

УДК 621.91.01

А. Ю. Ключев¹, Н. В. Пучкова², Н. Р. Прокопчук¹¹Белорусский государственный технологический университет²Институт химии новых материалов НАН Беларуси**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ
НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ СОЖ ЛХ-2 С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДУКТА ОКМА**

При механической обработке металлических изделий из черных сплавов применяют различные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) с высоким содержанием минеральных масел и поверхностно-активных веществ (алканоламиновых солей жирных кислот). Такие ингредиенты создают для предприятий большие проблемы по утилизации отработанных растворов, дополнительному отделению масел. Использование СОЖ на масляной основе также негативно сказывается на здоровье работников предприятия, значительно ухудшает экологию окружающей среды. Высокие рабочие температурные нагрузки ведут к термодеструкции компонентов и снижению эксплуатационных свойств смазки.

В статье исследование рассматривается получение водорастворимых продуктов на основе отечественной и возобновляемой сосновой живицы и исследование их термостабильных свойств. Такие СОЖ экологичнее, не требуют дополнительной утилизации. Продукты лесохимии (аддукты) вследствие их химической структуры плохо растворяются в масляной основе, но отлично растворимы в воде и могут заменить минеральные масла.

Статья посвящена изучению эффективности впервые полученных водорастворимых термостабильных солей терпеноидно-малеиновых аддуктов (ТДМА) в зависимости от применяемого модификатора (этанол-, диэтанол-, триэтанолэтаноламина). Установлено, что для каждой группы исследованных солей аддуктов с увеличением молекулярной массы и количества гидроксильных групп алканоламина, вводимого в реакции солеобразования, наблюдается соответствующее увеличение температуры деструкции T_n^{sp} : для солей ЭАСОК – ЭАСФКМА₃ – 260–334°C, ДАСОК – ДАСФКМА₃ – 286–345°C, ТАСОК – ТАСФКМА₃ – 307–366°C; для натриевых солей NaCOК – NaCFKMA₃ – 356–419°C. Полученные экспериментальные данные в дальнейшем были использованы для разработки водорастворимых СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2 и организации их опытно-промышленного производства на опытном участке по получению СОЖ в ГНУ ИХНМ НАН Беларуси.

Ключевые слова: водорастворимые смазочно-охлаждающие жидкости, алканоламиновые соли, терпеноидные компоненты, канифоль, талловое масло, вырабатываемость, термостабильность.

Для цитирования: Ключев А. Ю., Пучкова Н. В., Прокопчук Н. Р. Исследование свойств и разработка технологии смазочно-охлаждающей жидкости на водной основе СОЖ ЛХ-2 с применением аддукта ОКМА // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 132–142.

A. Yu. Klyuev¹, N. V. Puchkova², N. R. Prokopchuk¹Belarusian State Technological University²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus**PROPERTIES RESEARCH AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT
COOLANT LUBRICANT WATER-BASED SOZH LKh-2
USING OKMA ADDUCT**

When machining metal products from ferrous alloys, various lubricating and cooling cutting liquids (CCL) with a high content of mineral oils and surfactants (alkanolamine salts of fatty acids) are used. Such ingredients create big problems for enterprises in terms of disposal of waste solutions, additional separation of oils. The use of oil-based CCL also has a negative impact on the health of the company's employees and significantly worsens the environment. High operating temperature loads lead to thermal degradation of components and a decrease in the performance properties of the lubricant. Therefore, the present study considers the production of water-soluble products based on domestic and renewable pine resin and the study of their thermostable properties. Such CCL are more environmentally friendly and do not require additional disposal. Wood chemistry products (adducts), due to their chemical structure, are poorly soluble in an oil base, but highly soluble in water and can replace mineral oils.

The article is devoted to the study of the effectiveness of the first obtained water-soluble thermostable salts of terpenoidnomaline adductors (TDMA), depending on the modifier used (ethanol-, diethanol-, triethanol- ethanolamine). It was found that for each group of the studied adduct salts with an increase in the

molecular weight and the number of hydroxyl groups of alkanolamine introduced in the salt formation reaction, a corresponding increase in the destruction temperature T_d^{cp} is observed: for the salts EASOK – EASFKMA₃ – 260–334°C, DASOK – DASFKMA₃ – 286–345°C, TASOK – TASFKMA₃ – 307–366°C; for sodium salts NaSOK – NaSFKMA₃ – 356–419°C. The obtained experimental data were later used for the development of water-soluble coolants LH, LH-1, LH-2 and the organization of their pilot production at a pilot site for the production of CCL at the State Scientific Institution of the Institute of Chemical and Nuclear Physics of the National Academy of Sciences of Belarus.

Key words: water-soluble cutting liquids, alkanolamine salts, terpenoid components, rosin, tall oil, productivity, thermal stability.

For citation: Klyuev A. Yu., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R. Properties research and technology development coolant lubricant water-based SOZH LKh-2 using OKMA adduct. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 132–142 (In Russian).

Введение. В настоящее время в металлообрабатывающей промышленности при механической обработке металлических изделий из черных сплавов используется широкий спектр масляных и водосмешиваемых смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) типа МР, Витол, Виксол, ИНКАМ, ИНКАМ-1 и т. д., содержащих в качестве основных компонентов минеральные масла и поверхностно-активные вещества (алкоаноламиновые соли жирных кислот). Присутствующие в СОЖ минеральные масла создают для предприятий большие проблемы, связанные с утилизацией отработанных рабочих растворов, дополнительным отделением масел, очисткой и дальнейшим поиском рационального применения их в различных отраслях народного хозяйства Республики Беларусь.

Использование в производстве масляных и маслосодержащих СОЖ отрицательно влияет на здоровье работников предприятия, значительно ухудшает экологию окружающей среды и требует дополнительной утилизации. Рабочий раствор СОЖ (в станках) подвергается большим температурным нагрузкам (100–400°C и выше), которые ведут к термодеструкции его компонентов, и происходит снижение эксплуатационных свойств СОЖ. Поэтому актуальны исследования, посвященные получению водорастворимых термостабильных продуктов на основе отечественной возобновляемой сосновой живицы, изучению и разработке СОЖ на их основе. Продукты лесохимии – терпеноидно-малеиновые аддукты – экологичны, не требуют дополнительной утилизации, вследствие их химической структуры плохо растворяются в масляной основе, но отлично растворимы в воде и могут заменить минеральные масла.

