

## ТЕРМООКИСНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ У МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Г. Уйгелій, к. х. н.*

*Львівський національний аграрний університет*

**Постановка проблеми.** Одним із перспективних напрямів застосування полімерів є введення їх до складу мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ (МОТС), що дає змогу суттєво підвищити ефективність останніх. Річ у тім, що полімерні високомолекулярні сполуки стосовно металу виконують роль зовнішнього середовища, за якого покращується якість оброблюваної поверхні і зменшується зусилля різання. Враховуючи, що в зоні обробки металу розвиваються високі температури і тиски, доцільно було б вивчити вплив цих чинників на характеристики полімерів як складників МОТС.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найважливіша особливість полімерів, очевидно, зумовлюється механодеструкцією ланцюгів [1; 2], яка має місце в умовах сумісного деформування металу з полімером. З багатьох досліджень [3–5] відомо, що полімери сприяють поверхневому диспергуванню твердих тіл неорганічної природи. Однак на сьогодні немає достовірних системних даних, які б характеризували термоокисну деструкцію полімерів у присутності різних сполук. Тому важливо як з наукового, так і з практичного боку визначити вплив низки низькомолекулярних компонентів на кінетику деструкції полімерів і провести порівняльні дослідження та зіставлення значень кінетичних параметрів і функціональних характеристик сумішей.

**Постановка завдання.** Наше завдання – дослідити процеси термоокисної деструкції (ГОД) полімерів в присутності різних складників мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ (МОТС) та вивчити кінетичні закономірності їх розкладу.

**Виклад основного матеріалу.** Об'єктами наших досліджень вибрані водорозчинні полімери: поліамід епіхлорований (ПАЕХ), полівініловий спирт (ПВС). Як додатки використовували: триетаноламін, оксиетильований спирт, тетраборнокислий натрій, воду.

Диференційно-термічні та термогравіметричні дослідження кінетики термоокисної деструкції водорозчинних полімерів і сумішей їх з органічними і неорганічними додатками проводили з допомогою дериватографа Q-1500D в динамічному режимі, у діапазоні 20-1000°C при швидкості нагрівання 10 град/хв, еталонною речовиною слугував оксид алюмінію (III) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Маса зразків становила 100 мг. Для вивчення деструкції карболанцюгових полімерів при взаємовпливі складників МОТС в умовах високих температур пропонуємо застосовувати відомі термогравіметричний (ТГА) і диференційно-термічний (ДТА) аналізи [6; 7].

У багатьох випадках полімери, зокрема водорозчинні, експлуатуються в умовах підвищених температур у присутності різних низькомолекулярних сполук. Зокрема, МОТС на основі найбільш розповсюджених у таких випадках полімерів – полівініловий спирт, поліамід епіхлорований – як водорозчинні субстрати забезпечують відповідну екологічну чистоту МОТС і високу ефективність дії таких середовищ. Нами проведено термоокисний розклад складників мастильно-охолоджувального технологічного середовища, таких як триетаноламін (ТЕА), оксигідратований спирт (ОС-20), тетраборнокислий натрій (ТБН), згідно з розробленою нами методикою [5].

Треба зазначити, що температури початку інтенсивної деструкції композиції *ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН* (511К) і композиції з додатками води – *ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода* (515К) дуже близькі до температури початку втрати маси при розкладі самого поліаміду епіхлорованого 516К. А розклад композиції, в якій дещо зменшені кількості ТЕА, ОС-20 і ТБН (1:0,625:0,25:1,25:11,5), відбувається за вищої температури – 540К – та супроводжується незначним ендоефектом при 611К. Для такої композиції глибина деструкції ПАЕХ має підвищене значення – 42% із 82,2% загальної втрати маси.

Що стосується диференційно-термічного аналізу цих композицій, то, як видно з рис. 1, процес деструкції композиції *ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН* супроводжується двома невеликими ендоефектами при 553К і 603К. Очевидно, добавки, що входять до її складу, сприяють "роздвоєнню" глибокого ефекту поглинання (563К), характерного розкладу чистого ПАЕХ. Крім зниження теплових ендоефектів у сумарній композиції проявляється вже відзначене явище підсиленого окиснення продуктів у випадку наявності води, як результат розкладу гідролізованого залишку.

