

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

ХІМІЯ
ВИПУСК III



Івано-Франківськ
2002

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

ХІМІЯ

ВИПУСК III



Київ
Українська видавнича спілка
2002

ББК 541
В53

Вісник Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. Серія "Хімія". – К.: Українська видавнича спілка, 2002. – Вип.ІІІ.

У Віснику вміщені статті з питань неорганічної, органічної, фізичної, колоїдної, аналітичної хімії, хімії високомолекулярних сполук, корозії металів та хімічного опору матеріалів, хімічної технології і технології пластичних мас, композиційних матеріалів та методів дослідження в хімії, хімічної технології, а також огляди та рецензії. Вісник адресується науковцям, викладачам, аспірантам, студентам університетів.

The bulletin holds dealing with the questions of inorganic, organic, physical, colloidal and analytical chemistry, chemical technology, chemistry of plastics, corrosion of metals and chemical resistance of materials, technology of plastics, composite materials, analysis review of science, review of articles and monographs. For scientists, instructors, post-graduates, students.

Друкується за ухвалою Вченої ради Прикарпатського університету ім. Василя Стефаника.

Редакційна рада: д-р філол. н., проф. Грещук В. В. (*голова ради*), д-р філол. н., проф. Кононенко В. І., д-р іст. н., проф. Кугутяк М. В., д-р юрид. н., проф. Луць В. В., д-р філол. н., проф. Матвіїшин В. І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б. К., д-р пед. н., проф. Ступарик Б. М., д-р хім. н., проф. Фреїк Д.М., д-р тех. н., проф. Хабер М. В.

Редакційна колегія: д-р тех. н., проф. Хабер М. В. (*головний редактор*), д-р хім. н., проф. Лавренко В. О., д-р хім. н., проф. Лісняк С. С., д-р тех. н., проф. Мельник П.І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б. К., д-р хім. н., проф. Пих З. Г., д-р тех. н., проф. Сіренко Г. О. (*заст. гол. редактора*), канд. хім. н., доц. Тарас Т. М. (*відповід. секретар*), д-р хім. н., проф. Фреїк Д. М., д-р хім. н., проф. Шийчук О. В.

Адреса редакційної колегії:

76000 Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

Видається з 1995 р.

© Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

Неорганічна хімія

Антон Полотай, Андрій Рагуля

СТРУКТУРОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ

Вступ

Тенденція до мініатюризації виробів, які випускаються в електронній промисловості, активізувала використання нанотехнологій та наноматеріалів. Наносегнетоелектрики знайшли широке застосування в електроніці, зокрема, для виробництва багатошарових конденсаторів, термісторів, варисторів, елементів пам'яті для ЕОМ і т. ін. Обсяг ринку електронних пристроїв у 2001 році склав 4,7 млрд. доларів США. Створення нових технологій виробництва наноструктурної сегнетоелектричної кераміки для виробництва багатошарових керамічних конденсаторів з підвищеними характеристиками є актуальним завданням.

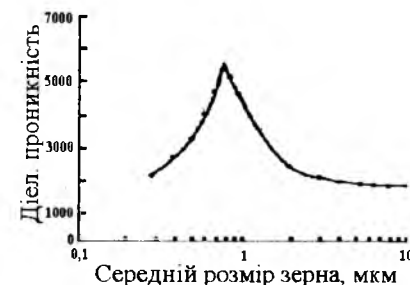
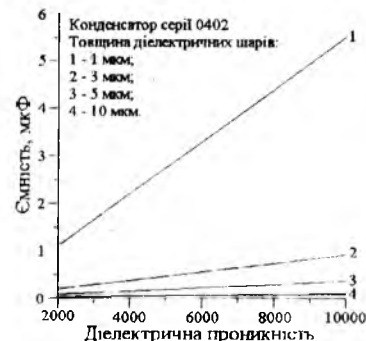


Рис. 1. Залежність ємності багат шарового конденсатора від діелектричної проникності та товщини діелектричного шару
Рис. 2. Залежність діелектричної проникності при кімнатній температурі від розміру зерна (за даними Арлта)

Дослідження зв'язку мікроструктури титанату барію з його сегнетоелектричними властивостями спрямовані на вирішення проблеми мініатюризації багатошарових керамічних конденсаторів.

У цих дослідженнях показано, що підвищення питомої ємності багатошарових конденсаторів більшою мірою досягається за рахунок зменшення товщини діелектричних шарів при одночасному збільшенні їх кількості, ніж за рахунок підвищення діелектричних властивостей кераміки (рис.1).