Водосмешиваемые СОЖ содержат минеральные масла. Обладая хорошими смазочными свойствами, они тем не менее имеют ряд недостатков: наличие масляного компонента, с чем сопряжено выделение продуктов деструкции масла (газа) в зону дыхания рабочего; повышенная загрязненность СОЖ в процессе ее

эксплуатации; наличие масляного тумана в зоне дыхания рабочего от разбрызгивания СОЖ при использовании; повышенная биопоражаемость и, соответственно, более короткий срок эксплуатации до замены; практическая невозможность регенерации, а значит и безотходной ее выработки при эксплуатации; существенное снижение показателей основных характеристик СОЖ из-за накопления продуктов разложения; расслоение на отдельные компоненты при длительном хранении; повышенная трудоемкость приготовления, контроля состояния СОЖ и затраты, связанные с утилизацией отработанных СОЖ в большом количестве.

Необходимы исследования, посвященные разработкам водных СОЖ повышенной эффективности, не содержащих минеральных масел, для обработки металлических сплавов, которые обеспечили бы меньшую коррозионную агрессивность, лучшее разделение взаимодействующих при резании поверхностей объекта обработки и инструмента (лучшая чистота обработки и меньший износ инструмента); снижение биопораженности; меньшую трудоемкость при использовании (исключение пожароопасности, спецсредств, эвакуации); организацию производства эффективных СОЖ на новых производственных участках.

С целью изучения существующих разработок в области получения и применения СОЖ был проведен патентный поиск [1], в ходе которого были проанализированы основные типы используемых СОЖ, их качественный состав, способы получения и применения на различных операциях механической обработки металлов.

Результаты анализа позволили сделать вывод о том, что в рецептурах СОЖ лишь частично используются лесохимические продукты: жирные кислоты (олеиновая кислота), канифоль сосновая (СЖК), талловое масло и терпеноидномалеиновые аддукты (ТМА) в виде их алкоаноламиновых или натриевых солей. Такие СОЖ

могут быть использованы при обработке деталей из сталей, чугунов, цветных сплавов с концентрацией рабочего раствора 2–5% [2–8].

Недостатки названных СОЖ: быстрая вырабатываемость одного из компонентов СОЖ (соль лесохимического продукта) в рабочем растворе; повышенная коррозионная агрессивность при взаимодействии с поверхностями обрабатываемых изделий; повышенная биопораженность.

Причиной данных недостатков являются: низкая термостабильность солей лесохимических продуктов, приводящая к их быстрой выработке из рабочего раствора СОЖ; несбалансированность ее количественного состава, что отрицательно сказывается на качестве СОЖ и ее эксплуатационных характеристиках; отсутствие антимикробной присадки.

Цель исследования – разработка новых рецептур водорастворимых СОЖ и их технологий путем повышения термостабильности компонентов СОЖ за счет использования в рецептурах термостабильных аддуктов ОКМА, повышения антикоррозионных свойств СОЖ за счет сбалансированности ее количественного состава и использования новых антикоррозионных присадок.

Одним из основных видов первичных терпеноидных продуктов является сосновая канифоль, которую модифицируют для более эффективного применения. Модификация МА благодаря его высоким физико-химическим свойствам ($T_{пл} = 58,8^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 199\text{--}200^\circ\text{C}$, $KЧ > 320$ мг КОН/г, наличие в молекуле двойных связей) дает возможность получить более качественный продукт. Теоретический расчет МА для связывания всех смоляных кислот канифоли показывает, что это соотношение частей составляет 0,3 : 1,0. Абиетиновая, левопимаровая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты реагируют с МА, при этом образуется МПК. Остальная часть смоляных кислот (дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, изопимаровая, пимаровая и сандаракопимаровая) с МА не реагируют.

Согласно исследованиям, проведенным членом-корреспондентом АН БССР, профессором, доктором технических наук Бардышевым И. И., в канифоли из живицы, собранной в разное время года (весной, летом и осенью), разница в содержании кислот абиетинового типа колеблется в интервале 5–10%. При модификации канифоли в ней может оставаться избыток кислот, которые не реагируют с МА. Алканоламиновые соли МА, используемые в рецептурах СОЖ для механической обработки металлов, обладают невысокой антикоррозионной защитой получаемых изделий.

Основная часть. Разработка технологии получения аддукта ОКМА. Впервые для пол-

ного связывания МА нами была разработана технология, которая исключает применение трудоемких технологических операций, таких как вакуумирование при 0,0026 МПа или перегонка острым паром при температуре 160–170°C, дополнительный недостаток которой – большая утилизация получаемых сточных вод.

Разработанная технология предполагает связывание в аддукт КМА остаточного МА ОК и получение при этом смеси аддуктов ОК.

Алканоламиновые и натриевые соли аддуктов ОК, как и аналогичные соли ОК, коррозионно неагрессивны.

В литературе широко изучена реакция присоединения малеинового ангидрида к олеиновой кислоте по двойной связи. При этом указано, что реакция осуществляется по двум механизмам (рис. 1) – в итоге получаются 4 изомера.

Как видно из рисунка, в результате аллильного присоединения (рис. 1, а) происходит сохранение положения двойной связи олеиновой кислоты при девятом атоме углерода, а малеиновый ангидрид занимает положения 8 или 11. В результате же енового взаимодействия (рис. 1, б) происходит смещение двойной связи к положениям 8 и 10, а малеиновый ангидрид соответственно присоединяется к 9-му или 10-му атому углерода углеводородной цепи олеиновой кислоты. Реакцию маллеинизации олеиновой кислоты проводили в расплаве в течение 3–5 ч при 200–220°C. Продукты подтверждали с помощью Bruker DP ЯМР X400 спектрометра на частоте 400 МГц.

