

УДК 621.892.6: 665.2

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ЯК ЕМУЛЬГАТОРА ЗМАЩУВАЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ РІДИН

О. І. БАЛИЦЬКИЙ, М. Р. ГАВРИЛЮК, Р. М. ДЕВЯТКІН, І. Р. ФЕДУСІВ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Синтезовано нові емульгатори із функцією інгібітора корозії шляхом модифікації соняшникової олії моноетиленаміном та етилендіаміном. Наведено ймовірні структурні формули цих емульгаторів. Отримані модельні змащувально-охолоджувальні рідини на дистильованій воді стабільні та володіють інгібувальними властивостями. Інгібувальну здатність визначено методом контактних пар відповідно до ГОСТ 6243-75. Показано дисперсність прямої та зворотної емульсії. Наведені експериментальні результати можуть бути використані під час розроблення нових рецептур змащувально-охолоджувальних рідин, що дасть змогу зменшити забруднення навколишнього середовища.

Ключові слова: *змащувально-охолоджувальні рідини, емульгатор, інгібітор корозії соняшникова олія, органічні аміни.*

Дослідження присвячене пошуку альтернатив застосуванню нафтопродуктів під час виготовлення змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР) для полегшення механічної обробки високолегованих сталей. У сучасних реаліях актуальним завданням є повна заміна нафтопродуктів на поновлювану рослинну сировину під час виробництва ЗОР. На основі продуктів модифікації рослинних олій (гірчичної) шляхом сульфатування, введенням N-вмісних гетероциклічних сполук відомі [1] інгібувальні композиції, які забезпечують високий протикорозійний захист конструкційних сталей, підвищують фізико-механічні та захисні властивості лакофарбових покривів. Водні емульсії нафтових олів отримують розбавленням водою емульсолів, що складаються з 40...80% нафтових олів і 20...60% емульгаторів, інгібіторів корозії, бактерицидів. Фізико-хімічні властивості ЗОР, а особливо їх стабільність визначаються властивостями емульгатора [2]. Це означає, що потрібно змінити властивості олій [3] так, щоб вони могли служити і емульгатором, і інгібітором корозії, а також змащувальним компонентом ЗОР [4]. Ефективність емульгатора тим вища, що більша спорідненість полярних частин його молекул до відповідних фаз емульсії. Щоб надати оліям потрібні властивості без багатостадійних хімічних перетворень, потрібно визначити ефективні речовини-модифікатори. Такими модифікаторами є органічні аміни [5–8] – ефективні поверхнево-активні речовини (ПАР) – солі амінів і карбонових кислот, жирні аміни. В більшості випадків вони мають високу реакційну здатність. Крім того, NH₂ – група в низці випадків здатна вступати в реакцію з подвійними зв'язками. Органічні аміни є продуктами масового виробництва, вони доступні і недорогі.

Методика досліджень. *Синтез емульгатора.* Щоб синтезувати ПАР емульгаторів і виготовити концентрат ЗОР на їх основі, використали соняшкову олію та органічні аміни. В конічну колбу, оснащену зворотним холодильником та магнетною мішалкою, поміщали 70 г соняшникової олії. Вміст тригліцеридів – 99,9%. Олію нагрівали до температури 60°C, додавали 2,35 г безводного (свіжо-

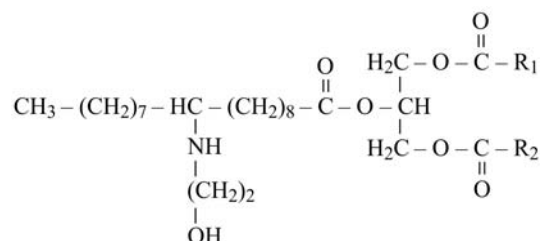
переганого над металічним натрієм) моноетаноламіну (МЕА). Співвідношення реагентів становило 0,5 mol МЕА на 1 mol олії. Аналогічно синтезували за співвідношення 1 mol етилендіаміну (ЕДА) (6 g) на 2 mol олії (180 g).

Вторинний амін визначали реакцією з нітропрусидом натрію (натрій нітрозилпентаціаноферат $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [9]. За присутності оцтового альдегіду спостерігали характерне синє забарвлення.

Визначення стабільності модельної емульсії. Модельну емульсію готували так. В циліндр місткістю 100 ml поміщали концентрат масою 5 g, додавали 50 ml дистильованої води, закривали корком і струшували 5–6 разів. Потім розбавляли водою до 100 ml і ретельно збовтували до одержання однорідної емульсії, яку витримували в стані спокою за температури $20 \pm 5^\circ\text{C}$ впродовж 60 min. Після витримки визначали кількість олії, що виділилась на її поверхні. рН продуктів реакції вимірювали рН-метром типу МИ-150. За результат випробувань приймали середнє арифметичне двох значень, допустимі розбіжності між якими не перевищували 0,2 рН.