Відзначимо, що для підвищення внутрішніх напружень і, відповідно, підвищення діелектричної проникності кераміки в сучасних конденсаторах кожен шар кераміки з товщиною 1–3 мкм повинен складатися з 5-10 шарів зерен з розмірами, меншими за 100 нм.

Існує екстремальна залежність діелектричних властивостей кераміки на основі титанату барію від розміру зерен (рис. 2) В субмікронній області розмірів зерен (меншими за 1 мкм) діелектрична проникність різко зменшується.

«Розмірний ефект» у титанаті барію являє собою конкуренцію двох процесів. З одного боку, діелектрична проникність збільшується за рахунок підвищення внутрішніх напружень, пов'язаних як зі зміною доменної структури зерен, так і з дією лапласівських сил поверхневого натягу. З іншого боку, відбувається збільшення внеску границь зерен, що мають низькі значення діелектричних властивостей.

Можливо, що для підвищення діелектричної проникності кераміки в субмікронній області розмірів зерен необхідно домагатися отримання високої якості границь зерен за рахунок оптимального вибору технології консолідації матеріалу.

Розмір зерна та структура границь зерен залежать від механізмів ущільнення матеріалу під час консолідації (динамічного чи дифузійного). Так, при динамічних методах консолідації зберігається розмір зерна, але формуються дефектні границі, а при дифузійних механізмах утворюються досконалі границі, але відбувається значний ріст зерен. Зроблено припущення, що деякий компроміс між розміром зерна та якістю границь може дати комбінація цих методів консолідації матеріалу. Консолідацією під великим тиском у твердій матриці з нагріванням або без нього можна отримати заготовку зі збереженими розмірами зерен і з невеликою залишковою пористістю, а наступне спікання без додаткового тиску дозволить "заліковувати" залишкову пористість і поліпшувати якість границь зерен у матеріалі.

Метою дослідження є розробка структурологічних основ створення наноструктурної кераміки з підвищеними діелектричними властивостями із чистого титанату барію на основі вивчення залежності його діелектричних властивостей від мікроструктури в нанокристалічній області розмірів зерен.

Завданням даного дослідження було:

- розробити лабораторну установку підвищеного виробництва з автоматичним перемішуванням реагентів для синтезу нанокристалічних порошків титанату барію шляхом неізотермічного розкладання термічно нестійких прекурсорів у контрольованих газових середовищах;
- автоматизувати дилатометр і забезпечити комп'ютеризований зворотний зв'язок швидкості нагріву зразків за двома параметрами – швидкості ущільнення і поточної температури – у рамках концепції неізотермічного спікання з контрольованою швидкістю ущільнення;
- одержати високощільну нанокристалічну кераміку на основі титанату барію різними методами консолідації: спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення, спіканням під високим тиском, пресуванням під високим тиском з наступним спіканням;
- дослідити діелектричні властивості субмікронної і нанокристалічної кераміки на основі титанату барію, оцінити внесок розмірів зерен, границь зерен і пористості у загальні діелектричні властивості матеріалу;
- оцінити аномально високу деградацію діелектричних властивостей у кераміці на основі титанату барію з розміром зерна менше 1 мкм і окреслити можливі шляхи подолання зазначеного явища;
- визначити залежність температури поліморфних фазових перетворень у кераміці на основі титанату барію від розмірів зерен.

Отримання вихідних порошків

Синтез нанокристалічного порошку титанату барію проводили методом неізотермічного розкладання титаніл-оксалату барію високої чистоти виробництва фірми Degussa Electronic Corporation B.V. (Нідерланди). Властивості вихідного порошку наведені в табл.1.

Неізотермічне розкладання титаніл-оксалату барію проводили при температурі $650 + 700$ °С в спеціально сконструйованій установці, яка дозволяла проводити термічне розкладання в різних газових середовищах зі швидкостями нагріву від 5 до 1500 °С/год. до температури 900 °С в умовах інтенсивного перемішування (рис.3).

