакції триметилпропану та оксидів етилену або пропілену.

полімери алкіленоксидів (АОП) має молекулярну масу ММ=5000 - 40000 одиниць та містить у своєму складі 1 - 10% ланок оксиду α-олефіну , зокрема оксиду $\mathbf{C_{15}\text{-}C_{18}}$. Деякі складні суміші ЗОР, у складі яких є мінеральні чи синтетичні олії, тверді парафіни, жири або рослинні оливи, ефективно застосовуються як змащувально-охолоджувальні рідини у обробці металів або ж у гідравлічних композиційних системах.

Види ЗОР виготовлені у вигляді водних емульсій або розчинів у полігідроксиречовинах (наприклад, у поліетиленгліколі, гліцерині, сахарозі), або їх розчинах. До їх складу також можуть входити органічні білкові речовини або (ПАР), як алкілбензолсульфонати та поліетиленглікольні алкіламіни і ПЕГ. Вони характеризуються довготривалою дією навіть для водних емульсій низьких концентрацій змащувально-охолоджувальних рідин і практично застосовуються на металорізальні та шліфувальні верстати, прокатні стани, та як гальмівні рідини.

1.2.2.1. Використання присадок і реагентів ПЕГ, H_3PO_4 в складі ЗОР

Технічні рідини, що складаються із етилен- та поліетиленгліколів (ПЕГ) відрізняються наявністю набору важливих робочих властивостей таких, як: висока змащувальна, миюча та охолоджувальна здатність, а також високою розчинністю у воді. Використання цих ЗОР на практиці сприяє:

а)зниженню коефіцієнта тертя,

б) зменшення рівня акустичного шуму,

в) зниження температури в зоні різання,

Такі ЗОР позитивно впливають на довговічність різця та якість обробленої поверхні. Особливу ефективність ці види змащувально-охолоджувальних рідин показують у технічних процесах полірування пластин кремнію, через їх властивість легко змиватися водою.

Спеціальні поверхнево-активні речовини (СПАР) поліоксіетиленовий тип є основними складовими ЗОР. Дослідження науковців поліоксіетиленові спирти присвячені визначенням розмірів та форми компонентів СПАР у різних розчинниках. Продемонстровано, що зміна полярність і молекулярна структура розчинника (зміна довжини та ступеня розгалуження алкільних радикалів або наявність конденсованих ароматичних кілець) впливає на розташування молекул розчинника біля молекули СПАР. Під час перебування у циклогексан і гептан середовищі спеціальні поверхнево-активні речовини здатні до утворення комплексів, а у ароматичні розчинники вони зустрічаються лише у вигляді мономери або димери через інтенсивну взаємодію з водою. У наукових джерелах ще наведено результати дослідження про вплив концентрації та молекулярної маси полімерно-олігомерний компонент на технологічні та трибологічні властивості полімервмісних ЗОР. Результати експериментальних досліджень технологічні процеси різання та поверхневої пластичної деформації показали залежність ефективності змащувально-охолоджувальних рідин від їх складу та молекуляної маси полімер ВМС. Встановлено вплив згущення полімерно-олігомерний добавки ВМС на розмір шару ЗОР при різних швидкостях ковзання, а також на значення залишкових осьових напружень в

металі. Також досліджено вміст полімерного складового ВМС в ЗОР для технічних процесів комплексної обробки (різання з поверхневою хімічною активацією) деталей, що складаються із малолегованих вуглецевих та нержавіючих видів сталі. Підтверджено ефективність цих досліджень, порівняно із основними речовинами марок Е-2В та ЕГТ, що містять 5 % полімерно-олігомерний компонент ВМС.

1.2.3. Компоненти присадок і реагентів для мастильно-охолоджувальних рідин (ЗОР)

Під час процесів прокатки металів кольорових металів та їх сплавів зокрема алюміній (Al) на практиці часто використовуються саме водні змащувально-охолоджувальні рідини, які складаються із фосфорних естерів. Так звані системи phosphoric esters мають спрощений склад, у якому базовим компонентом є вода. Вміст органічних естерів H_3PO_4 у складі ЗОР знаходиться в межах 0,1-25%. А фосфорний естер (ФЕ) описується формулою (3), де R1 — поліоксіетильований нормальний спирт $\mathbf{C_6}$, а R_2 та R_3 — радикали, що містять 10-20С - атомів карбону. У результаті отримують технологічну рідину змащувально-охолоджувальних рідин, яку доцільно використовувати при прокатці фольги з алюмінію, яка має товщину 0,025-0,3 мм. Існує низка досліджень хімічно активних ПАР реагентів ЗОР, що в основі мають органічні естери фосфору для прокатки такої фольги. Методом рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) з’ясований механізм взаємної реакції хімічно активних ПАР реагентів на основі комплексу моно- та дифосфорних естерів (як співвідношення 2:1), що відповідають формулі (3):

[RO(CH2CH2O)n]Ap(O)(OH)3-a (Формула 3)

(де R –гідрофобний радикал: n-гексил, нонілфенол, 9-октадецил, ізо-тридецил) з поверхнею алюмінію.

Досліджено, що ступінь оксиетилювання складного фосфорного моно- та дифосфатні естери в області 40-70% фактично не має впливу на змащувальні

властивості спеціальних сплавів. Одночасно процес нейтралізації ЗОР триетаноламін, який супроводжується підвищенням водневого показника - pH сприяє погіршенню якості поверхні з металу. Доведено, що рідини, які входять до складу ЗОР на базі естерів ортофосфатної кислоти - *естери ортофосфатної кислоти- формула 3,* характеризуються кращими змащувально-охолоджуючими властивостями, ніж із плівками з нафтово-органічною основою.

Дослідниками були створені нові розчинні у воді ЗОР та технологічні рідини, які мають здатність до утворення захисного покриття на поверхні металу при обробці їх N-азот та P- фосфорвмісними органічними речовинами. Формування захисних поверхонь із плівок безпосередньо із середовища наприклад, змащувально-охолоджуюча рідина МР-7 - оливний змащувально-охолоджуючий технологічний засіб. Такий процес базується на фізико-хімічній реакції взаємодії складових міцел водних емульсій, N-азот та P-фосфор вмісними органічними речовинами, з чистими поверхнями оброблювального виробу з металу. Утворені модифіковані шари на поверхні металу виглядають як проміжний шар між деталлю та технологічним інструментом.

Такі покриття являють собою модифіковані шари, які нормують розмір наросту на різці в області допустимих значень, які запобігають утворенню наросту в області взаємодії, а ще набагато зменшують швидкість зношування робочого інструменту і обладнання. Крім цієї властивості, такі покриття мають ефективний антикорозійний захист технічного інструменту, тобто різця. Органічні етери та естери ортофосфорної кислоти (H_3PO_4) широко використовуються, як протизадирні речовини у складі змащувально-охолоджувальних рідин, які застосовуються в технологічних процесах металопрокатки чорних та кольорових металів та їх сплавів. Для того, щоб дати оцінку результативності рідин ЗОР у процесах обробки металів потрібно звертати увагу на такі основні критерії:

1. Схильність до налипання металу на валки та різці;

2. Значення коефіцієнтів тертя та ковзання.

Метою використання на практиці різних типів ЗОР (ЗОР) є забезпечення показників технологічного процесу, які наведені у ТАБ. 1.3.

Таб.1.3. Характеристики використання ЗОР

Характеристики використання ЗОР:
a. ефективного охолодження;
b. зниження коефіцієнта тертя;
c. низький розхід енергії;
d. висока якість оброблюваної робочої поверхні.