Інгібувальну здатність визначали методом контактних пар відповідно до ГОСТ 6243-75. Для досліджень використовували пластинки зі сталі марки 10, розмірами $115 \times 50 \times 4,5 \dots 5$ mm; стружку зі сірого чавуну марки СЧ 21-40 загального призначення, яка має форму не замкнутої петлі, завдовжки (в розгорнутому вигляді) 3...7 mm, завширшки 2...5 mm, завтовшки 0,4...0,5 mm; піпетки місткістю 2 ml. Стальні пластинки обробляли до шорсткості поверхні R_a від 0,63 до 0,16 μm . Чавунну стружку (по 2 порції) розміщували на двох сталевих пластинках і змочували кожну порцію 2 ml емульсії. Порції стружки (4...6 шт.) розташовували так, щоби вони не доторкались одна до одної, оскільки емульсія, нанесена на сусідні порції, не повинна змішуватися. Пластинки поміщали в ексікатор, герметично закривали кришкою та витримували при температурі $20 \pm 5^\circ\text{C}$ і відносній вологості 95...97% впродовж 3 h. Потім оглядали і видаляли стружку, а поверхню пластинки промивали спиртом і знову оглядали.

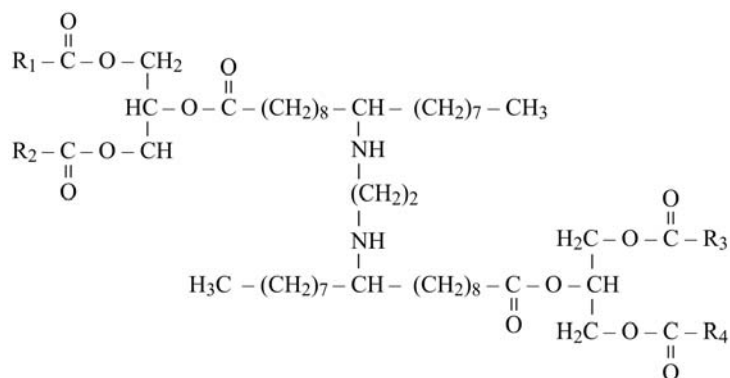
Результати та їх обговорення. Умови синтезу та співвідношення реагентів виключають можливість гідролізу олії і утворення солей аміну і жирних кислот. Перші помітні зміни в реакційній суміші з'явилися через 1,5 h. Реакційна суміш під час реакції набуває прозорості. За підсвічування лазерним променем картина змінюється від інтенсивного розсіювання на початку реакції до формування через 3 h світлового конуса (ефект Тіндалля). Під час реакції цей конус продовжує звужуватись і через 5 h спостерігають лише залишкову опалесценцію. За цей час рН середовища знижується від сильнолужного 12 до нейтрального 7. Ці показники свідчать, що вільного МЕА в системі не залишилось. Якісна проба на вторинний амін показала синє забарвлення. Припускаємо, що в цих умовах реакції утворюється речовина (одна молекула МЕА взаємодіє по подвійному зв'язку із одним з кислотних радикалів тригліцериду), структурна формула якої така:



За результатами праці [3] в тригліциридах соняшникової олії містяться радикали таких жирних кислот: 55...72% лінолевої $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, 25...35% олеїнової $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 3,5...6,4% пальмітинової $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, 3,5...6,4% стеаринової $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

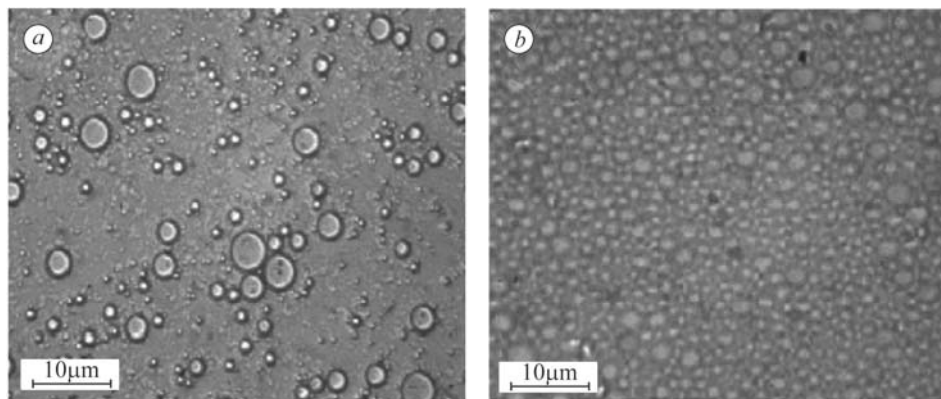
На основі отриманого емульгатора виготовили модельну ЗОР: співвідношення частин модифікованої і звичайної олії в складі органічної фази 2:3, відповідно; вміст органічної фази 5%; вміст води 95%. Оцінювали емульгатор за стабільністю модельної емульсії та її інгібувальних властивостей відповідно до методик. Емульсія – однорідна рідина молочного кольору.