Таблиця 1

Властивості вихідного титаніл-оксалату барію

Найменування	Розмір часточок, мкм	Питома поверхня, м ² /г	Співвідношення Ва/Ті				
Титаніл-оксалат барію	30 - 50	0,3	1 0007				
Склад домішок в порошку, мас.%							
Fe	Al	B	Mg	Si	Cu	Ca	Cr
-	10 ⁻⁴	-	10 ⁻³	10 ⁻⁴	-	-	-

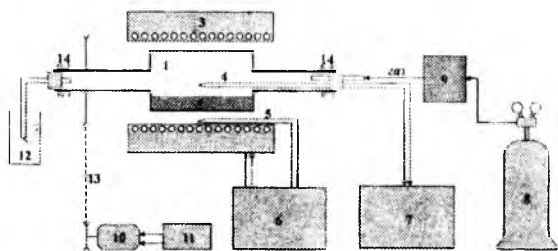


Рис. 3. Схема установки для термічного розкладання:
 1 – кварцовий реактор; 2 – порошок, що розкладається; 3 – піч; 4 – контрольна термопара; 5 – термопара, що управляє; 6 – система управління палочкою; 7 – блок реєстрації температури; 8 – балон з газом; 9 – вимірювач витрат газу; 10 – електродвигун; 11 – система управління електродвигуном; 12 – водяний затвор; 13 – пасова передача; 14 – опори ковзання

Методи дослідження

Дослідження процесу термічного розкладання титаніл-оксалату барію проводили за допомогою наступних методів термогравіметричного аналізу на установках TGA-2050 та DTA/DSC-2920 (TA Instruments) для виміру питомої поверхні теплової десорбції азоту на приладі - «Газометр ГХ-і»

кількості залишкового карбонату барію в порошку титанату барію інфрачервоної спектроскопії на приладі - «Spercord IR-75» та пульсофазового аналізу на приладі - «Дрон УМ1»; лазерної гранулометрії - «Zetasizer HS 1000», Malvern (UK) для визначення оцінки гранулометричного складу одержуваних порошків для хімічного аналізу для оцінки складу вихідного титаніл-оксалату барію і синтезованого титанату барію. Підготовку зразків та проведення вимірів проводили за стандартними методиками, прийнятими для цих методів.

Попереднє формування зразків проводили методами: двостороннього однобічного пресування в сталевій прес-формі при тиску 500 МПа; методами холодного квазігидростатичного пресування під високим тиском (5 ГПа) та спіканням під високим тиском. Режими останнього були вибрані такими, щоби по-перше, сполучити процеси дифузійного і динамічного ущільнення матеріалу та зберегти напружений стан у структурі після охолодження і зняття тиску.

Дослідження процесів неізотермічного спікання проводили на спеціально сконструйованій, комп'ютеризованій, прецизійній ділатометричній установці, програмне забезпечення якої дозволяло здійснювати зворотний зв'язок за швидкістю ущільнення зразка під час нагрівання і реалізувати концепцію спікання з контрольованою швидкістю ущільнення. Дослідження проводили на повітрі в діапазоні швидкостей нагрівання від 10 до 4000 °С/год.

Мікроструктуру вихідних порошків і спечених зразків титанату барію досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії високого розрізнення «JEOL JSM 6300 FV» і просвічуючої електронної мікроскопії високого розрізнення «FE HITACHI 2000».

Динаміку еволюції мікроструктури пор з розмірами до 5 нм під час нагрівання зразків досліджували на установці «Pascal 140.440» (США) методом ртутної порометрії, супутнього програмного пакету «CE Instruments V3.1» з використанням циліндричної моделі пор. Дослідження мікроструктури пор з розміром від 0,5 до 5,0 нм проводили на установці «ASAP 2000M», Micromeritics за допомогою статичного об'ємного методу визначення ізотерм сорбції азоту. Для обробки даних був застосований метод Ховарда і Кавазоя, що базується на циліндній моделі пор.

Діелектричну проникність та тангенс кута діелектричних втрат у діапазоні частот від 100 Гц до 1 МГц у температурному діапазоні від мінус 150 °С до плюс 180 °С досліджували за допомогою автоматизованої вимірювальної установки, яка складалася з робочої камери нагрівання та

охлаждения, тримача зразків, прецизійного вимірювального мосту «НР 4284А» і керуючого комп'ютера.

Результати дослідження та їх обговорення

Питома поверхня синтезованого порошку титанату барію в процесі неізотермічного розкладання титаніл-оксалату барію екстремально залежить від швидкості нагрівання (рис. 4). Кінетика розкладання та склад проміжних фаз також залежать від швидкості нагрівання. Методами ГЧ-спектроскопії встановлено, що, незалежно від швидкості нагріву утворення зародку титанат-барієвої фази відбувалося при температурі 550 °С.

За даними термогравіметричного аналізу температура початку стадії синтезу титанату барію при швидкостях нагрівання 25 і 900 °С/год. відрізнялася на 110 °С. Зроблено припущення, що швидкість росту зародків титанату барію невисока та, крім того, існує прихований період зародкоутворення, що не залежить (або слабо залежить) від температури. Процес розкладання титаніл-оксалату барію проходить через утворення проміжного карбонату барію, який існує в двох модифікаціях: монодентатній та бідентатній, які відрізняються кількістю зв'язків між іонами металу та карбонат-іону (рис. 5).