На новітньому етапі удосконалення технологій обробки металів можна простежити поширену тенденцію, яка стосується заміни модифікованих ЗОР на основі природних олив на їхні водні емульсії та суспензії. Така заміна дозволяє удосконалити режими, що стосуються швидкості металопрокатки-металообробки, не впливаючи на велику якість металевої поверхні, а також дає змогу зменшити пожежонебезпеку на виробництві, при цьому убезпечити викиди аерозолів ЗОР в атмосферу приміщень на виробництві.

Потрібно звернути увагу також на те, що водні емульсійні та суспензійні ЗОР на основі чистих мінеральних олив дещо поступаються за протизносними властивостями аналогам на основі рослинної пальмоядрової олії, але їхні трибологічні властивості можуть бути суттєво покращені шляхом їхньої модифікації жирними кислотами або їхніми естерами. Промислові змащувально-охолоджувальні рідини для процесів металопрокатки містять від 5% до 10 % різних емульгаторів - ПАР- аніонного або неіонного типу. До складу ЗОР, входять також такі компоненти: жирні кислоти, естери жирних кислот, аліфатичні спирти та промоторні розчини - які підтримують високу колоїдну сталість концентрату ЗОР при зберіганні і використанні. Додавання протизадирних поверхнево-активних речовин-ПАР в складі ЗОР, зокрема триалкіль- та триарилфосфорвмісні сполуки, допомагає знизити коефіцієнт

тертя та прилипання металу до верстатів та забезпечує високу якість оброблювальної поверхні металічного прокату . також склад ЗОР може включати пригнічувачі корозії, наприклад, алканоламіди, сульфонати та бактерицидні добавки. Новим науковим напрямком дослідження є розробка: водні, водоемульсійні, воднодисперсні ЗОР на основі нафтових гудронів і триетаноламіну (C6H15NO3) або (HO-CH2CH2)3N) — продуктів, які отримані при дистилюванні жирні кислоти з рослинних олій та промислових жирів. Досліджено, що сталість таких водні, водоемульсійні, воднодисперсні змащувально-охолоджувальних речовин визначається хімічним складом мінеральних олив - (HO-CH2CH2)3N), співвідношенням складових, а також сконцентрованістю емульсії чи суспензії при використанні. Доведено, що час використання ЗОР проявляється як обмежений фактор, який визначає економічну результативність технологічного процесу обробки металів та їх сплавів. Many studies було доведено, що новітні композиції ЗОР зберігають свої властивості протягом довгого часу використання від 6 до 12 місяців, а при умові спеціального обладнання із правильним очищенням — навіть до 3 років. Див. таб.1.4.

Таблиця 1.4. Основні переваги водно-оливних емульсій, зокрема в порівнянні з іншими типами ЗОР

1. Абсолютна негорючість та відсутність вибухонебезпеки водно-оливних емульсій ЗОР.
2. Значно меншу в’язкість водно-оливних емульсій ЗОР, яка є стабільною в широкому діапазоні робочих температур (майже в 20 разів менша).
3. Менша схильність таких ЗОР до піноутворення та розчинності повітря.
4. Економічність, відсутність корозійної дії нових ЗОР на металеві деталі, що омиваються, та зниження впливу на набухання ущільнень з гумових сумішей

РОЗДІЛ 2
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Фізико-хімічні властивості сировини, ЗОР, металів та їх сплавів та сплавів .

При експериментальній роботі, нами для отримання водно-оливних емульсій хімічно активних змащувально-охолоджуючих рідин (ХАЗОР) нами, в лабораторії кафедри хімії, факультету природничих наук Карпатського університету в м. Івано-Франківськ, були приготовлені та випробувані наступні типи ПАР реагентів для нових композицій ЗОР див. Таб .2.1.1

Таб.2.1.1. Склад концентрату присадки ВНИИНП-117

1. Легкий екстракт від очистки трансформаторного оливи	77,4%
2. Каптакс	0,5%
3. Стеарат хрому	0,1%
4. Нафтенат калію	15,0%
5. Сульфат натрію	6,0%
6. Двохатомний спирт	1,9%

Емульсію на основі присадок марки ВНИИНП -117 в лабораторії кафедри хімії, готували шляхом розведення у концентрату воді ЗОР, з розрахунку 1,5-2,0% концентрату в воді таб..2.1.1..

Таб.2.1.2. Склад концентрату присадки МЗ-25 до СТУ 36-13-650-61

1. Олеїнова кислота технічна (ГОСТ 7580-55)	10,5-11,0%
2. Триетаноламін (ТУ1931-55)	4,5-5,0%
3. Спеціальні добавки	до 3%
4. олива індустріальне “20”	решта до 100%

Емульсія на основі присадок марки МЗ-25 в лабораторії кафедри хімії готували

шляхом розведення концентрату у воді і складається з розрахунку 5% концентрату ЗОР в воді таб.2.1.2..

Таб.2.1.3. Склад концентрату присадки 59Ц по ТУМЗ-34-63

1. Фракція СЖК (С10-С16)(ВСТУ 108-61)	10,5+/-1%
2. Триетаноламін (ТУ 1931-55)	5,0+/-1%
3. Спецдобавки	до 3%
4. олива трансформаторне (ГОСТ 982-56)	решта до 100%

Емульсія на основі присадок марки 59Ц в лабораторії кафедри хімії, готували шляхом розведення концентрату у воді і складається з розрахунку 2% концентрату ЗОР в воді. Таб.2.1.4.

Таб.2.1.4. Склад концентрату присадки ВИУМ-65

1. Олеїнова кислота технічна (ГОСТ 7580-55)	10,5-11,0%
2. Триетаноламін (ТУ 1931-55)	4,5-5,0%
3. олива індустріальне “20” (ГОСТ 1707-51)	до 100%
4. Дибутилфталат (ГОСТ 8728-58) готується шляхом розведення концентрату у воді з розрахунку 5% концентрату у воді	2-3% емульсія

Присадка марки ВіУМ-65 таб.2.1.4. розроблена на основі базової присадок МЗ-25 шляхом модифікації її складу дибутилфталатом. Останній, ДБФ-дибутилфталат, виконує функцію спеціального інгібітора корозії та пластифікатора, дія якого спрямована на нейтралізацію агресивного впливу мінералізованих вод та інших агресивних компонентів.

У результаті проведених нами лабораторних досліджень можна зробити підсумок, що для використання у системах постачання змащувально-охолоджувальних та гідравлічних рідин у приводах механізованого кріплення та гірничо-шахтної обробки металу, найбільш доцільним для практичного

використання є спеціальні водоемульсії на основі ПАР реагентів марки ВіУМ-65 та 59Ц-65. ВіУМ-65 та 59Ц-65- проявляють високі фізико-хімічні та експлуатаційні властивості при обробці металу.

Було показано також, що емульсії і суспензії, виготовлені на основі присадок марки ВНИИНП-117, за своїми параметрами є аналогічними до робочих рідин на базі марки ВіУМ-65 та 59Ц-65. Однак водних емульсійні системи на основі ПАР та реагентів марки ВіУМ-65 і 59Ц-65 демонструють низку техніко-економічних переваг порівняно з відомою емульсією на основі марки ВНИИНП-117. Основні переваги їх наведено в Таблиці 2.1.5.

