

ТЕРМООКИСНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРІВ У ПРИСУТНОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СКЛАДНИКІВ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ

Представлено результати дослідження процесів термоокисної деструкції полімерів у присутності складників мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ (МОТС) та вивчення кінетичних закономірностей їх розкладу. Методом ТГА і ДТА досліджено термоокисну деструкцію поліаміду епіхлорованого (ПАЕХ), поліакриламід (ПАА) у присутності оксигетильованого спирту (ОС-20) і води. Встановлено деякі температурно-кінетичні закономірності процесів термічного розкладу композицій МОТС, які можна успішно використовувати у науковому прогнозуванні створення високоєфективних технологічних середовищ.

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

Постановка проблеми. Мастильно-охолоджувальні технологічні середовища (МОТС) у процесах механічного оброблення можна розглядати як зовнішні середовища, які проявляють ефективні дії за холодного оброблення твердих тіл неорганічної природи. Серед таких дій велике значення має забезпечення ефективного охолодження різального інструменту і деталі. Охолоджувальні властивості МОТС значно впливають на режими оброблення і стійкість інструменту, а зниження температурної деформації у процесі різання підвищує точність оброблення [1, 2]. Внаслідок дії високих температур, які розвиваються в зоні оброблення, складники МОТС піддаються термоокисній деструкції. У зв'язку з цим актуальним є дослідження таких перетворень МОТС методами ТГА і ДТА, що дає змогу прогнозувати поведінку цих речовин у складі мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ під час їх використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Найважливіша особливість полімерів, очевидно, зумовлено механодеструкцією ланцюгів [1, 2], яка наявна в умовах сумісного деформування металу з полімером. З багатьох досліджень [4, 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 низькомолекулярних компонентів на кінетику деструкції полімерів, і проведення порівняльних досліджень та зіставлення значень кінетичних параметрів і функціональних характеристик сумішей.

Постановка завдання. У цьому дослідженні поставлено завдання дослідити процеси термоокисної деструкції (ТОД) полімерів у присутності різних складників мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ (МОТС) та вивчити кінетичні закономірності їх розкладу.

Викладення основного матеріалу. Об'єктами наших досліджень вибрано водорозчинні полімери: поліамід епіхлорований (ПАЕХ), поліакриламід (ПАА). Як добавки використано оксигетильований спирт і воду. Диференційно-термічні та термогравіметричні дослідження кінетики термоокисної деструкції

водорозчинних полімерів і сумішей їх з оксигетильованим спиртом проведено з допомогою дериватографа Q-1500D у динамічному режимі, у діапазоні 20-1000°C за швидкості нагрівання 10 град./хв, еталонною речовиною був оксид алюмінію (III) – Al₂O₃. 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 найпоширеніших у таких випадках полімерів – поліамід епіхлорований, поліакриламід як водорозчинні субстрати забезпечують відповідну екологічну чистоту МОТС і високу ефективність дії таких середовищ. Проведено термоокисний розклад складників мастильно-охолоджувального технологічного середовища, таких як триетаноламін (ТЕА), оксигетильований спирт (ОС-20), тетраборноокислий натрій (ТБН) згідно з розробленою методикою [6].

Для кінетики деструкції поліамідепіхлорованого з додаванням оксигетильованого спирту властиве незначне пониження термостійкості полімеру, що майже не змінює втрату маси зразків, і дещо підвищує значення кінетичних параметрів розкладу ПАЕХ (табл. 1). Про це свідчать і константи швидкості реакцій деструкції, котрі супроводжують стадію розкладу суміші ПАЕХ+ОС-20 (рис. 1, крива ТГГ'2'). Як видно з кривої ДТГГ'2' (рис. 2), термоокисна деструкція суміші 1 включає декілька процесів, за 550 К, 578 К і 643 К. Максимальна втрата маси спостерігається за температури 643 К, для якої ефективна константа швидкості становить 0,79. Крива ДТА2' показує, що яскраво виражені ефекти поглинання тепла належать реакціям деструкції за 550 К і 643 К. За температури 578 К зміни вмісту тепла не зафіксовано.