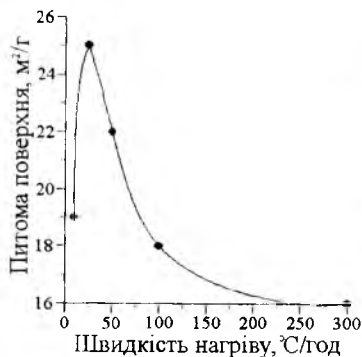


Рис. 4. Залежність питомої поверхні титанату барію від швидкості нагріву

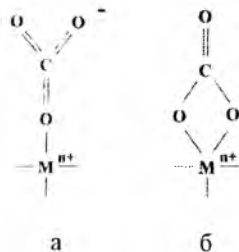


Рис. 5. Структура монодентатного (а) та бідентатного (б) карбонату барію

Кількість монодентатного карбонату барію збільшується зі збільшенням швидкості нагрівання. Зроблено припущення, що монодентатний карбонат барію, на відміну від бідентатного, повинен сприятливо впливати на процес зародження титанату барію, тому що зв'язок між іонами карбонату та барієм слабкіший і його легше розірвати для утворення нової сполуки. Для підтвердження цього був запропонований двостадійний режим розкладання-синтезу: нагрів зі швидкістю 900 °С/год. до температури 550 °С, а потім зі швидкістю 25 °С/год. до кінцевої температури синтезу.

Отриманий порошок мав вузький розподіл частинок за розмірами (від 20 до 40 нм) та досить м'які агрегати (від 200 до 700 нм), що мають малу щільність пакування частинок. Порошок практично не містив домішки карбонату барію – домішки, яка приводить до аномального росту зерен під час спікання.

Далі розглянуто методи консолідації нанокераміки: спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, спікання під високим тиском, квазігідростатичному пресуванню під високим тиском з наступним спіканням.

При спіканні з контрольованою швидкістю ущільнення утворюється високощільна (99,9%) кераміка з середнім розміром зерен 350 нм. Границі зерен кераміки виходили чистими і досконалими.

Спіканням під високим тиском (1000 °С, 5 ГПа) була отримана кераміка зі щільністю 95 % та середнім розміром зерен 60 нм. Однак при цьому формуються нерівноважні границі зерен з вельми великим вільним об'ємом. Крім того, відмічено почорніння зразків, що свідчить про деяку втрату кисню з ґратки титанату барію.

Метод квазігідростатичного пресування під високим тиском з наступним спіканням, що є комбінацією двох попередніх методів консолідації, дозволив знизити температуру спікання на 150 °С у порівнянні зі спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення. Дана технологія дозволила одержати наноструктурну кераміку зі щільністю 98,6% та середнім розміром зерна 90 нм.

Границі зерен кераміки були чистими та досконалими і були подібні границям зерен, отриманим у результаті спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.

Далі вивчали діелектричні властивості кераміки на основі титанату барію, отриманої за різними технологіями.

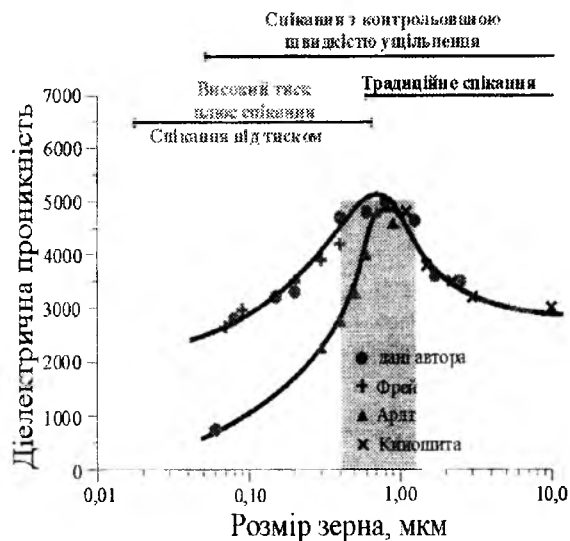


Рис. 6. Залежність діелектричної проникності кераміки, отриманої за різними технологіями, від розміру зерен при 70 °С

Встановлено, що діелектрична проникність великою мірою залежить від якості границь зерен кераміки, обумовленої методом консолідації матеріалу (рис. 6). Кераміка, що була отримана методами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та квазігідростатичного пресування під високим тиском з наступним спіканням, показала вищі діелектричні властивості в субмікронній області розмірів зерен, ніж кераміка, отримана методом спікання під високим тиском.