Таб..2.1.5.: Переваги емульсій, ВИУМ-65 і 59Ц-65

1. Краша корозійну стійкість і наявність консервуючих характеристик, оскільки емульсія на базі присадки ВНИИНП-117 не має консервуючих характеристик.
2. Кращі антизадирні властивості.
3. Повна інертність до гумових ущільнень.
4. Можливість розведення присадок звичайною водопровідною водою з жорсткістю 6-7 мг екв/дм^3. Для розведення присадки ВНИИНП-117 необхідна м'яка вода з жорсткістю не більше 3-4 мг екв/дм^3.

Використання приведених водних емульсій ВіУМ-65 та 59Ц-65 дозволяє збільшити термін служби гумово-ущільнювачів в 2-3 рази в порівнянні з оливовмісними ЗОР. Водночас, емульсія з новою присадкою марки ВНИИНП-117 приводить до прискорене старіння гумових ущільнень та деталей. Зміна кінематичної в'язкості водно-оливних водних емульсій на основі ПАР та реагентів марки МЗ-25 і ВНИИНП-117, залежно від температури і процентного вмісту ПАР та реагентів, представлена в таблицях 2.1.6 і на рисугках 2.1 та 2.2.

Таблиця 2.1.6. Нафтові овива, що використовуються як робочі рідини для гідроприводу гірничих машин

Сорт олива	ГОСТ	В'язкість при 50 °С	Температура °С	Рекомендова	Об'ємна

						на границя робочих температур °С	вага, кг/м³
		Кінематична в'язкість сст	Умовна в'язкість сек	Спалахує не нижче	Замерзання не вище		
Індустріальне "12"	1707-51	10-14	1,8-2,26	-30	165	-20 +40	876-891
Індустріальне "20"	1707-51	77-23	2,6-3,31	-20	170	0÷60	881-901
Індустріальне "30"	1707-51	27-33	3,8-4,59	-15	180	10÷60	886-916
Індустріальне "45"	1707-51	38-52	5,7-7,07	-10	190	10÷60	890-930
Індустріальне "50"	1707-51	42-58	5,7-7,86	-20	200	10÷70	890-930
Веретенне АУ	1642-50	12-14	2,0-2,26	-45	163	-30 +70	888-896
Турбінне "22"		20-23	2,9-2,32	-15	180	5÷70	901
Турбінне "30"		28-32	3,9-4,4	-10	180	10÷70	901
Турбінне "46"		44-48	6,0-6,5	-10	195	10÷80	920
Турбінне "57"		55-59	7,5-7,9	-10	195	10÷80	930

Таблиця 2.2. Зміна кінематичної в'язкості водно-змащувальної емульсії ЗОР - змазуючо-охолоджуючих рідин

Концентрації присадки у воді. %	В'язкість при температурі, в (сст)			
	Емульсія на базарі присадки МЗ-25		Емульсія на базарі присадки ВНИИНП-117	
	20 °С	30 °С	20 °С	30 °С
2	-	-	1,085	0,875
3	1,05	0,892	1,12	0,935
10	1,41	1,18	1,48	1,215
20	2,26	1,91	2,20	1,78
30	5,0	3,36	3,37	2,93
40	28,0	12,35	6,35	5,92
50	115,0	60,05	33,5	28,5

Як видно з представленого на рисунку 2.1, кіпематична в'язкість водно-оливних водних емульсій суттєво зростає при введенні до 60% спеціальних сплавів з них марки М3-25, досягаючи значень 100-150 еСт. Нри додаванні 55 % спеціальні сплавів з них марки ВНИИНП-117 в'язкість підвищується до рівня 28-35 сСт, однак при подальшому зростанні вмісту ПАР реагентів цей показник стабілізується. Однак слід зазначити, що стабільність таких водних емульсій у технологічного процесі зберганння має тенденцію до зниження ефективності при розшаруванні.

2.2. Фізико-хімічні властивості змащувально-охолоджувальних рідин, металів та їх сплавів.

Швидке зростання навантажень та швидкостей вузлів тертя при обробці металів під час робочого процесу,та всебічне утруднення умов обробки металів та їх сплавів, потребують постійного поліпшення робочих параметрів трибо логічних систем та реагентів. Присутність масових конструкційних варіантів вузлів тертя та ковзання обробки металів та багатогранність умов їх практичного використання, не дають можливості утворення єдиного металів та їх сплавів та універсальної технології обробки металу, щоб комплексно

виконати всі завдання, що існують в цій галузі. Найбільш економічно доцільнішим і виправданим на практиці вирішенням проблеми є розробка та випробування у роботі нових змащувально-охолоджувальних речовин. Впровадження у технології ЗОР спеціальних ПАР (поверхнево-активних речовин) допомагає зменшенню рівня вільної енергії на поверхні тертя і ковзання, що забезпечує ефект пластифікації зони контакту металів та їх сплавів по товщині. У залежності від хімічної будови змащувально-охолоджувальних речовин і середовища металу, ЗОР можна користуватись у різних галузях промисловості: як плівки для захисту вузлів тертя, а також як технологічні середовища при обробці металів та їх сплавів різанням, свердлінням,та поліруванням.

У результаті цього, нами було проведено лабораторне вивчення синтезу речовин ЗОРідин з нітрил акрилової кислоти — НАК, які можуть використовуватися в скалді, як спеціальні, або самостійні ЗОР.

Фізико-хімічні та трибологічні характеристики вихідних хімічних складових, що використовувалися для утворення нітрил акрилової кислоти НАК, наведені у Таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 Фізико-хімічні властивості вихідних компонентів для ЗОР

Найменування показників сировини, показників якості, одиниці вимірювання	Значення показників якості	Номери стандартів або ТУ
Нітрил акрилової кислоти (НАК)	ХПА ЗОР рідина без механічних домішок	ГОСТ 11097-73
- зовнішній вигляд		
- границі застосування при 760 мм. рт. ст., °С		
початок кипіння	74,5	
кінець кипіння	79,5	
- густина при 20 °С, г/см³	0,800	
- показники заломлення при 20 °С	1,39	
- вміст води, %	0,6	
Етилендиамінтехнічний (ЕДТ)	ХПА ЗОР безбарвна рідина	
- зовнішній вигляд	92	ТУ 6-02-622-81
- масова частка етилендіаміну, %	0,92	
- вміст аміаку,%	1,4575	
- показники заломлення		
Диетилентриамін (ДЕТА)	безбарвна рідина	
- зовнішній вигляд	0,962	
- густина при 20 °С, г/см³	97,0	ТУ 6-02-914-86
- вміст диетилентриаміну,%		
- показники заломлення	1,4574	
Триетилентетрамін (ТЕТА)	жовтувата рідина	
- зовнішній вигляд	0,97	
- густина при 20 °С, г/см³	1,4976	
- показники заломлення	2,0	ТУ 6-02-1099-77
- вміст води,%		

Табл.2.3.Фізико-хімічні властивості вихідних компонентів для синтезу ЗОР

Найменування показників сировини, показників якості, одиниці вимірювання	Значення показників якості	Номери стандартів або ТУ
1. Тетраетиленпентамін (ТЕПА) - зовнішній вигляд - густина при 20 °С, г/см³ - показники заломлення - вміст води,%	 жовта рідина 0,997	
2. Поліетиленполіаміни (ПЕПА)марка 3 - зовнішній вигляд - густина при 20 °С, г/см³ - вміст води, % - масова частка фракції, що відганяється при надлишковому тиску 1,3 кПа (10 мм.рт.ст.) в температурних границях від 160 до 210 °С	2,0 темно-жовта рідина 1,0 2,0 97,7	ТУ 6-02-1099-77 ТУ 6-02-1099-77