Етилендіамін ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) має подібні до МЕА характеристики, але за рахунок двох аміногруп дає змогу отримати продукт з іншими властивостями. Одержано речовину, структурна формула якої така:



де $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ – вуглеводневі радикали жирних кислот. Отриманий емульгатор утворив зворотну емульсію, очевидно через значну розгалуженість молекули.

Отримані модельні емульсії стабільні (на поверхні відсутній шар олії). Проба із чавунними стружками показала, що вони виявляють властивості інгібіторів корозії. Дисперсність цих емульсій показано на рисунку. Як бачимо, зворотна емульсія є високодисперсна.



Пряма (a) і зворотна (b) емульсії під мікроскопом.

Direct (a) and inverse (b) emulsions under microscope.

Перевагою застосування в ЗОР рослинних олій (в цьому випадку соняшникової), є швидка їх біодеградація в природних умовах, що на відміну від нафтових олій дасть змогу зменшити забруднення навколишнього середовища.

ВИСНОВКИ

Щоб надати рослинним оліям потрібні властивості без багатостадійних хімічних перетворень, вибрані ефективні речовини-модифікатори. Одержано модельні ЗОР на дистильованій воді з використанням синтезованих нових емульгаторів. Емульгатори із функцією інгібітора корозії синтезовано шляхом модифікації соняшникової олії МЕА та ДЕА. Наведено їх ймовірні структурні формули.

Дисперсність цих емульсій (прямої та зворотної) оцінена мікроскопічно. Введення аміногруп дає можливість пристосовувати властивості змащувально-охолоджувальних рідин до типу обробки і виду оброблюваних сталей.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы новые эмульгаторы с функцией ингибитора коррозии путем модификации подсолнечного масла моноэтиленамином и этилендиамином. Приведены вероятные структурные формулы этих эмульгаторов. Полученные модельные смазочно-охлаждающие жидкости на дистиллированной воде стабильны и обладают ингибирующими свойствами. Ингибирующую способность определено методом контактных пар в соответствии с ГОСТ 6243-75. Показано дисперсность прямой и обратной эмульсий. Приведенные экспериментальные результаты могут быть использованы при разработке новых рецептур смазочно-охлаждающих жидкостей, что позволит уменьшить загрязнение окружающей среды.

SUMMARY. New emulsifiers with the function of corrosion inhibitor are synthesized by modification of sunflower oil with monoethanolamine and ethilenediamine. The probable structural formulae of these emulsifiers are shown. The obtained model lubricating-cooling liquids, prepared with the distilled water, are stable and possess the properties of corrosion inhibitor. Inhibitor properties were evaluated by the contact pair method in accordance with Standard 6243-75. Dispersity of direct and reverse emulsions is shown. Presented experimental results can be used for development of the new formulae of lubricating-coolings liquids.

1. Савченко О. М. Розроблення інгібіторів корозії сталей на основі модифікованої гірчичної олії. – Дис... канд. техн. наук. – Чернігів, 2006. – 207 с.
2. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
3. Тютюников Б. Н. Химия жиров. – М.: Пищевая промышленность, 1974. – 442 с.
4. Гаврилюк М., Хруник Р., Чучмарев О. Вплив базової оливи змащувально-охолоджуючих рідин на їхні трибологічні характеристики // Тези доп. I Міжнар. наук.-техн. конф. “Теорія та практика раціонального проектування, виготовлення і експлуатації машинобудівних конструкцій”. – Львів: В-во НУ “Львівська політехніка”, 2008. – С. 142–143.
5. Vaibhav Koushik A.V. and Narendra Shetty. Vegetable Oil-Based MetalWorking Fluids (A Review) // Int. J. on theoret. and applied research in mechanical engng (IJTARME). – 2012. – 1, Issue 1. – P. 95–101.
6. Ponnekanti Nagendramma and Savita Kaul. Development of eco-friendly/biodegradable lubricants: an overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – 16. – P. 764–774.
7. Shashidhara Y. M. and Jayaram S. R. Vegetable oils as a potential cutting fluid – an evolution // Tribology International. – 2010. – 43. – P. 1073–1081.
8. Поверхностно-активные вещества: Справ. / Под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
9. Губен Вайль. Методы органической химии. Методы анализа. – М.: Химия, 1967. – Т. 2. – 1032 с.

Одержано 25.12.2012