Реакция присоединения малеинового ангидрида к ненасыщенным жирным кислотам в расплаве хорошо изучена еще в середине XX в. и с тех пор считается качественной реакцией на непредельные жирные кислоты. Утверждают, что к ненасыщенной жирной кислоте по двойной связи могут присоединиться ровно столько молекул малеинового ангидрида, сколько в кислоте несопряженных кратных связей. На рис. 2 показана схема получения аддукта КМА.

Исследована кинетика взаимодействия ОК и МА в температурном диапазоне 190–200°C. Контроль реакции вели по степени конверсии несвязанного малеинового ангидрида в реакционной смеси аддукта КМА по методике, описанной в источнике [9]. Как видно из данных рис. 3, при модифицировании олеиновой кислотой аддукта КМА, содержащего свободные МА, наблюдается резкое изменение его физико-химических свойств. Так, с увеличением глубины модифицирования аддукта происходит снижение T_p со 135 до 120°C, $KЧ = 2,65\text{--}2,75$ мг КОН/г при содержании МА от 2,0 до 0 мас. %. Оптимальным количеством ОК для полного связывания МА считается 5–6 мас. %.

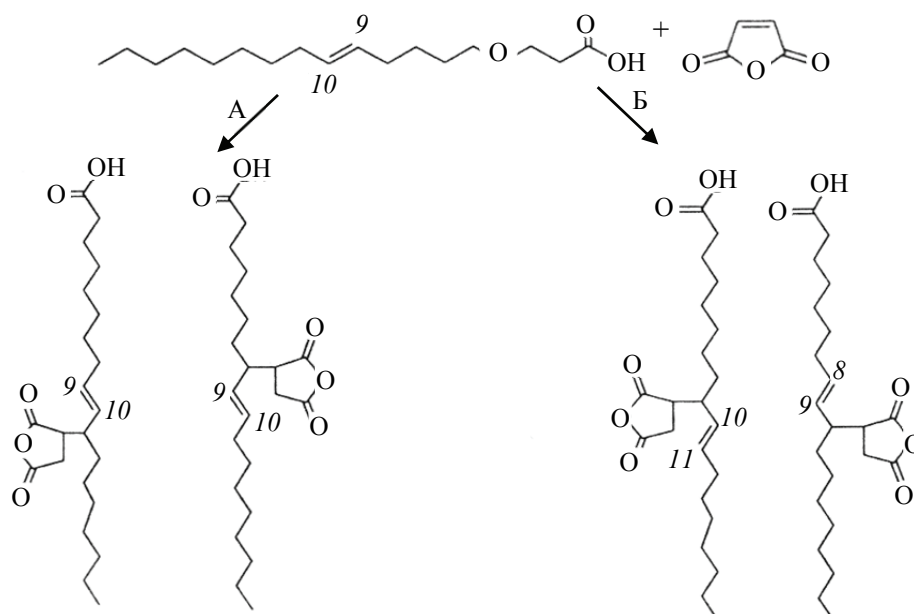


Рис. 1. Взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой:
a – аллильное присоединение; *b* – еновое взаимодействие

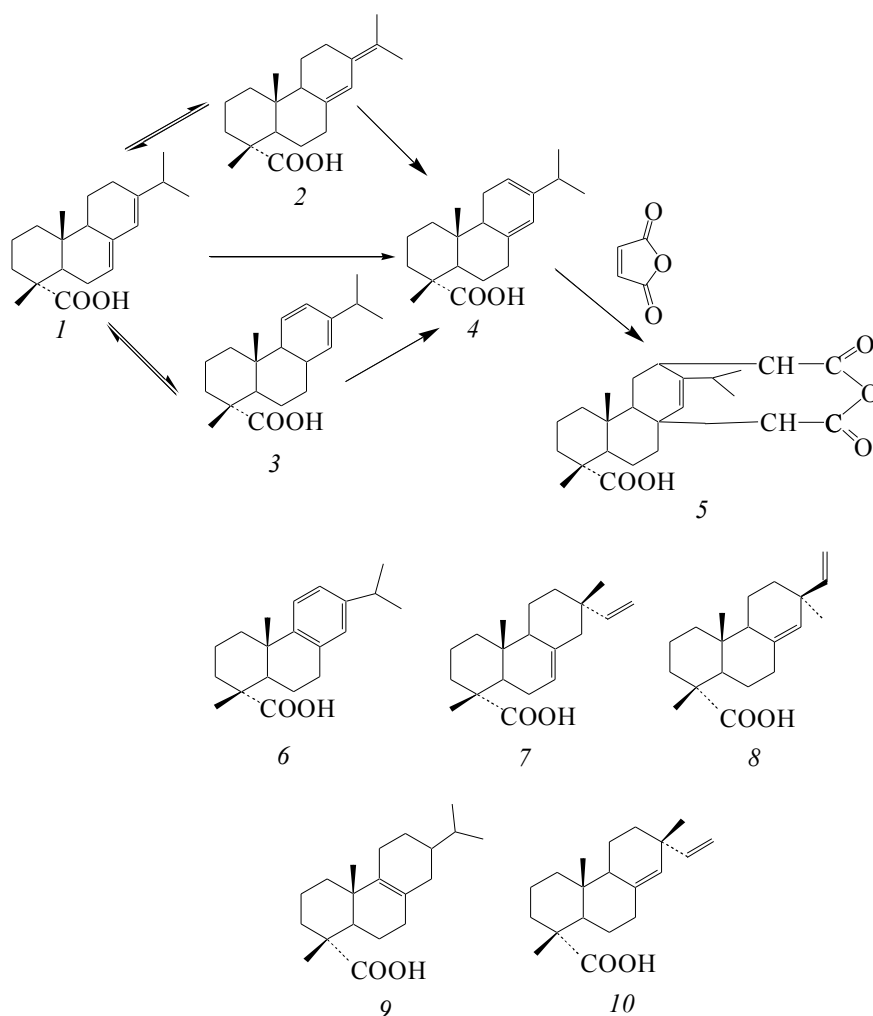


Рис. 2. Схема получения канифольно-малеинового аддукта:
 1 – абиетиновая кислота; 2 – неоабиетиновая кислота; 3 – палюстровая кислота; 4 – левопимаровая кислота;
 5 – малеопимаровая кислота; 6 – дегидроабиетиновая кислота; 7 – изопимаровая кислота;
 8 – пимаровая кислота; 9 – дигидроабиетиновая кислота; 10 – сандракопимаровая кислота