2.3.Методи фосфатування поліетиленгліколів (ПЕГ) кислотою H_3PO_4

Хімічний механізм робочого процесу утворення нітрил акрилової кислоти- НАК полягав у наступних діях. Одним із способів одержання нітрили акрилової кислоти НАК для ПАР і ЗОР-змащувально-охолоджувальних рідин є хімічний, та базується на реакції з'єднання НАК -нітрилу акрилової кислоти з

етиленамінами-ЕДА по кінцевих аміногрупах згідно показано на наступних схемах реакцій №2.1-2.5:

1.НЕДА-нітрил етилендіаму:

$$\begin{array}{l} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH_2 \end{array} \xrightarrow{+2CH_2=CH-C\equiv N} \begin{array}{l} CH_2-NH-CH_2-CH_2CN \\ | \\ CH_2-NH-CH_2-CH_2CN \end{array} \qquad (2.1)$$

2.НДЕТА-нітрил діетилтетрааміну:

$$\begin{array}{l} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2{\sim}CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2CN \end{array} +$$

$$+2CH_2=CH-C\equiv N \rightarrow \begin{array}{l} NHCH2-NH2 \\ | \\ CH_2{\sim}CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2CN \end{array} \qquad (2.2)$$

3.НТЕТА-нітрилтетраетилен тетрааміну:

$$\begin{array}{l} CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2 \end{array} \xrightarrow{+2CH_2=CH-C\equiv N} CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2CN$$

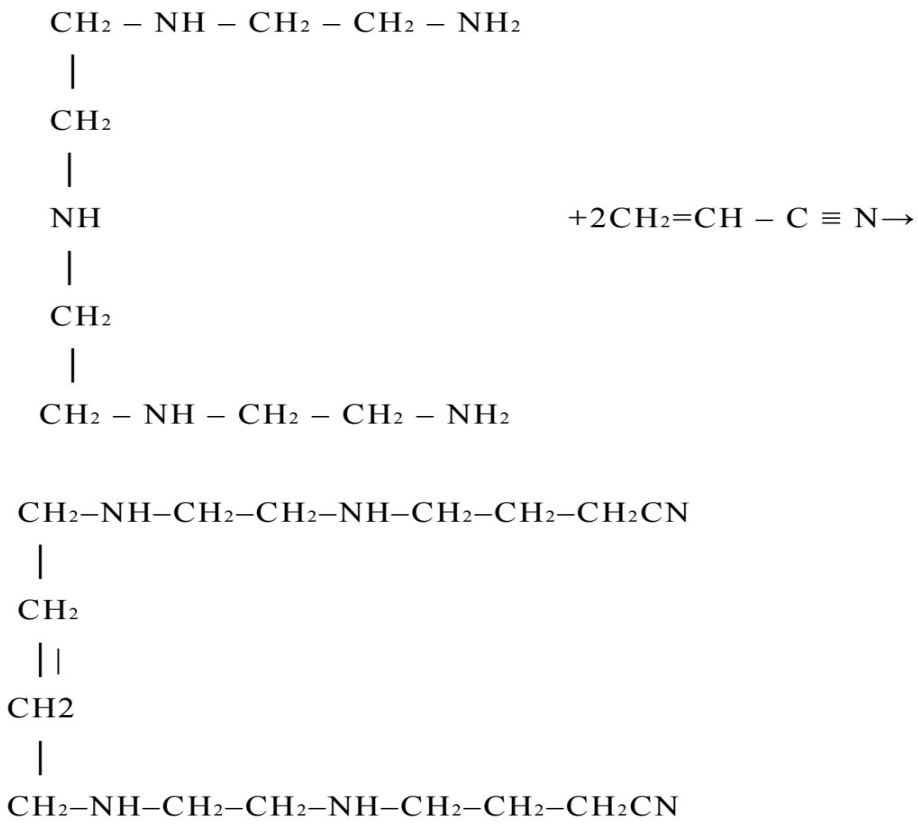
$$\rightarrow CH2CN-CH2-CH2-NH\text{-}CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2CN \qquad (2.3)$$

4.НПЕПА-нітрилполіетиленполіаміну

$$\begin{array}{l} CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH \\ | \\ CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH \end{array} \xrightarrow{+2CH_2=CH-C\equiv N}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CN \\ | \\ CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CN \end{array} \qquad (2.4)$$

5.НТЕПА-нітрилтетраетиленполіаміну



Наведені реакції належать до екзотермічних та відбуваються з вивільненням тепла. Тепловий ефект реакції при цьому дорівнює 93 кДж/моль.

2.4. Синтез поверхнево-активних речовин-(ПАР) на основі нітрилів акрилової кислоти -НАК.

Для отримання складних олігомерних acrylic acid nitriles, основою для яких виступає моноакрилонітрил (НАК) проводили на лабораторній установці в лабораторії кафедри хімії , її схема представлена на рисунку 2.2. Опис установки: у чотирьохгорлу скляну колбу-реактор (поз.3.рис.2.2.) поміщали розрахункову масу реагенту-етилендиаміну-ЕДА. Після того, яку увімкнули змішувач, ми розпочали введення дозами нітрилу акрилової кислоти-НАК через крапельну воронку (поз.4.рис.2.2.). При екзотермічному характері цієї реакції між ЕДА і НАК спостерігалося нагрівання суміші від кімнатної до робочої температури, що становила 60 °С.

Необхідний температурний режим в колбі тримали на рівні 60 °С, що забезпечувалось водяною банею і електротемостатом поз1. Рис.2.2 Розхід безперервної подачі нітрили акрилової кислоти НАК змінювали в межах 5-10 мг/хв. Для того, щоб піймати та конденсувати пари, що виділяли реагенти нітрил акрилової кислоти -НАК та етиленаміну-ЕДА, реактор було обладнано зворотним скляним холодильником (поз.5.рис.2.2.).

Після подачі всієї кількості необхідного НАК, масу реакції утримували за температури 60°С, на протязі 2 год., для закінчення дії реакції хімічної взаємодії компонентів. Співвідношення молів вихідних складових та особливостей нітрилів акрилової кислоти НАК, які було синтезовано, представлено і узагальнено в Таблиці 2.4.

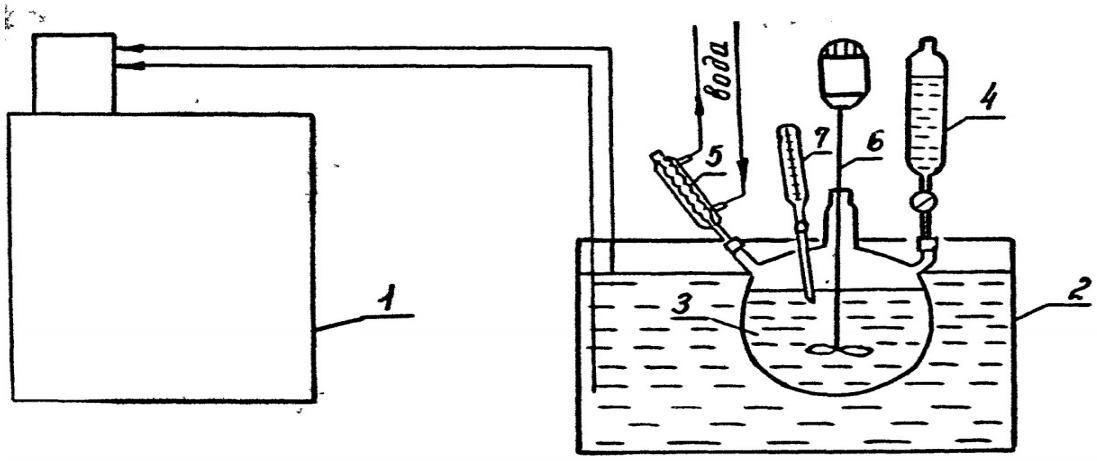


Рис. 2.2. Схема лабораторної установки синтезу амінонітрилів
1 – ультра термостат; 2 – водяна баня;3 – колба-реактор;4 – ділильна лійка;
5 – кульковий холодильник; 6 – мішалка з приводом;7 - термометр