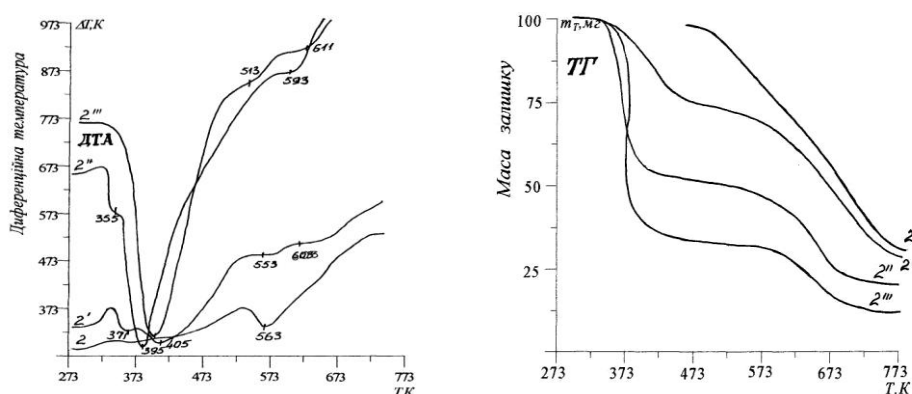


Рис. 1. Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГ) аналізи (при співвідношенні компонентів, мас. ч.): 2 – ПАЕХ, 2' – композиція ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН(1:0,5:0,02:1), 2'' – композиція ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (1:6,25:0,25:12,5:11,5), 2''' – композиція ПАЕХ + ТЕА + ОС-20 +ТБН+ вода (1: 0,625: 0,25:1,25:11,5).

Усі складники разом взяті, не тільки зміщують ендоефект (563К) розкладу поліаміду епіхлорованого, а й зменшують кількість поглинаючого тепла та викликають прискорений розклад залишку за температури понад 573К.

Якщо термогравіметрична крива розкладу безводної композиції *ПВС+ ТЕА +ОС-20+ ТБН (1:0,5:0,02:1)* на першій стадії деструкції за характером нагадує криву розкладу ПАЕХ(ТГ2), то присутність води у композиції *ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН* після стадії випаровування основної її маси суттєво згладжує залежність втрати маси від температури. І *ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (1:5:0,2:10:9)* суттєво відрізняються від ТГ аналізу чистого полівінілового спирту (рис. 2, крива ТГ2'). Цікавим є те, що температура розкладу обох композицій однакова – 493К. При 580К починається розклад композиції, який близько ендоефекту ПВС – 613К також супроводжується ефектом поглинання тепла. Незважаючи на такі зміни процесу розкладу композиції *ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН*, диференційно-термічний аналіз зафіксував ефект поступового поглинання тепла при 540К та початок процесу горіння піролізного залишку при 640К. А вже добавки води в композиції *ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода* сприяють поглибленню ендотермічних ефектів при 598К і 673К, ідентичних до ефектів розкладу полівінілового спирту. Відмінність ДТА для ПВС і композиції полягає у відсутності поглинання тепла в області 500К.