Табл. 1. Кінетичні параметри деструкції суміші ПАЕХ+ОС-20+вода

Суміш	T _{інтервалу} , К	Втрата маси, m _в , (%)	E _{эф, ак} , кДж/моль	n	z
ПАЕХ	483-733	58,3	43	0,7	6,210 ²
ПАЕХ+ОС-20 (1) (1:0,02)	453-743	60,7	51	1,0	2,9·10 ³
ПАЕХ+ОС-20+вода (2) (1:0,25:11,5)	501-621	7,6	44	1,4	13,5
ПАЕХ+ОС-20+вода (3) (1:0,6:11,5)	491-676	22,1	57	1,2	4,8·10 ⁴

За наявності додатків води у суміші ПАЕХ+ОС-20+вода не тільки зужується інтервал розкладу безводної суміші 1 (від 453-743 К до 501-621 К), а й різко знижується втрата маси – всього 7,65 %, однак збільшення вмісту оксигетильованого спирту, змінює кінетику деструкції ПАЕХ, а значне збільшення втрати маси в інтервалі 491-676 К, очевидно і пояснюється різким розкладом додаткового ОС-20.

Оскільки в температурному інтервалі 423-483 К втрати маси суміші ПАЕХ+ОС-20+вода немає (див. рис. 1, крива ТГГ'2"), однак на кривій ДТА зафіксовано глибокий екзоэффект, що свідчить про сильніше окиснення продуктів гідролізу [5]. Вище 493 К відбувається повільний розклад окиснених продуктів гідролізу (крива ТГГ'2"), який супроводжується поглинанням тепла (крива ДТА2").

Однак, незважаючи на такі зміни в процесі деструкції суміші 2 порівняно з самим полімером, то як видно з табл. 1, за пониженого значення передекспоненційного множника $z=13,5$ складність розкладу цієї суміші зростає – $n=1,4$, але значення сумарної ефективної енергії активації на стадії розкладу ПАЕХ+ОС-20+вода ($E_{ef,ак}=44$ кДж/моль) наближається до $E_{ef,ак}$ деструкції поліаміду епіхлорованого – 45 кДж/моль. Досить низьке значення передекспоненти підтверджується ефективними константами швидкості реакцій, що відбуваються у температурному інтервалі розкладу суміші ПАЕХ+ОС-20+вода, точніше за 513 К і 573 К. Для першої температури, реакція, яка відображена у вигляді ендоефекту на кривій ДТА2'' – $k=3,96 \cdot 10^{-4}$, для другої – $k=1,2 \cdot 10^{-3}$.

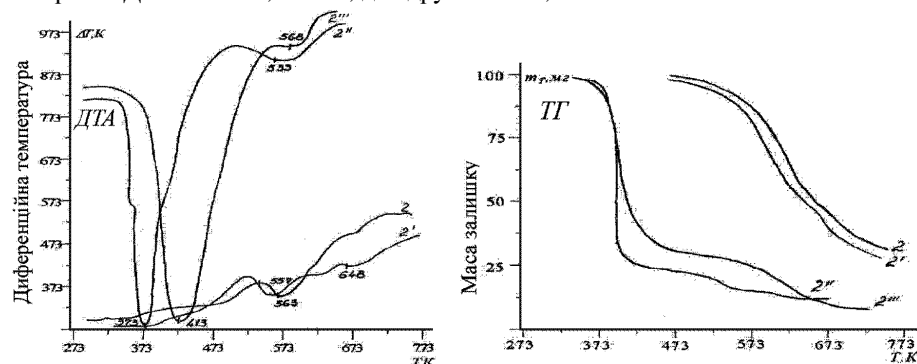


Рис. 1. Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГ) аналізи (за співвідношення компонентів у мас. ч.): 2 – ПАЕХ, 2' – суміші ПАЕХ +ОС-20 (1:0,02), 2'' – суміші ПАЕХ +ОС-20+вода (1:0,25:11,6), 2''' – суміші ПАЕХ +ОС-20+вода (1:0,6:11,5)

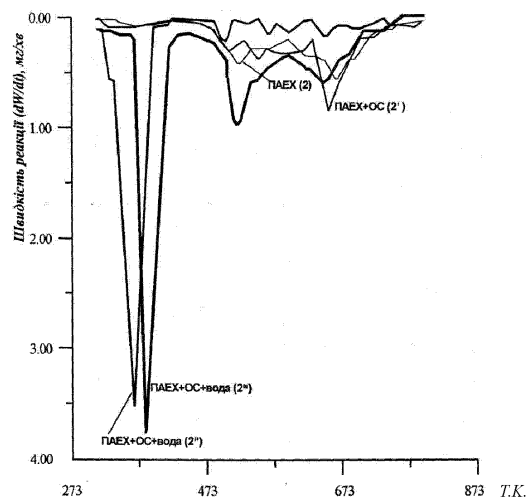


Рис. 2. Диференційний термогравіметричний (ДТГ) аналіз (за співвідношення компонентів у мас. ч.): 2 – ПАЕХ, 2' – суміші ПАЕХ +ОС-20 (1:0,02), 2'' – суміші ПАЕХ +ОС-20+вода (1:0,25:11,6), 2''' – суміші ПАЕХ+ОС-20+вода (1:0,6:11,5)