Таблиця 2.4 Синтез і властивості нітрил акрилової кислоти (НАК) для ЗОР

Амінонітрил	Співвідношення етиленамін: НАК, м.ч.	Молекулярна маса	Зовнішній вигляд	Густина, г/см^3

			ЗОР	
1.N,N-ди (β-нітрилетил)			в'язка рідина	
Етилендиаміна - 1,2 (ЦЕДА)	1:1,76	166		1,0
2.N,N-ди (β-нітрилетил) диетилентриаміна - 1,2 (ЦДЕТА)			жовтувата в'язка рідина	
3. N,N-ди (β-нітрилетил) триетилентетраміна - 1,6 (ЦТЕТА)	1:1,03	209	жовта в'язка рідина	1,04
4. N,N-ди (β-нітрилетил) Тетраетиленаміна - 1,8 (ЦТЕПА)	1:0,73	252	жовта в'язка рідина	1,08
5. N,N-ди (β-нітрилетил) поліетиленполіаміна (ЦПЕПА)	1:0,56	295	темно-коричнева в'язка рідина	1,1
	1:0,52	310		1,1

У таблиці 2.4. наведені фіз-хімічні властивості отриманих 4 видів acrylic acid nitriles (НАК) для синтезу спеціальних змащувально охолоджуючих рідин- ЗОР.

РОЗДІЛ 3
РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1.Експериментальне дослідження очистки робочої поверхні при металообробці в середовищі нітрилів акрилової кислоти-НАК

Витривалістю, тобто здатністю металу або його сплавів протистояти механічному руйнуванню при обробці -тертя, удар або вплив абразивних матеріалів, що залишає сталими його властивості і форму для використаного матеріалу-сталі марки “40Х” та металу контр. тіла-одна з найпопулярніших конструкційних легованих сталей (хромиста). Відрізняється високою міцністю, зносостійкістю та здатністю витримувати значні механічні навантаження, що діє в області тертя, встановлювали у проміжку дуже тривалого часу, який становив 240 годин досліджень у широких межах при навантаженнях та швидкостях випробувань. Проаналізовані результати отриманих в експерименті даних , зображені на рис. №№3.1-3.4, доводить, що використання випробуваних нами нітрил акрилової кислоти -НАК, як робочого середовища сприяє суттєвому зниженню механічного руйнування сталевих деталей, порівняно з застосуванням відомої стандартної оливи марки "Індустріальна-30”- (Індустріальна-30).

Було зображено, що інтенсивність зносостійкості деталей зі сталі “40Х” при зусиллі навантаження- 1,5 МПа та швидкості ковзання 0,67 м/с у середовищі нітрил акрилової кислоти НАК - збільшується у 2-3 рази див. (рис. 3.2), а зносостійкість інших матеріалів при таких самих умовах — у 2 рази (рис. 3.4). Це доводить переважаючий вплив марки сталі на її трибологічну поведінку: більш пластична та крупнозерниста сталь “40Х”:

1. Fe-залізо близько 97%,.
2. Вуглець-С=0,36-0,44%,
3. Хром-Cr=0,80-1,10%,
4. Марганець (Mn)) = 0,50 -0,80%,

5. Кремній (Si) = 0,17 - 0,37%,
6. Нікель (Ni і Мідь Cu - не більше-0,30%) ,

Сталь “40Х” проявляє велику чутливість до хімічної дії агресивного середовища, в порівнянні із міцнішою дрібнозернистою сталлю марки ХВГ.

У проведеному дослідженні наведена інформація, яка стосується витривалості прокладок за середніх режимів навантаження (близько-1,5МПа та 0,67м/с), тому що, це підтверджують численні літературні дані, правила зносостійкості обох елементів спряженої пари тертя у ПАСередовищах є корельованими-подібними трибо-поверхнево-активними технологічними процесами, що відбуваються у межі взаємодії фрикційного контакту металу і різця.

3.2. Вплив параметрів на режими очистки робочої поверхні металів з ЗОР

Витривалість на режими очистки робочої поверхні металів та сплавів з ЗОР при зростанні питомого тиску понад 0,75 МПа (рис. 3.1) не впливає та не спияє зміні правил використання, але при цьому інтенсифікує технологічний процес диспергування металу, який спостерігається при збільшенні проміжку у показниках стійкості до використання між базовою оливою та (середовища та основа) середовищами. Особливо можна відзначити розбіжності у кінетиці технологічний процес обробки металів та їх сплавів: якщо зношування у середовищі змащувально-охолоджувальних рідин має лінійний характер, то в середовищі нітрил акрилової кислоти- НАК, особливо при невисоких навантаженнях (див.рис. 3.1), кінетичні криві втрати маси металу показують затухаючий характер.

Це явище можна охарактеризувати формуванням на робочих поверхнях оброблювального металу плівок для захосту — продуктів трибоповерхнево-активних реакцій, які адсорбуються на поверхні та взаємодіють з металом через фізичні та хімічні реакції. Вони покращують змочуваність, витісняють вологу,

запобігають корозії та зменшують тертя та частково гальмують інтенсивність зношування.

Збільщення ковзаючої швидкості при обробці металу із 0,9 м/с (рис. 3.4) до 1,2 м/с (рис. 3.3) за сталого питомого тиску=(1,5 МПа) за формулою:

$$P = F/S \quad (1)$$

де: P — питомий тиск (вимірюється в Паскалях - Па, F — сила, що діє перпендикулярно до поверхні (в Ньютонах, (S) площа поверхні контакту в $м^2$.

Ці фактори спричиняють значне збільшення зносу металів та їх сплавів у абсолютних і відносних величинах. Тоді різниця, яка спостерігається у показниках зносостійкості ЗОР (на основі чистої оливи) та середовища- нітрил акрилової кислоти - НАК досягає чотирикратного значення на користь змащувально-охолоджувальної рідини.