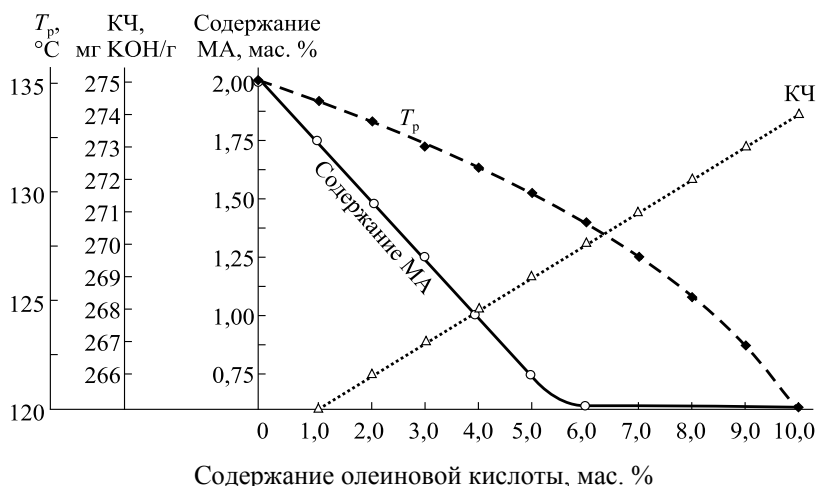


Рис. 3. Физико-химические свойства модифицированного аддукта КМА в зависимости от количества олеиновой кислоты

Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции водорастворимых солей терпеноидно-малеиновых аддуктов. В связи с тем, что в процессе эксплуатации СОЖ подвергается локально (в зоне резания) нагреванию до температуры 100–400°C и выше, то важнейшим параметром, обеспечивающим большую долговечность СОЖ, является термостабильность солей лесохимических продуктов. Другие же компоненты СОЖ, такие как NaNO_2 , Na_3PO_4 и триэтаноламин, вследствие их более высокой термостабильности нами не рассматривались. Так, температура деструкции нитрита натрия и тринатрийфосфата лежит в интервале 380–1340°C, а $T_{\text{крит}} \text{ТЭА}$ составляет 277,0°C ($P = 0,02 \text{ МПа}$).

Ввиду того, что при разработке СОЖ необходима информация о термостабильности новых используемых компонентов, актуальными являются исследования в данном направлении. В связи с этим была изучена устойчивость к термоокислительной деструкции водорастворимых алканоламиновых и натриевых солей жирных кислот (ОК) и аддукта ОКМА.

Алканоламиновые соли: ОК и аддукта ОКМА получали их обработкой соответствующими алканоламинами (ЭА, ДЭА, ТЭА) при нагревании в расплаве при $T = 110\text{--}150^\circ\text{C}$. Натриевые соли ОК и ОКМА получали обработкой NaOH в водных растворах с последующим их упариванием при $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$. Расчет количества основания, вводимого в реакцию, осуществляли с учетом полной нейтрализации всех карбоксильных групп ОК и аддукта ОКМА.

Выбор аддукта ОКМА для синтеза на его основе Na и алканоламиновых солей для рецептур СОЖ был обусловлен тем, что аддукт ОКМА обладает более высокой реакционной способностью (КЧ = 250–320 мг КОН/г), чем канифоль, и достаточно высокой термоста-

бильностью, а соли на их основе – более высоким моющим эффектом.

Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных продуктов использованы методы динамической ТГ, приведенные в работах [10–14].

Параметры термостойкости ($^\circ\text{C}$) солей ОК, ОКМА и их полные и сокращенные названия представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, по всем критериальным параметрам: $T_{\text{д}}^{\text{ДТГ}}$, $T_{\text{д}}^{\text{ДТА}}$ и $T_{\text{д}}^{\text{ср}}$ устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает соответственно в каждом из рядов солей: ЭАСОК – ЭАСОКМА, ДАСОК – ДАСОКМА, ТАСОК – ТАСОКМА, NaСОК – NaСОКМА .

В ряду этаноламиновых солей наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль ЭАСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 294,0^\circ\text{C}$), а наименее – ЭАСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 260,0^\circ\text{C}$). Из диэтаноламиновых солей наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль ДАСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 305,0^\circ\text{C}$), а наименее – ДАСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 286,0^\circ\text{C}$). В ряду триэтаноламиновых солей аддуктов наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль ТАСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 332,0^\circ\text{C}$), а наименее – ТАСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 307,0^\circ\text{C}$). Из натриевых солей наиболее устойчива к термоокислительной деструкции соль NaСОКМА ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 371,0^\circ\text{C}$), а наименее – NaСОК ($T_{\text{д}}^{\text{ср}} = 356,0^\circ\text{C}$). Как видно из данных табл. 1, обработка кислот ЭА, ДЭА, ТЭА и NaOH повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции.

Так, абсолютные значения $T_{\text{д}}^{\text{ср}}$ для исследованных этаноламиновых солей аддукта ОКМА в среднем на 34°C выше, для диэтаноламиновых солей аддукта – на 19°C, для триэтаноламиновых солей аддукта – на 25°C, для натриевых солей аддукта – на 15°C соответственно по сравнению со значениями $T_{\text{д}}^{\text{ср}}$ для соответствующих солей ОК.