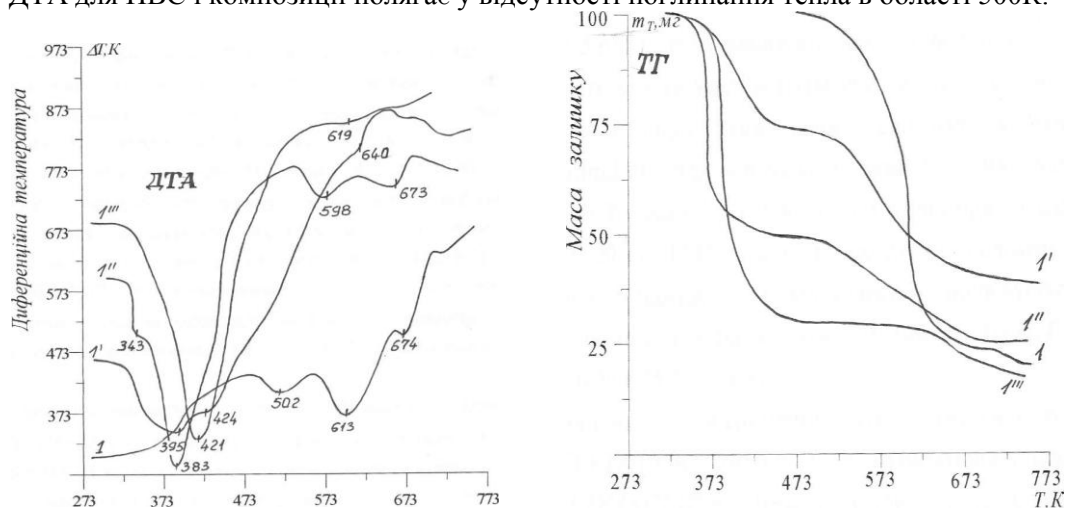


Рис. 2. Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГ) аналізи (при співвідношенні компонентів, мас.ч.): 1-ПВС, 1' – композиція *ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН (1:0,5:0,02:1)*, 1'' – композиція *ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (1:5:0,2:10:9)*, 1''' – композиція *ПВС + ТЕА + С-20+ТБН+вода (1:0,5:0,2:1:9)*.

Кінетичні закономірності термоокисної деструкції поліаміду епіхлорованого за сумарної дії триетаноламіну, оксиетильованого спирту і тетраборнокислого натрію полягають у звуженні температурного інтервалу деструкції (511 – 683К) відносно стадії розкладу полімеру (483 – 733К), що

приводить до деякого підвищення термостійкості, завдяки чому втрата маси композиції 1 зменшується (табл. 1).

Найбільше маси втрачається цією композицією при температурі 614К (див. рис. 1, крива ТГ2'). Характер термогравіметричних кривих (див. рис. 1) деструкції поліаміду епіхлорованого і композиції ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН, дає змогу говорити про однакові швидкості деструкції, що, враховуючи дещо понижені кінетичні параметри композиції 1 –  $E_{\text{эф.ак.}}=38$  кДж/моль,  $z=2,5 \cdot 10^2$ , підтверджується однаковими ефективними константами швидкості розкладу даних зразків –  $k = 0,11$ .

Таблиця 1

Кінетичні параметри деструкції суміші ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода

| Полімервмісні композиції                                | $T_{\text{інт-лу, К}}$ | Втрата маси ( $m_t$ ), % | $E_{\text{эф.ак.}}$ , кДж/моль | $n$ | $z$              |
|---|------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----|------------------|
| ПАЕХ  | 483-733                | 58,35                    | 44                             | 0,7 | $6,2 \cdot 10^2$ |
| ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН (1)<br>(1:0,5:0,02:1)                | 511-683                | 36,91                    | 38                             | 0,6 | $2,5 \cdot 10^2$ |
| ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (2)<br>(1:6,25:0,25:12,5:11,5)  | 489-689                | 24,29                    | 40                             | 1,1 | 44,8             |
| ПАЕХ+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (3)<br>(1:0,625:0,25:12,5:11,5) | 584-708                | 14,8                     | 81                             | 0,6 | $3,6 \cdot 10^5$ |

Процес деструкції поліаміду епіхлорованого, де, окрім ТЕА, ОС-20 і ТБН, до композиції входять добавки води, характеризується незначною втратою маси – 24,29 %, що пояснюється низьким ступенем розкладу асоціатів, утворених унаслідок взаємодії полімеру з додатками органічної та неорганічної природи. А тому в області 433 – 513К на кривій ТГ2" спостерігається повільне зменшення маси композицією 2. Процес максимальної втрати маси зафіксований при температурі 602К.