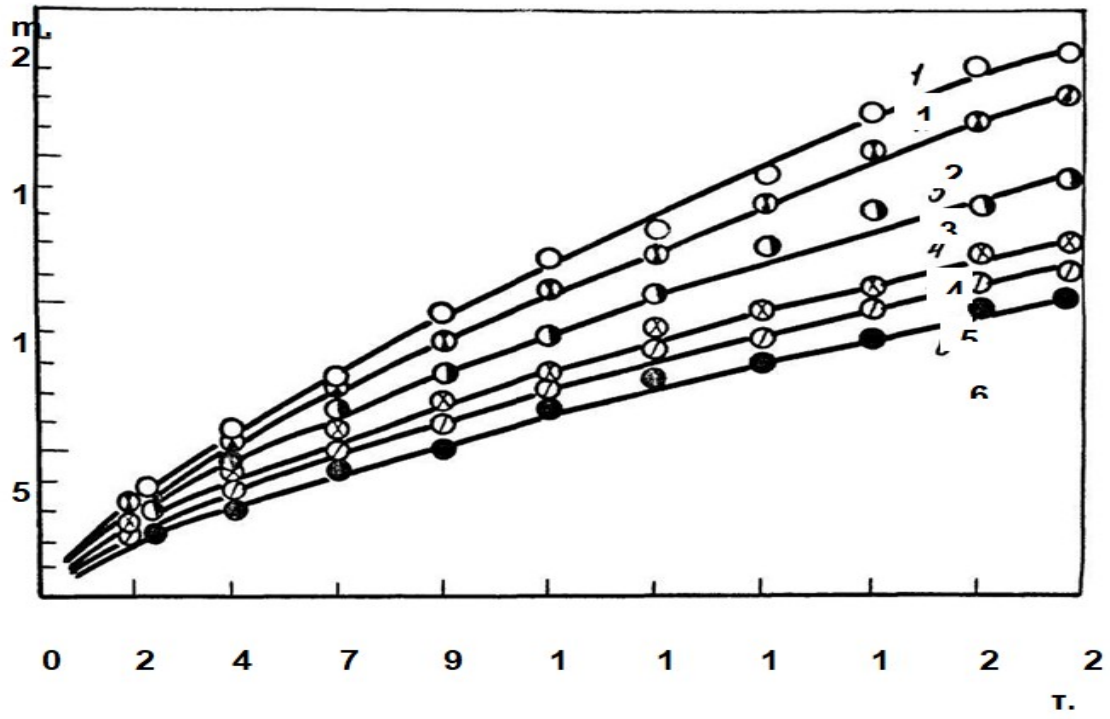


Рис. 3.1. Кінетика зносу металів та їх сплавів марок “40Х” при Р = 0,75 МПа і V= 0,67 м/с в середовищі нітрилів акрилової кислоти НАК: 1. - ЦЕДА; 2-ЦДЕТА; 3-ЦТЕТА; 4-ЦТЕПА;5 - ЦПЕПА; 6 - олива „Індустріальне 30".

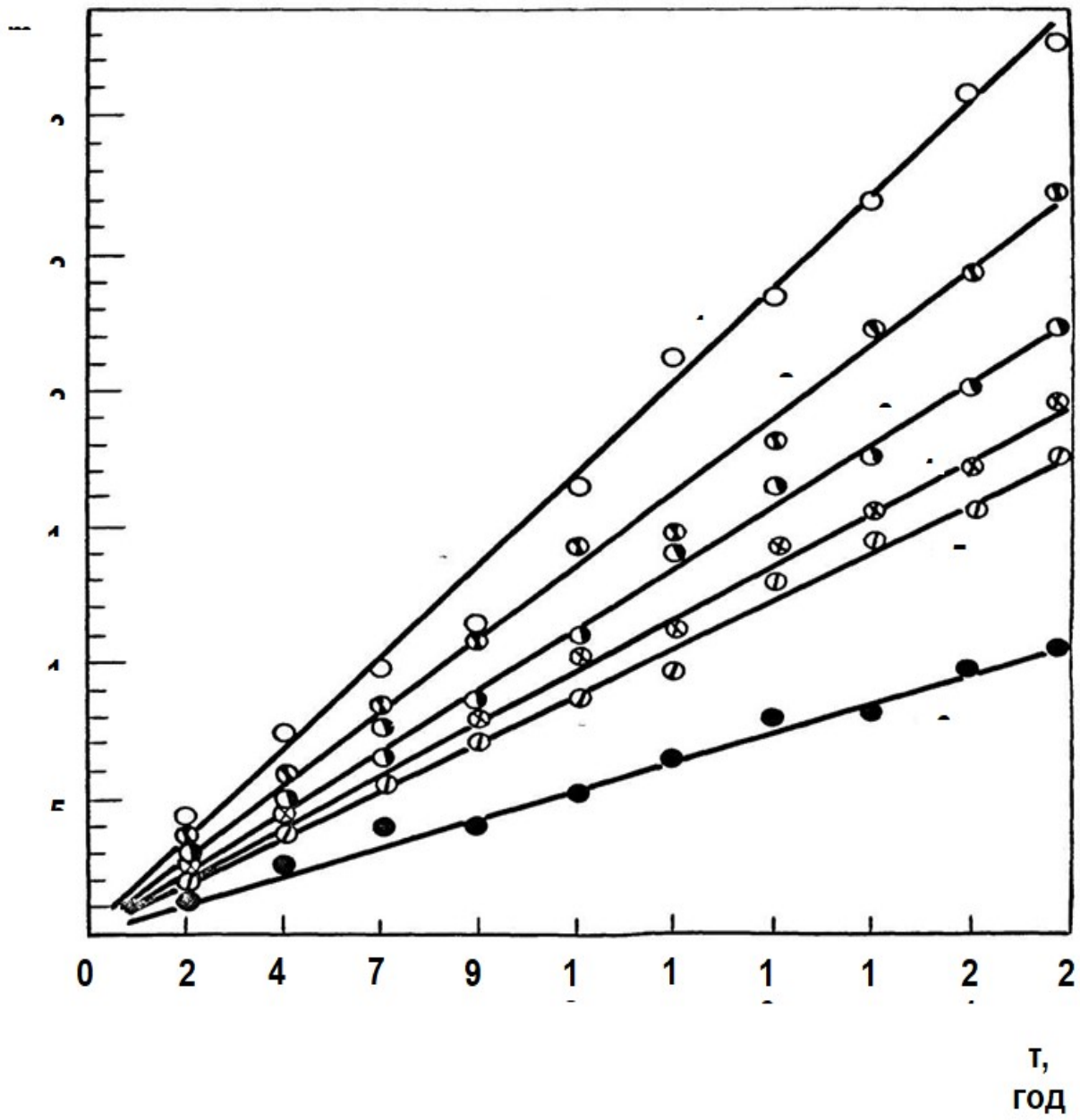


Рис. 3.2. Кінетика зносу металів та їх сплавів, марок “40Х” при Р = 0,75 МПа і V= 0,67 м/с в середовищі нітрилів акрилової кислоти НАК: 1. - ЦЕДА; 2 ЦДЕТА; 3-ЦТЕТА; 4-ЦТЕПА; 5 - ЦПЕПА; 6 - олива „Індустріальне 30".