Таблица 1
**Параметры термостойкости солей ОК
 и терпеноидно-малениновых аддуктов (ОКМА)
 по данным динамической термогравиметрии**

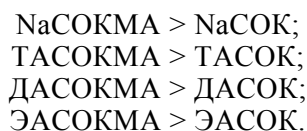
Образец	$T_d^{ДПГ}$	$T_d^{ДТА}$	$T_d^{ср}$
	°С		
Этаноламиновые соли			
ЭАСОК	255	265	260
ЭАСОКМА	296	292	294
Диэтаноламиновые соли			
ДАСОК	282	290	286
ДАСОКМА	306	304	305
Триэтаноламиновые соли			
ТАСОК	306	308	307
ТАСОКМА	328	336	332
Натриевые соли			
NaСОК	350	362	356
NaСОКМА	371	371	371

Примечание. ЭАСОК, ДАСОК, ТАСОК, NaСОК – этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновая и натриевая соли олеиновой кислоты соответственно; ЭАСОКМА, ДАСОКМА, ТАСОКМА, NaСОКМА – этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновая и натриевая соли ОКМА соответственно. Аддукт ОКМА: $T_d^{ДПГ} = 268,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ДТА} = 270,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ср} = 269,0^\circ\text{C}$. Олеиновая кислота: $T_d^{ДПГ} = 250,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ДТА} = 250,0^\circ\text{C}$, $T_d^{ср} = 250,0^\circ\text{C}$.

При этом для каждой из исследованных алканоламиновых солей ОК и ОКМА с увеличением количества гидроксильных групп и молекулярной массы у вводимого в реакцию солеобразования аминспирта от ЭА (М 61,8) до ТЭА (М 149,18) наблюдается соответствующее увеличение значения $T_d^{ср}$ у получаемой соли.

Из данных табл. 1 видно, что этанол-, диэтанол- и триэтаноламиновые и натриевые соли аддуктов ОКМА наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции, чем аналогичные соли ОК.

Все исследованные соли аддукта ОКМА и ОК по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить, соответственно, в четыре ряда в порядке убывания:



Таким образом, как показали проведенные исследования, можно рекомендовать применение при разработке новых рецептур СОЖ в качестве термостабильных смазочно-охлаждающих добавок алканоламиновые и натриевые соли аддукта ОКМА.

Исследование свойств, разработка способа получения и состава стабильной водной СОЖ с применением водорастворимых солей аддукта ОКМА. Разработку способа получения составов водных СОЖ проводили по методике, описанной в работе [1].

Одним из основных эксплуатационных свойств, характеризующих СОЖ, является ее антикоррозионная защита обработанных металлических деталей на межоперационный период. Существует ряд методов, повышающих антикоррозионную защиту обработанных деталей:

– введение в СОЖ антикоррозионных добавок;

– окунание, смачивание, полив уже обработанных деталей консервирующими водными растворами;

– при приготовлении рабочих растворов СОЖ – предварительная водоподготовка;

– корректировка количественного состава СОЖ.

При разработке составов стабильной водной СОЖ важными являются ее антикоррозионные свойства по отношению к серым чугунам: СЧ20, СЧ21 и СЧ50. Поэтому определение коррозионной агрессивности исследуемых вариантов СОЖ производили методом отпечатков, приведенным в работе [15]. Концентраты (20%) разрабатываемых СОЖ разбавляли водой в соотношении 1 : 19. Коррозионная агрессивность СОЖ оценивалась в баллах, при этом отсутствие коррозионной агрессивности (отсутствие пятен или следов коррозии) оценивалось баллом «0», наибольшая – баллом «4».

Результаты параллельных определений не должны отличаться более чем на один балл. За результат принималась большая из выявленных степеней коррозии. Для исследований брали серый чугун марки СЧ21.

Разработка состава стабильной водной СОЖ ЛХ-2 с использованием алканоламиновой или натриевой соли ОКМА. В качестве наиболее термостабильных солей в рецептурах СОЖ ЛХ-2 были использованы соответственно: этаноламиновая соль КМА, ФКМА₃, ОКМА; диэтаноламиновая соль ОКМА; триэтаноламиновая соль ОКМА, натриевая соль ОКМА; смесь солей в соотношении 3 : 3 : 3 : 1.

Фосфаты и нитриты, триэтаноламин были применены соответственно для снижения трения в зоне резания и налипания материала на инструмент, а также для снижения коррозионной агрессивности.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований различных вариантов СОЖ ЛХ-2, позволяющие выявить границы проявления эффекта и оптимальное соотношение содержащихся в ней компонентов

Образец	Содержание компонентов СОЖ, мас. %					Коррозионная агрессивность СОЖ по отношению к серому чугуна СЧ21 (балл)	Визуальный признак (коррозия)
	этанол-, диэтанол-, триэтаноломиновые или натриевые соли ОКМА или их смесь	НН	ТЭА	ТНФ	вода		
1	0,07	–	–	–	Остальное	4	Сильная
2	0,10	–	–	–	-/-	4	Сильная
3	0,13	–	–	–	-/-	3	Умеренная
4	0,15	0,07	0,07	0,07	-/-	2	Легкая
5	0,18	–	–	–	-/-	2	Легкая
6	0,20	–	–	–	-/-	2	Легкая
7	0,23	–	–	–	-/-	2	Легкая
8	0,25	–	–	–	-/-	2	Легкая
9	0,27	–	–	–	-/-	2	Легкая
10	0,30	–	–	–	-/-	2	Легкая
11	–	0,07	–	–	-/-	3	Умеренная
12	–	0,10	–	–	-/-	3	Умеренная
13	–	0,13	–	–	-/-	2	Легкая
14	0,15	0,15	0,07	0,07	-/-	2	Легкая
15	–	0,18	–	–	-/-	2	Легкая
16	–	0,20	–	–	-/-	2	Легкая
17	–	0,23	–	–	-/-	2	Легкая
18	–	0,25	–	–	-/-	2	Легкая
19	–	0,27	–	–	-/-	2	Легкая
20	–	0,30	–	–	-/-	2	Легкая
21	–	–	0,07	–	-/-	2	Легкая
22	–	–	0,10	–	-/-	2	Легкая
23	–	–	0,13	–	-/-	1	Легкая
24	0,15	0,15	0,15	0,07	-/-	0	Отсутствует
25	–	–	0,18	–	-/-	0	Отсутствует
26	–	–	0,20	–	-/-	0	Отсутствует
27	–	–	0,23	–	-/-	0	Отсутствует
28	–	–	0,25	–	-/-	0	Отсутствует
29	–	–	0,27	–	-/-	0	Отсутствует
30	–	–	0,30	–	-/-	0	Отсутствует
31	–	–	–	0,01	-/-	0	Отсутствует
32	–	–	–	0,03	-/-	0	Отсутствует
33	0,15	0,15	0,15	0,05	-/-	0	Отсутствует
34	–	–	–	0,07	-/-	0	Отсутствует
35	–	–	–	0,10	-/-	0	Отсутствует
36	–	–	–	0,13	-/-	0	Отсутствует
37	–	–	–	0,15	-/-	0	Отсутствует
38	–	–	–	0,18	-/-	0	Отсутствует
39	0,15	0,15	0,15	0,20	-/-	0	Отсутствует
40	0,15	0,15	0,15	0,05	-/-	0	Отсутствует