Триетаноламін, оксидетильований спирт і тетраборнокислий натрій, що входять до складу композиції 1, у результаті її деструкції ділять стадію розкладу полівінілового спирту (483 – 673К) на два інтервали: 1) 493 – 591К; 2) 591 – 697К. В області 393 – 433К на кривій ДТА1' (рис. 2) спостерігаються ендоефекти, і в інтервалах 353 – 393К, 393 – 433К композиція 1 втрачає близько 20% маси. Це, найімовірніше, свідчить про випаровування сорбційної і кристалогідратної води з ТБН, а також, можливо, – реакційної вологи, утвореної внаслідок міжмакромолекулярної дегідратації полівінілового спирту, яку, очевидно, каталізує тетраборнокислий натрій [5]. Мабуть, саме за рахунок цієї реакції структурування

значно змінюється характер втрати маси композиції 1 і ПВС, яка починається за температури 483 – 503К. Основна маса втрачається на першій стадії при 532К, що можна побачити і з характеру кривої ТГ1' (див. рис. 2).

Для деструкції утвореного структурованого ПВС притаманні не тільки нижчий ступінь розкладу, а й понижені кінетичні параметри реакції, і насамперед – значення енергії активації, причому на обох стадіях (табл. 2).

Таблиця 2

Кінетичні параметри деструкції суміші ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода

| Полімервмісні композиції                       | $T_{\text{інт-ду}},$<br>К | Втрата маси ( $m_t$ ), % | $E_{\text{еф.ак.}}$ ,<br>кДж/<br>моль | $n$ | $z$              |
|--|---------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----|------------------|
| ПВС  | 483-<br>673               | 69,3                     | 101                                   | 1,4 | $3,1 \cdot 10^8$ |
| ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН (1)<br>(1:0.5:0.02:1)        | 493-<br>591               | 20,5                     | 66                                    | 0,8 | $5,5 \cdot 10^5$ |
|  | 591-<br>697               | 11,0                     | 39                                    | 0,6 | $1,1 \cdot 10^2$ |
| ПВС+ТЕА-ОС-20+ТБН+вода (2)<br>(1:5:0.2:10:9)   | 545-<br>695               | 14,8                     | 57                                    | 0,7 | $7,1 \cdot 10^2$ |
| ПВС+ТЕА-ОС-20+ТБН+вода (3)<br>(1:0.5:0.02:1:9) | 501-<br>679               | 10,6                     | 96                                    | 1,4 | $1,1 \cdot 10^5$ |

Несподіваним, на перший погляд, виглядає підвищення термостійкості залишкового продукту, утвореного після випаровування води різної природи при аналізі водної композиції 2 з усіма складниками (крива ТГ1"). Як бачимо, втрата маси -14,8% і її швидкість  $k = 0,07$  при деструкції такого продукту ще менші, ніж для композиції 1. Таку зміну можна пояснити, виходячи з того, що, на відміну від останньої, композиція ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (1:5:0.2:9) гомогенна, а тому ступінь каталізованої реакції структурування ПВС через комплексоутворення його з ТБН [5], без сумніву, буде набагато вищий, ніж в умовах гетерогенності композиції ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН (1:0.5:0.02:1). Основна втрата маси для композиції 2 відбувається в інтервалі температур 545 - 695К, і при цьому процесу властиве дещо вище значення ефективної енергії активації  $E_{\text{еф.ак.}}=57$  кДж/моль порівняно з другою стадією деструкції композиції 1. Підвищення гомогенної композиції 2, що зумовлене пониженням кількості ТЕА, ОС-20 і ТБН при такому ж вмісті води, в інтервалі 501 – 679К викликає підвищені кінетичні параметри деструкції композиції ПВС+ТЕА+ОС-20+ТБН+вода (1:0.5:0.02:1:9) –  $E_{\text{еф.ак.}} = 96$  кДж/моль,  $n=1,4$ ,  $z = 1,1 \cdot 10^5$  та пониження ефективної константи швидкості розкладу –  $k = 3,2 \cdot 10^{-4}$  за низької втрати маси.