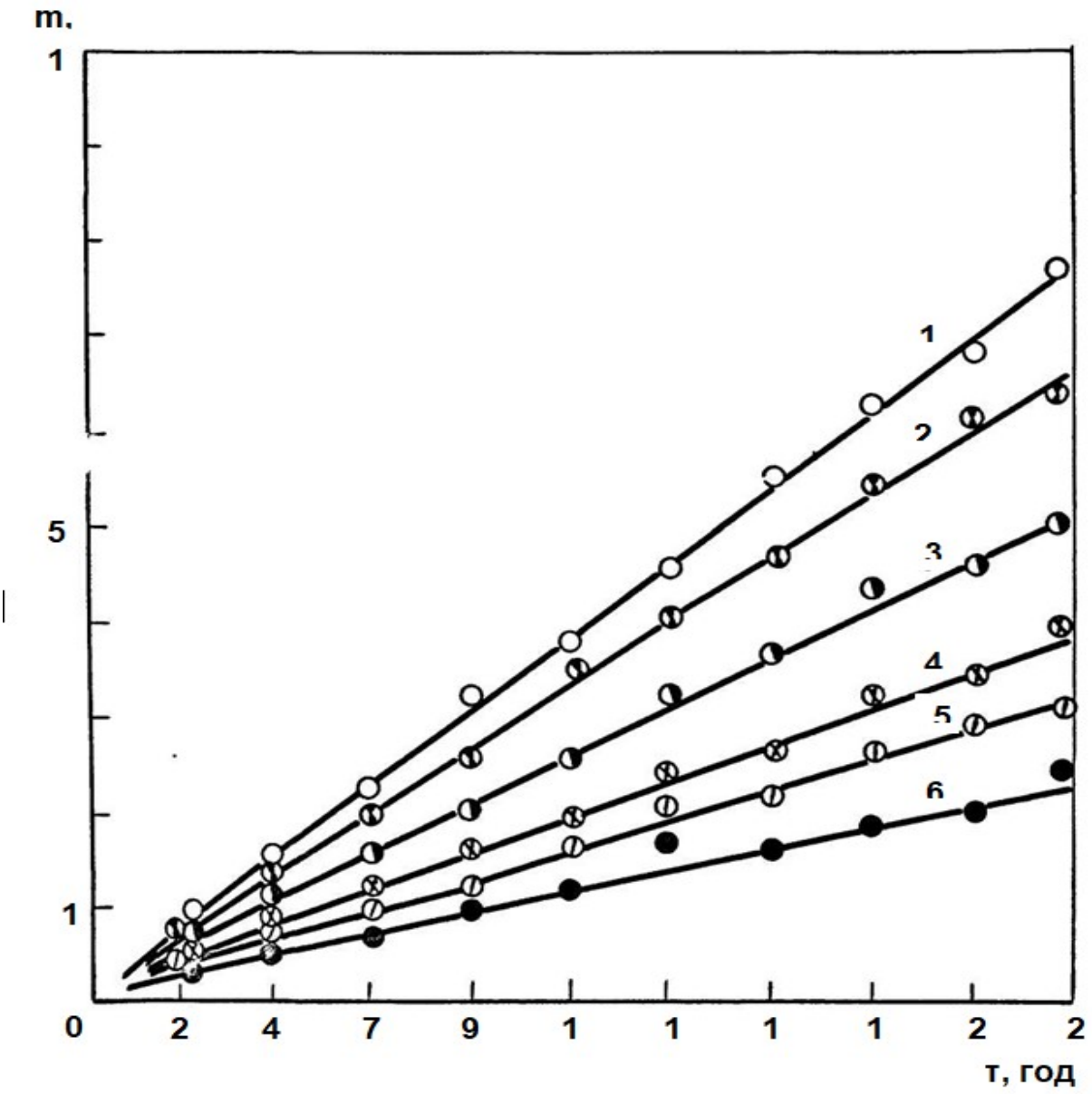


Рис. 3.3. Кінетика зносу металів та їх сплавів марок “40Х” при Р = 1,5 МПа і V= 0,9 м/с в середовищі нітрилів акрилової кислоти НАК: 1. - ЦЕДА; 2 - ЦДЕТА; 3.-ЦТЕТА;4-ЦТЕПА; 5 - ЦПЕПА; 6 - олива „Індустріальне 30".

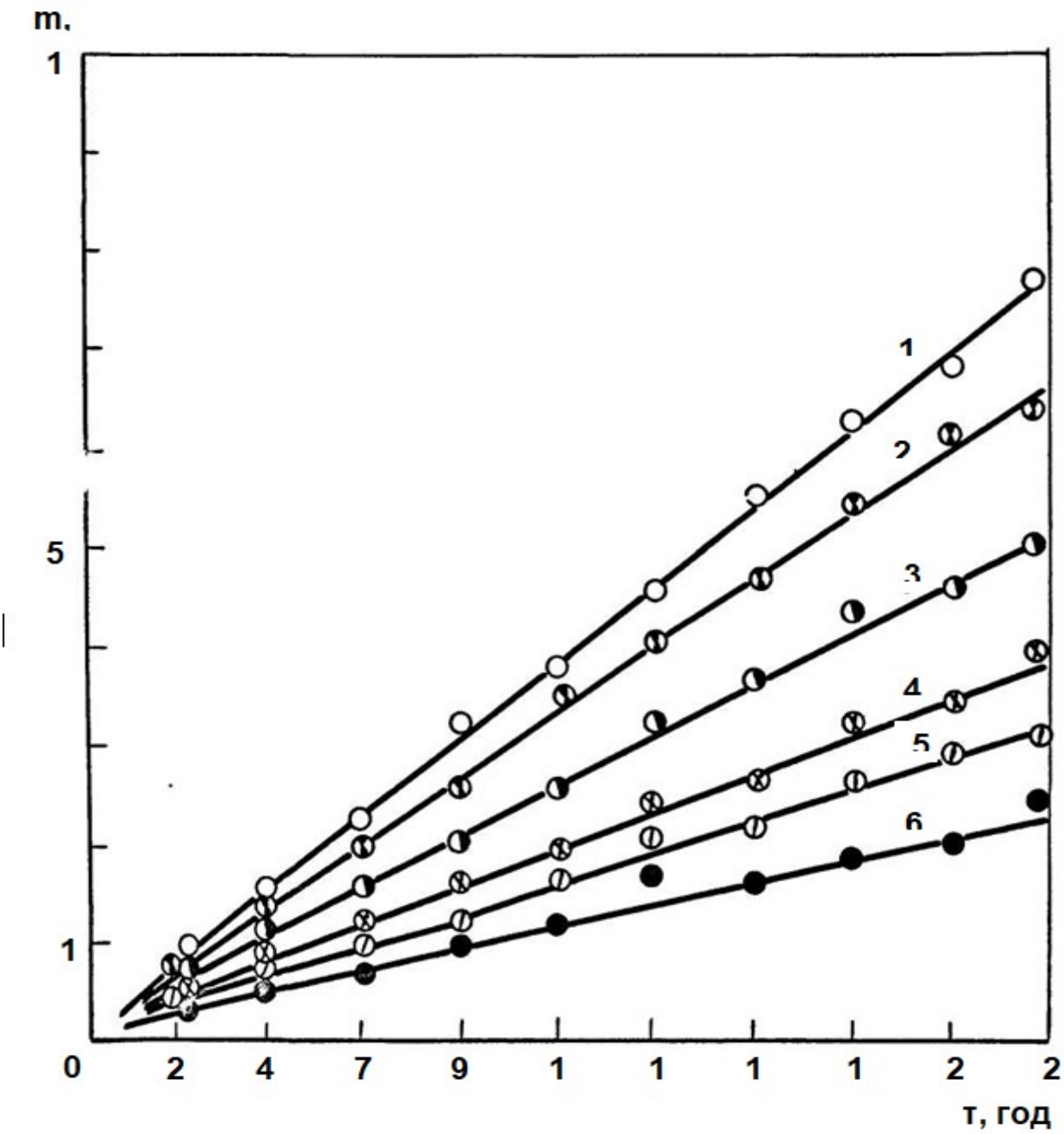


Рис. 3.4. Кінетика зносу металів та їх сплавів марок “40Х” при Р = 3,0 МПа і V= 0,67 м/с в середовищі нітрилів акрилової кислоти НАК: 1. - ЦЕДА; 2 ЦДЕТА; 3-ЦТЕТА; 4-ЦТЕПА;5 - ЦПЕПА; 6 — олива „Індустріальне 30".