Отже, додавання оксиетильованого спирту до поліаміду епіхлорованого приводить до виникнення міжмолекулярних зв'язків між -ОН групами полімеру і ОС-20, що, водночас, веде до утворення асоціату [5], котрий у процесі нагрівання руйнується, внаслідок чого спочатку з'являються -СООН групи, складно-ефірні зв'язки, а подальше підвищення температури супроводжується утворенням простого ефіру, який вище 493 К деструктує.

Додавання оксиетильованого спирту до поліакриламіді підвищує втрату маси на першій стадії термоокисної деструкції полімеру – 25,7 % проти 21,7 %, однак, як видно з кривих ДТГЗ', ТГЗ' (рис. 3, 4), сприяє пониженню швидкості розкладу ПАА; ефективна константа швидкості розкладу ПАА дорівнює $k=0,18$, а для суміші ПАА+ОС-20 – $k=0,12$. Температурний інтервал перших стадій деструкції полімеру і суміші 1 майже не змінюється (табл. 2).

Табл. 2. Кінетичні параметри деструкції суміші ПАА+ОС-20+вода

Суміш	$T_{інтервалу}, K$	Втрата маси, $m_r, (\%)$	$E_{ef,ак},$ кДж/моль	n	z
ПАА	405-595 595-685	21,7 30,8	32 168	0,5 2,1	$1,6 \cdot 10^2$ $1,2 \cdot 10^{14}$
ПАА+ОС-20 (1) (1:0,05)	413-593 593-693	25,7 30,9	39 110	0,9 1,7	$1,4 \cdot 10^3$ $5,8 \cdot 10^8$
ПАА+ОС-20+вода (2) (1:0,625:11,5)	483-593	4,70	40	1,7	$3,9 \cdot 10^2$
ПАА+ОС-20+вода (3) (1:0,05:11,5)	473-706	14,2	49	1,8	$1,5 \cdot 10^3$

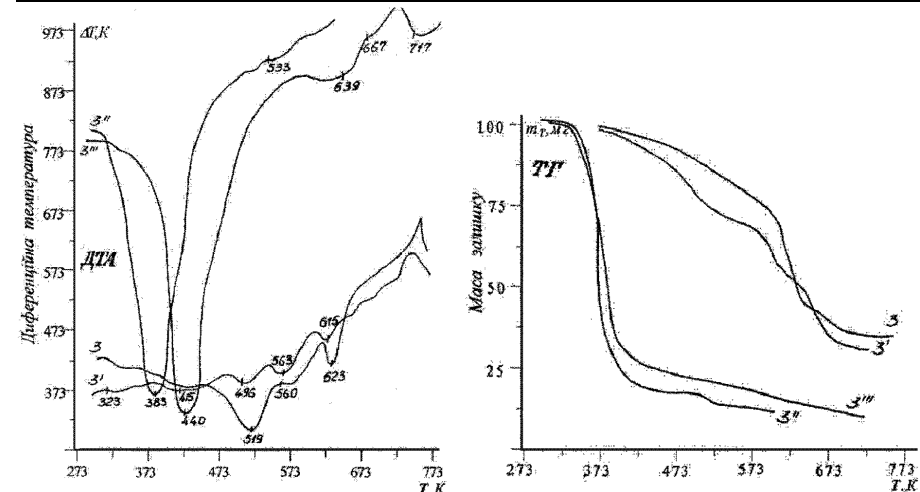


Рис. 3. Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГ) аналізи (за співвідношення компонентів у мас. ч.): 3 – ПАА, 3' – суміші ПАА+ОС-20 (1:0,05), 3'' – суміші ПАА+ОС-20+вода (1:0,625:11,5), 3''' – суміші ПАА+ОС-20+вода (1:0,05:11,5)

Зауважимо, що температура максимальної втрати маси суміші ПАА з ОС-20 дещо змістилась в область вищих температур, тобто, якщо при деструкції поліакриламіді вона спостерігалася за 488 К, то для суміші ПАА+ОС-20 – за

498 К. Саме за цієї температури, на кривій ДТАЗ' (рис. 3) зафіксований ендотермічний ефект. Однак для нього кількість поглинутого тепла є значно меншою (17,79 кДж/г), ніж кількість тепла, що поглинається внаслідок деструкції ПАА (519 К) на першій стадії (122,23 кДж/г).