Из результатов табл. 2 следует, что эффект снижения коррозионной агрессивности СОЖ от применения антикоррозионных компонентов проявляется и достигает оптимального значения:

– *соль канифольно-малеинового аддукта (ЭАСОКМА, ДАСОКМА, ТАОКМА)* существенно проявляется при содержании 0,13 и достигает оптимума при содержании ее 0,15 мас. %;

– *нитрит натрия* существенно проявляется при содержании 0,13 и достигает оптимума при содержании его 0,15 мас. %, при меньших значениях снижается величина эффекта, а при больших эффект практически не увеличивается;

– *триэтанолламин* существенно проявляется при содержании 0,13 и достигает оптимума при содержании его 0,15 мас. %;

– *тринатрийфосфат* существенно проявляется при содержании 0,01 и достигает оптимума при содержании его 0,05 мас. %.

Из вышеизложенного следует, что оптимальная по концентрации СОЖ для обработки серого чугуна СЧ21 включает, мас. %: соль аддукта – 0,15; НН – 0,15; ТЭА – 0,15; ТНФ – 0,05; вода – остальное. Видно также, что отношение масс вышеуказанных (кроме воды) компонентов, обеспечивающее оптимальные эффекты, следующее: соль аддукта : НН : ТЭА : ТНФ = 3 : 3 : 3 : 1.

Таким образом, установлены пределы содержания компонентов, обеспечивающих проявление эффекта, и их оптимальный уровень в рабочей СОЖ для обработки серых чугунов. В разработанном технологическом регламенте заложена технология 20–25%-ного концентрата СОЖ ЛХ-2 [16–20] с использованием транспортировки.

Полученные экспериментальные данные были применены при разработке концентратов СОЖ, которые получили условное название СОЖ ЛХ-2 (25%-ный концентрат) [20].

Рецептура ЛХ-2 выглядит следующим образом: ЭАСОКМА (ДАСОКМА, ТАСОКМА, НаСОКМА или их смесь) – 8,0; ТЭА – 8,0; ТНФ – 1,0; НН – 8,0; вода – 75,0 мас. %.

На основе экспериментальных данных была разработана технология концентрата СОЖ ЛХ-2. Технологическая схема производства аддукта ОКМА и СОЖ ЛХ-2 представлена на рис. 4.

Получение аддукта ОКМА (рис. 4, а). В реактор 1, снабженный мешалкой, обратным хо-

лодильником и термометром, загружают необходимое количество канифоли и плавят ее до температуры 90–100°C. При включенной мешалке вводят МА и смесь расплавляют до 105–110°C, а затем нагревают до (190 ± 5)°C.

Реакцию ведут на протяжении 8–9 ч и методом пробы контролируют содержание МА. При содержании свободного малеинового ангидрида для связывания его остатков вводят расчетное количество олеиновой кислоты из сборника. Реакцию взаимодействия МА с ОК ведут 2–3 ч. При отсутствии МА продукт ОКМА сливают и используют для производства СОЖ ЛХ-2.

Получение СОЖ ЛХ-2 (рис. 4, б). В реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают необходимое количество воды и основания (аминоспирт, щелочь или их смесь). Смесь нагревают до температуры 95–100°C. Затем в реактор при включенной мешалке загружают расчетное количество измельченного аддукта ОКМА и реактор залуживают.

Реакцию солеобразования ведут в течение 1–2 ч при температуре 95–100°C и постоянно включенной мешалке. В процессе реакции образующиеся пары поступают в холодильник, а из него конденсат идет обратно в реактор. По окончании реакции производится отбор пробы для определения однородности раствора. Затем в реактор загружают расчетные количества нитрита натрия, тринатрийфосфата и перемешивают до полного растворения всех компонентов.