ВИСНОВКИ

1. У бакалаврській роботі в літературно-патентний пошук різних видів хімічно активних змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР), а також методів їх отримання та фізико-хімічних властивостей.
2. Було проведено експериментальні дослідження та додатковий синтез ПАР та реагентів для хімічно активних змащувально-охолоджувальних рідин ЗОР марок ВНИИНП-117 і М3-25 на основі турбінних і веретенних олив та масел.
3. Вивчено зміну кінематичної в'язкості отриманих водних емульсій поверхнево-активних змащувально-охолоджувальних рідин ЗОР, залежно від кількості введених ПАР та реагентів. Показано, що при введенні до 60% присадок в'язкість водно-олинних водних емульсії зростає до 100-150 ест, після чого стабілізується.
4. Здійснено синтез і досліджено механізм отримання нітрилів акрилової кислоти НАК як ПАР та реагентів і самостійних змащувально-охолоджувальних рідин ЗОР. Для цього створено лабораторну установку та досліджено властивості отриманих речовин.
5. Показано, що аміноніт рили на основі поліетиленполіамінів проявляють поверхнево-активні властивості- ПАР відносно робочої поверхні металів та їх сплавів при терті-ковзанні та металообробці змащувально-охолоджувальними рідинами -ЗОР. Адсорбуючись на поверхнях тертя, вони сприяють зниженню поверхневої міцності металу.
6. Виявлено, що внаслідок диспергування поверхневих шарів при терті в середовищі нітрилів акрилової кислоти НАК інтенсивність зносу (руйнування) оброблюваного металу зростає у 2-5 разів порівняно з обробкою оливними змащувально-охолоджувальних рідин ЗОР, що свідчить про полегшення механічної обробки металу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ

1. Бабак О. С., Шевченко Л. П. Вплив складу емульсійних ЗОР на корозійну стійкість металів. Вісник Черкаського державного технологічного університету. 2022. № 1. С. 66-72.
2. Барановська І. О. Технологічні рідини у процесах механічної обробки : підручник. Київ : Каравела, 2022. 260 с.
3. Білан І. П. Сучасні тенденції розвитку мастильно-охолоджувальних рідин для металообробки. Машинобудування України. 2025. № 1. С. 21-29.
4. Бойченко С. В., Іванов С. В. Сучасні мастильно-охолоджувальні технологічні середовища в машинобудуванні : навч. посіб. Київ : НАУ, 2021. 214 с.
5. Бондаренко Н. Г., Кузьменко В. І. Хімічні аспекти синтезу присадок для ЗОР. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2024. № 1. С. 14-22.
6. Гаврилюк С. І., Олійник Р. М. Вплив ПАР на стабільність емульсійних систем ЗОР. Вісник Одеського національного університету. Хімія. 2022. Т. 27, № 3. С. 73-80.
7. Гончарук В. В., Білоус І. М. Водорозчинні мастильно-охолоджувальні рідини нового покоління. Наукові вісті КПІ. 2023. № 1. С. 39-47.
8. Гуменний О. В., Рябченко Л. І. Синтетичні ефіри у складі екологічних ЗОР. Нафтогазова енергетика. 2024. № 1. С. 92-99.
9. Гуменюк О. В. Екологічна безпечність синтетичних змащувально-охолоджувальних рідин. Екологічні науки. 2021. № 5. С. 91-97.
10. Дмитренко В. І., Зезекало І. Г., Кроль А. П. Дослідження екологічно-безпечних змащувальних добавок до бурових рідин. Вісник НТУ “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. 2025. № 2. С. 15-22.
11. Долматов Ю. О., Кравченко О. П. Хімія та технологія змащувально-охолоджувальних рідин : підручник. Харків : Факт, 2022. 286 с.

12. Кіріченко В. О., Супрун Т. М. Біостійкість сучасних змащувально-охолоджувальних рідин. Мікробіологія і біотехнологія. 2022. № 4. С. 101-108.
13. Клименко В. П. Сучасні методи контролю якості мастильно-охолоджувальних рідин : навч. посіб. Запоріжжя : ЗНУ, 2023. 205 с.
14. Коваленко І. С. Хімія емульсій та суспензій у технологічних рідинах : підручник. Одеса : Астропринт, 2021. 244 с.
15. Ковальчук Л. Я. Фізико-хімічні властивості синтетичних мастильно-охолоджувальних рідин. Хімічна інженерія. 2021. № 2. С. 55-61.
16. Куцан Ю. Г., Петренко В. А. Триботехнічні властивості сучасних мастильно-охолоджувальних рідин. Проблеми тертя та зношування. 2023. № 2. С. 45-52.
17. Лапенко Т. Г., Лапенко Г. О., Левченко С. В. Формування передумов для зниження професійних захворювань при обробітку металів точінням. *Інноваційні аспекти системи безпеки праці, захисту довкілля та техногенної безпеки*: Матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф., Полтава, 2021. С. 218-221.
18. Литвиненко М. Д. Основи трибохімії мастильних матеріалів : навч. посіб. Львів : Сполом, 2021. 240 с.
19. Марченко А. В. Екологічні аспекти використання мастильно-охолоджувальних рідин у металообробці. Техногенно-екологічна безпека. 2023. № 4. С. 12-18.
20. Мельник О. М. Корозійні інгібітори у складі охолоджувальних рідин : навч. посіб. Київ : НТУУ “КПІ”, 2021. 176 с.
21. Назаренко О. Ю., Федорченко М. В. Антибактеріальні добавки у складі водорозчинних ЗОР. Вісник Харківського національного університету. Хімія. 2023. № 38. С. 63-70.
22. ПАРленко Р. В. Трибологічні характеристики емульсійних мастильних систем. Авіаційно-космічна техніка і технологія. 2021. № 6. С. 89-95.

23. Пилипенко С. Г. Основи екологічної хімії технологічних рідин : монографія. Дніпро : Середняк Т. К., 2021. 232 с.
24. Поліщук В. П. Технологія приготування емульсійних ЗОР : монографія. Дніпро : Ліра, 2022. 198 с.
25. Романенко Т. О. Енергозбереження при використанні мастильно-охолоджувальних рідин. Енергетика і автоматика. 2023. № 5. С. 76-82.
26. Руденко О. М., Приходько В. І. Синтез поверхнево-активних компонентів для емульсійних ЗОР. Хімічна промисловість України. 2022. № 4. С. 18-24.
27. Сидоренко П. В., Нікітін Д. О. Аналіз сучасних методів очищення відпрацьованих ЗОР. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2024. № 1. С. 33-39.
28. Соколова Н. В., Грицай А. М. Вплив нанодобавок на мастильні властивості ЗОР. Фізика і хімія твердого тіла. 2024. № 2. С. 117-124.
29. Степанюк М. П. Аналіз токсичності компонентів мастильно-охолоджувальних рідин. Праці Таврійського державного агротехнологічного університету. 2023. № 2. С. 50-57.
30. Терещенко Ю. І., Вовк О. С. Дослідження в’язкісних характеристик ЗОР. Металознавство та обробка металів. 2021. № 3. С. 28-35.
31. Ткаченко І. П., Герасименко С. В. Дослідження теплофізичних властивостей охолоджувальних рідин. Вісник Сумського державного університету. Серія “Технічні науки”. 2021. № 3. С. 81-88.
32. Хутько М. В., Гордієнко О. А., Сидорук Т. І., Ранський А. П. Охолоджуючі рідини з покращеними екологічними та експлуатаційними властивостями. Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2021. № 3. С. 32-40.
33. Черненко А. І. Поверхнево-активні речовини у складі технологічних рідин : монографія. Харків : ХНУМГ, 2023. 220 с.
34. Шаповал О. А. Синтез біорозкладних компонентів для мастильно-охолоджувальних рідин. Хімічні проблеми сьогодення. 2024. № 2. С. 58-64.

35. Яковенко Д. М. Моделювання теплообмінних процесів у системах охолодження металорізальних верстатів : монографія. Київ : КНУТД, 2022. 190 с.