Процес різкої втрати маси поліакриламід у при 568 К (ДТГЗ), що супроводжується ендоефектом (ДТАЗ), майже зникає, коли відбувається деструкція суміші ПАА з оксиетильованим спиртом (ДТГЗ'). Кінетичні параметри на першій стадії термоокисної деструкції суміші 1, порівняно з розкладом ПАА, характеризуються дещо підвищеними значеннями. Кінетичні константи термоокисної деструкції суміші ПАА+ОС-20 на другій стадії є нижчими, ніж при розкладі самого полімеру. А саме, друга стадія деструкції ПАА проходить у температурному інтервалі 595-685 К з $E_{ef,ак.}=168$ кДж/моль, $n=2,1$ і $z=1,2 \cdot 10^{14}$, а відповідна їй друга стадія процесу розкладу суміші 1 йде в області 593-603 К з $E_{ef,ак.}=110$ кДж/моль, $n=1,7$, $z=5,8 \cdot 10^8$. Це свідчить про те, що поряд з розривом міжмолекулярних зв'язків поліакриламід відбувається руйнування деяких зв'язків асоціату [5]. Звідси, як звичайно, значення ефективної константи швидкості процесу деструкції суміші ПАА+ОС-20 на другій стадії є нижчим і становить $k=0,43$ проти константи швидкості деструкції поліакриламід на відповідній стадії, який дорівнює $k=0,73$.

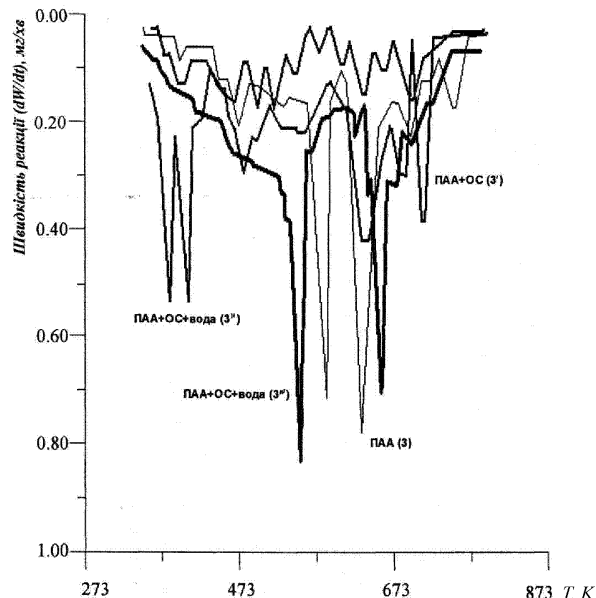


Рис. 4. Диференційний термогравіметричний (ДТГ) аналіз (за співвідношення компонентів у мас. ч.): 3 – ПАА, 3' – суміші ПАА+ОС-20 (1:0,05), 3'' – суміші ПАА+ОС-20+вода (1:0,625:11,5), 3''' – суміші ПАА+ОС-20+вода (1:0,05:11,5)

Як видно з кривих ДТГЗ, ДТГЗ', у разі додавання оксиетильованого спирту втрата маси не змінюється на другій стадії деструкції ПАА, де за 623 К наявний ефект поглинання тепла (ДТАЗ), полімер втрачає 30,8 %, а для другої

стадії розкладу суміші ПАА+ОС-20 втрата маси становить 30,9 %. Значна втрата маси за 671 К і 702 К, як видно з кривих ДТГЗ', ТГЗ', очевидно, зумовлена виділенням летких, внаслідок горіння пірополімерного залишку суміші 1.

Деструкція суміші ПАА+ОС-20+вода проходить в одну стадію – 683-593 К (якщо не враховувати інтервал випаровування води), яка згідно з температурним положенням близька до інтервалу першої стадії деструкції суміші 1-413-593 К. Оскільки температурний інтервал процесу розкладу суміші 2 вужчий за стадію деструкції суміші 1, то відповідно, і втрата маси першої дуже низька – 4,7 % проти 25,7 %. Як видно з рис. 3 і табл. 2, термоокисна деструкція суміші поліакриламід з водою та підвищеним вмістом ОС-20 має аналогічний характер. Процес деструкції останньої починається за 493 К, супроводжується незначним ефектом поглинання за 533 К (рис. 3, крива ДТАЗ'') і описується кінетичними параметрами: $E_{ef,ак.}=40$ кДж/моль, $n=1,7$, $z=3,9 \cdot 10^2$, $k=0,06$. Як видно з табл. 2, значення сумарних ефективних енергій активації реакцій деструкції сумішей ПАА+ОС-20 і ПАА+ОС-20+вода однакові, як і порядки реакцій.