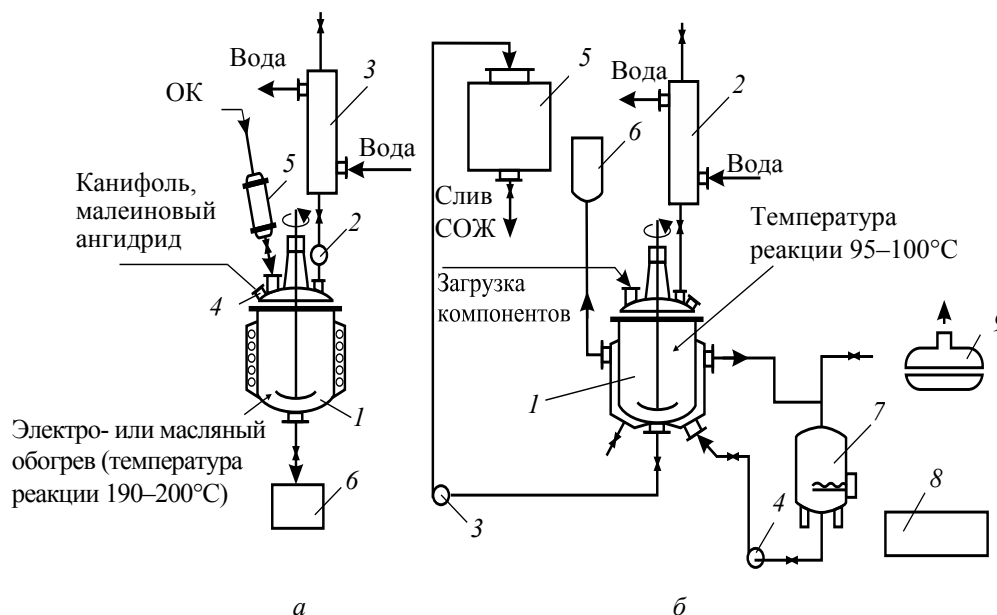


Рис. 4. Технологическая схема производства аддукта ОКМА и концентрата СОЖ ЛХ-2:
 а – производство аддукта ОКМА: 1 – реактор; 2 – смотровой фонарь; 3 – холодильник;
 4 – загрузочный люк; 5 – приемник олеиновой кислоты; 6 – приемник ОКМА;
 б – производство СОЖ ЛХ-2: 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – насос для перекачки СОЖ;
 4 – насос для перекачки теплоносителя; 5 – сборник СОЖ; 6 – бачок-нагреватель;
 7 – маслonaгреватель; 8 – весы; 9 – измельчитель канифоли

По окончании растворения производится отбор пробы СОЖ на соответствие ее требованиям ТУ. При положительных результатах анализа СОЖ фильтруется и насосом перекачивается в сборник.

Проведенные расширенные испытания на предприятиях Республики Беларусь показали, что по эксплуатационным характеристикам на операциях точения, сверления, нарезания резьб, фрезерования, шлифования и прочих водорастворимые СОЖ ЛХ-2 находятся на уровне аналогичных характеристик маслосодержащих СОЖ типа НГЛ-205, ИНКАМ и ИНКАМ-1 (содержащие минеральное масло), более экологичны и не требуют их утилизации.

В 2006–2008 гг. на ОАО «Завод горного воска» и в 2009–2022 гг. на опытном участке ГНУ ИХНМ НАН Беларуси на имеющемся технологическом оборудовании по разработанной техдокументации нарабатывались опытно-промышленные партии модифицированного канифольно-малеинового аддукта (ОКМА), который использовался для наработки опытных партий концентрата СОЖ ЛХ-2.

В настоящее время в ИХНМ НАН Беларуси произведено СОЖ ЛХ-2 в количестве 300 т. В связи с принятой рецептурой СОЖ ЛХ-2, ее качествами (водорастворимость, отсутствие масла, низкая концентрация химикатов, способность к естественному биоразложению и токсическая безопасность – 4-й класс опасности), она может быть утилизирована (в случае крайней необходимости) сбросом в коллектор со сточными водами завода. Концентраты и рабочие СОЖ являются негорючими и невоспламеняющимися продуктами.

Разработанные и испытанные в производстве СОЖ ЛХ-2 используются на предприятиях Республики Беларусь, на которых применяется механическая обработка деталей из черных и цветных сплавов.

Выводы.

1. Методом динамической термогравиметрии установлены закономерности и определены параметры устойчивости к термоокислительной деструкции аддукта ОКМА, химически модифицированного алканаминами групп модифицирующего агента: для солей ЭАСОКМА составляет соответственно 294°C, для солей ДАСОКМА – 78–305°C, для солей ТАСОКМА – 332°C. Для натриевых солей ОКМА устойчивость к термоокислительной деструкции составляет 371°C.

2. Установлены закономерности, определены параметры и разработана технология водорастворимой смазочно-охлаждающей жидкости ЛХ-2, предназначенной для механической обработки изделий из металлических сплавов с использованием аддукта ОКМА, химически модифицированного алканаминами и NaOH. Водорастворимые СОЖ по своим эксплуатационным свойствам не уступают СОЖ, содержащим минеральные масла, и не требуют специальной утилизации.

3. С 2006 по 2022 г. на опытном участке ГНУ ИХНМ НАН Беларуси налажено производство разработанных водорастворимых СОЖ для предприятий Республики Беларусь, на которых используется механическая обработка деталей из металлических сплавов. Общий объем наработанных концентратов СОЖ ЛХ-2 составил ориентировочно 300,0 т.

Список литературы

1. Смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе (Обзор) / А. Ю. Ключев [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. 2004. Т. 9, № 3. С. 27–45.
2. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: а. с. SU 1641870 / Б. Г. Ударов, Г. И. Войтеховская, О. Г. Выглазов, В. А. Чуйка, Э. Н. Мануков, Л. С. Змушко, Т. Р. Урбанович, О. П. Собошук. Оpubл. 15.04.1991.
3. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. RU 2110562 / А. А. Алтынбаев, В. Н. Кокорин, Е. А. Филимонов. Оpubл. 10.05.1998.
4. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. RU 2107091 / В. П. Ташлина, В. П. Тумбина, В. В. Алексеев. Оpubл. 20.03.1998.
5. Концентрат смазочно-охлаждающей жидкости для механической обработки металлов: а. с. SU 1835833 / Е. А. Клявлиня, Л. Н. Резникова, Л. В. Огурцова, А. И. Бураков, В. И. Костюк. Оpubл. 27.06.1995.
6. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: а. с. SU 1595890 / Т. С. Райкова, А. А. Вахрамеева, А. А. Эрдман, Р. Г. Шляшинский, В. К. Щедрин, В. И. Талапин, Л. В. Половинкин. Оpubл. 30.09.1990.
7. Produs pentru obținerea unui Lichid de răcire și ungere, utilizabit la prelucrarea prin așchiere a bilelor de oțel: пат. RO 65049 / Varga Tiberiu. Publ. date 03.08.1978. Mode of access: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RO&NR=65049A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=19781215&DB=EPODOC&LocaLe=ru_ru. Date of access: 20.09.2016.