**Висновки.** Органічні та неорганічні добавки, а також певний вміст води в композиціях поліаміду епіхлорованого і полівінілового спирту неоднаково

впливають на термоокисну деструкцію досліджуваних полімерів. Це спостерігається при одержанні кінетичних параметрів розкладу різних полімервмісних сумішей. Вплив органічних і неорганічних сполук, які в мастильно-охолоджувальних технологічних середовищах виконують те чи інше призначення, на деструкцію ПАЕХ і ПВС насамперед зумовлений різною хімічною природою досліджуваних полімерів, а отже, утворенням різних асоціатів з ТЕА, ОС-20 і зшитих структур з ТБН, яким притаманний різний механізм термоокисного розкладу. Однак деструкція композицій досліджуваних полімерів з ТЕА, ОС-20, ТБН і водою, для яких властивий понижений вміст цих додатків, супроводжується підвищеними кінетичними і активаційними параметрами, що зумовлено співвідношенням процесів "зшивання" і деструкцією асоціатів, утворених молекулами ТЕА, ОС-20 і макромолекулами полімерів.

#### **Бібліографічний список**

1. Гороховский Г. А. О процессах полимеризации и механодеструкции на поверхностях диспергируемых металлов / Г. А. Гороховский, Т. В. Дмитриева, Л. М. Граевская // Докл. АН УССР, серия Б. – 1975. – № 3.
2. Гороховский Г. А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов / Г. А. Гороховский. – К. : Наук. думка, 1972. – 189 с.
3. Ахмедов У. К. Получение и исследование полимерных поверхностно-активных веществ / У. К. Ахмедов, М. М. Ниязова, К. М. Адилова // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56.
4. Сошко А. И. Механотермическая обработка металлов / А. И. Сошко // Полимеры в технологических процессах обработки металлов. – К. : Наук. думка, 1977.
5. Уйгелій Г. Ю. Термоокисна деструкція водорозчинних полімерів у присутності органічних та неорганічних сполук : дис. канд. хім. наук / Г. Ю. Уйгелій. – Львів, 1999. – 170 с.
6. Уйгелій Г. Ю. Вивчення кінетики термоокисної деструкції складників мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ методом термогравіметрії і диференційно-термічного аналізу / Г. Ю. Уйгелій // Вісник Львівського державного аграрного університету : агроінженерні дослідження. – 2006. – № 10. – С. 311-315.
7. Уйгелій Г. Вивчення кінетичних характеристик термоокисної деструкції полімервмісних мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ (МОТС) / Г. Уйгелій, О. Сташок // Вісник Львівського національного аграрного університету : агроінженерні дослідження. – 2008. – № 12, т. 1. – С. 304-310.

#### **Уйгелій Г. Термоокисна деструкція полімерів у мастильно-охолоджувальних технологічних середовищах**

У статті подано результати дослідження процесів термоокисної деструкції полімерів у присутності різних складників мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ (МОТС) та вивчення кінетичних закономірностей їх розкладу.

**Ключові слова:** полімер, термоокисна деструкція, низькомолекулярні складники, мастильно-охолоджувальне середовище.

**Uyheliy A. Thermooxidative destruction of polymers in lubricating cooling technological environments mediums**

The article presents the research's results of connected with thermooxidative destruction of polymers in the presence of various components of the lubricating cooling process fluids (LCFE) and the study of kinetic patterns and it's decomposition.

**Key words:** polymer, thermooxidative destruction, low molecular weight components, lubricating cooling technological environment medium.

**Уйгелий А. Термоокислительная деструкция полимеров в смазочно-охлаждающих технологических средах**

В статье приведены результаты исследования процессов термоокислительной деструкции полимеров в присутствии разных компонентов смазочно-охлаждающих технологических средств и изучения кинетических закономерностей их разложения.

**Ключевые слова:** полимер, термоокислительная деструкция, низкомолекулярные компоненты, смазочно-охлаждающая среда.