Висновки. Таким чином, під час дослідження кінетики розкладу ПАЕХ і ПАА оксиетильований спирт проявляє себе як пасивуючий агент, що спостерігається у підвищенні сумарних ефективних енергій активації бруто-реакцій деструкції цих полімерів. Однак через присутність додатків води, після початкової стадії, внаслідок реакцій окиснення гідролізованих продуктів, процес розкладу сповільнюється, а невисокі значення ефективних енергій активації зумовлені активним впливом води, що свідчить про руйнування кисневмісних продуктів гідролізу, котрі не потребують значних енергетичних затрат. Треба зауважити, що у цих двох випадках, після стадії випаровування води, в інтервалі 413-483 К втрата маси сумішей не змінюється ($m_r=const$), а наявність екзотермічних ефектів вказує, що присутність води сприяє процесам окиснення – очевидно, внаслідок зростання кількості кисню в структурі утворені продукти гідролізу краще окислюються [5]. Оскільки ОС-20 у композиціях МОТС використовуються як поверхнево-активна речовина, і в умовах механооброблення твердих тіл неорганічної природи полегшує процеси поверхневого диспергування оброблюваного матеріалу, то згідно з літературними даними [1-4] найкращу диспергуючу дію проявляє суміш ПАЕХ з ОС-20, для якої, порівняно з іншими полімерними сумішами, спостерігається найнижче значення $E_{ef,ак.}=51$ кДж/моль. Це означає, що в зоні оброблення зростає кількість активних продуктів деструкції.

Література

1. Гороховский Г.А. О процессах полимеризации и механодеградации на поверхностях диспергируемых металлов / Г.А. Гороховский, Г.В. Дмитриева, Л.М. Граевская // Доклады АН УССР. – Сер.: Б, 1975. – № 3.
2. Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов / Г.А. Гороховский. – К.: Вид-во "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 // Журнал. Прикл. Химии, 1983. – Т. 56, 1425 с.
4. Сошко А.И. Механотермическая обработка металлов / А.И. Сошко // У кн.: Полимеры в технологических процессах обработки металлов. – К.: Вид-во "Наук. думка", 1977, 14 с.
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. – Сер.: Агроінженерні дослідження. – Львів : Вид-во Львівського ДАУ. – 2006. – № 10. – 311 с.

7. Уйгелій Г.Ю. Вивчення кінетичних характеристик термоокисної деструкції полімервмісних мастильно-охолоджувальних технологічних середовищ / Г.Ю. Уйгелій, О. Сташок // Вісник Львівського державного аграрного університету. – Сер.: Агроінженерні дослідження. – Львів : Вид-во Львівського НАУ. – 2008. – № 12, т. 1. – 304 с.

Уйгелій Г.Ю. Термоокислительная деструкция полимеров в присутствии низкомолекулярных компонентов смазочно-охлаждающих технологических средств

Приведены результаты исследования процессов термоокислительной деструкции полимеров в присутствии компонентов смазочно-охлаждающих технологических средств и изучены кинетические закономерности их разложения. Методом ТГА и ДТА исследована термоокислительная деструкция полиамида эпихлорированного (ПАЭХ), полиакриламида (ПАА) в присутствии оксигетилированного спирта (ОС-20) и воды. Установлены некоторые температурно-кинетические закономерности процессов термического разложения композиций СОЖ, которые могут успешно использоваться в научном прогнозировании создания высокоэффективных технологических средств.

Ключевые слова: полимер, термоокислительная деструкция, низкомолекулярные компоненты, смазочно-охлаждающие средства.

Uyheliy A.Yu. Thermooxidative Destruction of Polymers in the Presence of Components in Lubricating Cooling Technological Environments Mediums

Some researches results connected with thermooxidative destruction of polymers in the presence of various components of the lubricating cooling process fluids (LCTE) and the study of kinetic patterns and its decomposition are presented. Thermooxidative destruction of epichlorinated polyamide and polyacrylamide in the presence of oxyethylated of alcohol and water is investigated by the TGA and DTA methods. Some temperature and kinetic patterns of thermal decomposition processes of compositions of cooling lubricating technological substances which may be successfully used for scientific forecasting of highly scientific technological media are installed.