8. Lubricant original coolant: pat. DE 110513 / RoLLig Monfred, Mistecki Hans. Publ. date 20.12.1974. Mode of access: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=110513C&KC=C&FT=D&ND=3&DB=EPODOC&Local=ru_ru. Date of access: 20.09.2016.
9. Ал-Хаддад А. Дж., Киселева-Логинова Е. В. Взаимодействие малеинового ангидрида и олеиновой кислоты по двойным связям // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2014. № 9 (216). С. 58–62.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
12. Broido A., Semple A. The grafically method of treating termografical analisis dates // J. Polym. Sci. 1969. Vol. 7, no. 10. P. 1761–1772.
13. Прокопчук Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1984. № 4. С. 119–121.
14. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.19. Киев, 1989. 34 с.
15. Энтелис С. Г., Берлинер Э. М., Дерищева Э. М. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. М.: Машиностроение, 1986. 352 с.
16. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. ВУ 1715 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Ф. Ф. Можейко. Оpubл. 30.09.1997.
17. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 4211 / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. А. Петухов, О. Е. Жданович, В. В. Раковский. Оpubл. 30.12.2001.
18. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. ВУ 7936 / А. Ю. Ключев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук, О. Е. Жданович, А. С. Стромский, Б. Г. Ударов. Оpubл. 30.12.2004.
19. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 12563 / А. Ю. Ключев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук, Тянь Янь. Оpubл. 30.04.2008.
20. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 13218 / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов, Ю. Н. Жидков, Н. Р. Прокопчук, А. П. Ювченко, Тянь Янь. Оpubл. 30.12.2008.

References

1. Klyuev A. Yu., Duko Yu. V., Budko T. B., Prokopchuk N. R., Zhidkov Yu. N., Puchkova N. V., Petukhov A. A. Water-based cooling lubricants (Review). *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, technologies, tools], 2004, vol. 9, no. 3, pp. 27–45 (In Russian).
2. Udarov B. G., Voytekhovskaya G. I., Vyglazov O. G., Chuyka V. A., Manukov E. N., Zmushko L. S., Urbanovich T. P., Sobeshchuk O. P. Lubricating and cooling liquid for machining metals. Certificate of authorship SU 641870, 1991 (In Russian).
3. Altynbayev A. A., Kokorin V. N., Filimonov Ye. A. Lubricating and cooling liquid for machining metals. Patent RU 2110562, 1998 (In Russian).
4. Tashlina V. P., Tumbina V. P., Alekseyev V. V. *Smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallov* [Lubricating and cooling liquid for machining metals]. Patent RU 2107091, 1998 (In Russian).
5. Klyavlina E. A., Reznikova L. N., Ogurtsova L. V., Burakov A. I., Kostuk V. I. Concentrate of lubricating and cooling liquid for machining metals. Certificate of authorship SU 1835833, 1995 (In Russian).
6. Raykova T. S., Vakhrameyeva T. S., Erdman A. A., Shlyashinskiy R. G., Schedrin V. K., Talapin V. I., Polovinkin L. V. Lubricating and cooling liquid for machining metals. Certificate of authorship SU 1595890, 1990 (In Russian).
7. Varga Tiberiu. Produs pentru obtinerea unui Lichid de răcire și ungere, utilizabit la prelucrarea prin așchiere a bilelor de oțel. Patent RO 65049 / Publ. date 03.08.1978. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=RO&NR=65049A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=19781215&DB=EPODOC&Local=ru_ru (accessed: 20.09.2016).
8. RoLLig Monfred, Mistecki Hans. Lubricant original coolant. Patent DE 110513 / Publ. date 20.12.1974. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=110513C&KC=C&FT=D&ND=3&DB=EPODOC&Local=ru_ru (accessed 20.09.2016).

9. Al-Haddad A. G., Kiseliova-Loginova Ye. V. The double bonds reaction of maleic anhydride and oleic acid. *Visnik Skhidnoukrain'skogo natsional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalya* [Bulletin of the Khidnoukrainian National University named after Volodymyr Dal], 2014, no. 9 (216), pp. 58–62 (In Russian).
10. Wendlandt W. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p. (In Russian).
11. Emanuel N. M., Buchachenko A. L. *Khimicheskaya fizika stareniya i stabilizatsii polimerov* [Chemical physics of aging and stabilization of polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 360 p. (In Russian).
12. Broido A., Semple A. The graficaly method of treating termografical analisis dates. *J. Polym. Sci.*, 1969, vol. 7, no. 10, pp. 1761–1772.
13. Prokopchuk N. R. Investigation of the thermal stability of polymers by the derivatography method. *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [News of the National Academy of Sciences of Belarus], 1984, series Chemical Science, pp. 119–121 (In Russian).
14. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroeniya i sostava. Avtoreferat dissertatsii doktora khimicheskikh nauk* [The kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition. Abstract of thesis DSc (Chemistry)]. Kiev, 1989. 34 p. (In Russian).
15. Entelis S. G., Berliner E. M., Derishcheva E. M. *Smazochno-okhlazhdayushchiye tekhnologicheskiye sredstva dlya obrabotki metallov rezaniyem* [Lubricating and cooling technological means for metal cutting]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1986. 352 p. (In Russian).
16. Shlyashinskiy R. G., Klyuyev A. Yu., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Puyat S. S., Mozheyko F. F. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys. Patent BY, no. 1715, 1997 (In Russian).
17. Klyuev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Petukhov A. A., Zhdanovich O. E., Rakovskiy V. V. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys and a method for its production. Patent BY 4211, 2001 (In Russian).
18. Iyuev A. Yu., Petukhov A. A., Agabekov V. E., Prokopchuk N. R., Zhdanovich O. E., Stromskiy A. S., Udarov B. G. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys. Patent BY 7936, 2004 (In Russian).
19. Klyuev A. Yu., Petukhov A. A., Agabekov V. E., Prokopchuk N. R., Yan Tian. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys and a method for its production. Patent BY 12563, 2008 (In Russian).
20. Klyuev A. Yu., Agabekov V. E., Karpinchik E. V., Petukhov A. A., Zhidkov Yu. N., Prokopchuk N. R., Yuvchenko A. P., Yan Tian. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of metal alloys and a method for its production. Patent BY 13218, 2008 (In Russian).

Информация об авторах

Клюев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Пучкова Наталья Валерьевна – младший научный сотрудник лаборатории лесохимических продуктов и технологий. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь).

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.ru

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Puchkova Natal'ya Valer'yevna – Junior Researcher, the Laboratory of Wood Chemical Products and Technologies. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.ru

Поступила 08.04.2022