Keywords: polymer, thermooxidative destruction, low molecular weight components, lubricating cooling technological environment medium.

УДК 684.4.04

Директор С.М. Кульман, канд. техн. наук – ПП "Компанія ІНТЕРДИЗАЙН"

ПРОГНОЗУВАННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЕТАЛЕЙ ІЗ ДЕРЕВИНИ ТА ДЕРЕВНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІД ЧАС ЇХ ЦИКЛІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

Запропоновано модель деградації деталей із деревини та деревних матеріалів під час циклічного навантаження. Запропоновано функцію дисипації під час деградації деревних матеріалів при втомному руйнуванні. Модель деградації матеріалу може слугувати основою методики прогнозування довговічності деталей із деревних матеріалів. Наведено аналіз процесів, які відбуваються у структурно-неоднорідному середовищі деталей з деревини та деревних матеріалів під час циклічного навантаження. Описано процес виробництва ентропії при дисипації вільної енергії. Визначено дисипацію енергії одиничного циклу навантаження, що дало змогу сформулювати поняття загального питомого виробництва ентропії в процесі деградації матеріалу.

Ключові слова: ентропія, втома, довговічність, деградація.

Актуальність роботи. Широке використання композиційних матеріалів у різних галузях промисловості, особливо в умовах підвищеного впливу руйнів-

них факторів, призводить до необхідності дослідження їх характеристик на міцність, для контролю руйнування та прогнозування ресурсу довговічності.

Аналіз останніх досліджень. У роботах [1, 2] досліджено тривалу міцність композиційних матеріалів на основі деревини під дією постійного термомеханічного навантаження. У роботах [2, 3] досліджено кінетику, а саме вплив нелінійних ефектів взаємодії внутрішніх факторів на тривалу міцність. Виявлено, що саме присутність перехресних ефектів під час деформування ламінованої стружкової плити (ЛСП) призводить до накопичення локальних руйнувань, та у кінцевому підсумку – до глобального руйнування. Особливість динамічної системи у вигляді диференційних рівнянь, наведеної у роботі [4], полягає у тому, що вона не враховує теплообміну цієї системи з термостатом, оскільки зміна температури навантаженого тіла постійною зовнішньою силою, згідно з розрахунками за моделлю, склала малу величину, якою можна знехтувати. Температура під час деформації коливалася із амплітудою, що не перевищує $\Delta T = 0,002$ К.

Для роботи більшості конструкційних матеріалів характерна періодична зміна напруження та деформації. Прогнозування їх працездатності, а інколи шляхи підвищення, відрізняються від способів та методів, що застосовуються для короткочасних або тривалих статичних навантажень. У разі втомного руйнування інтегральний критерій життєвого циклу (загальний ресурс довговічності системи) повинен враховувати поступову деградацію матеріалу та містити дисипативну функцію процесу.

Відомий спосіб визначення ресурсу машин і деталей машин заснований на вимірюванні площі петлі гістерезису, що є мірою накопичення втомних пошкоджень під час циклічних навантажень. Оцінювання ступеня втомних руйнувань складається при цьому у порівнянні площі петлі гістерезису на початку прикладання циклічного навантаження та після роботи деталі [5]. Однак цей спосіб відрізняється великою трудомісткістю безпосереднього вимірювання площі петель гістерезису у процесі експлуатації деталей під час навантаження.

Ресурс деталі можна визначити залежністю площі петлі гістерезису від числа циклів навантаження, а площа петлі гістерезису визначається внутрішнім розсіюванням (дисипацією) енергії у матеріалі деталі, що призводить до її нагрівання. Тому замість залежності площі петлі гістерезису можна використовувати залежність внутрішнього розсіювання енергії, яка у цьому випадку пропорційна кількості виробленої ентропії залежно від числа циклів, цим самим прогнозувати ресурс деталі до моменту руйнування.

Мета дослідження – розробити наукові основи методу контролю руйнування композиційних матеріалів на основі деревини під час пружно-пластичної деформації, для прогнозування довговічності та підвищення якості продукції.

Методика проведення дослідження базувалася на обліку ролі зв'язаних явищ під час деформування неоднорідних матеріалів. Таким чином, модель реальної картини деформування структурно-неоднорідних матеріалів повинна бути зв'язаною, тобто повинна описуватися рівняннями, які містять як прямі, так і зворотні ефекти.

Результати дослідження. Пружність полімерних матеріалів має нерівноважний характер. Під час циклічного навантаження відбуваються механічні