Нанокристалічна кераміка являє собою матричний композит, у якому границі зерен виступають у якості окремої фази. Використовуючи моделі самоузгодженого поля та «цегельної стіни», були проведені розрахунки ефективної ширини границь зерен (d_2 на рис. 7) для різних методів консолідації кераміки. Для кераміки на основі титанату барію розрахована ефективна ширина границі зерен більша від фізичної ширини границі, яка вимірюється безпосередньо під мікроскопом, у 3 – 10 разів. Можливим поясненням такої розбіжності результатів може бути невраховане деполаризаційне поле, викликане існуванням шару некомпенсованих зарядів по границях зерен (рис. 7).

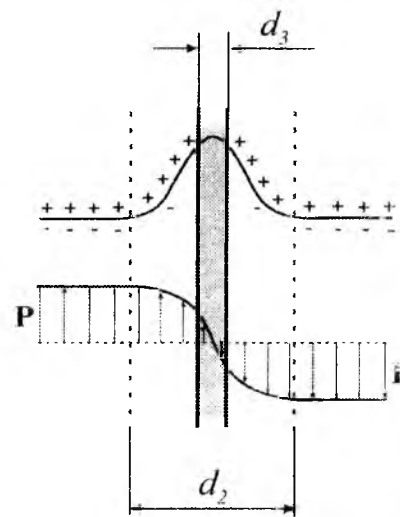


Рис. 7. Структура границь зерен

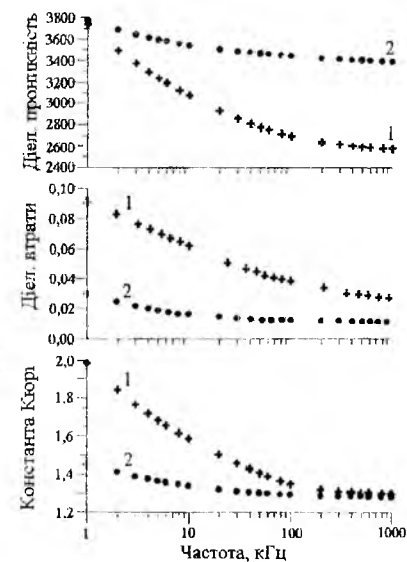


Рис. 8. Частотні характеристики діелектричних властивостей високошвидкісної кераміки, яка отримана з порошку з підпеченими (1) та м'якими агломератами (2)

Використання вихідного панокристалічного порошку титанату барію, який містить щільні (підпечені) агломерати приводить до зміни процесу ущільнення матеріалу під час спікання і до утворення дефектної мікроструктури спеченої кераміки, що позначається на частотних залежностях діелектричних властивостей (рис 8).

Вперше виявлено існування полідомісної структури в нанокристалічній кераміці з розміром зерна 50 - 70 нм, отриманої спіканням під високим тиском. Ймовірно, що утворення нанодоменів із шириною 10 - 12 нм пов'язано з релаксацією пружних, а не електростатичних напруг.

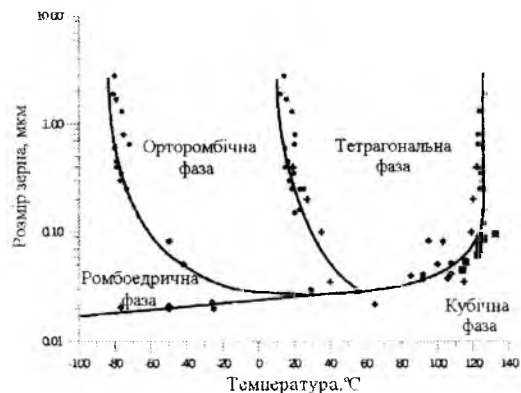


Рис. 9. Узагальнена діаграма поліморфних фазових перетворень для чистої титанат-барієвої кераміки

На підставі цих експериментальних та літературних даних була розроблена узагальнена діаграма поліморфних фазових перетворень для чистої титанат-барієвої кераміки в залежності від розміру зерна і температури (рис. 9).

Висновки

1. Розроблено структурологічні основи створення нанокристалічної кераміки на основі титанату барію з підвищеними діелектричними властивостями.
2. Розроблено процес синтезу нанокристалічного порошку титанату барію для процесу термічного розкладу титаніл-оксалату барію, який забезпечує отримання порошку з середнім розміром часток 25 нм та вузьким розподілом часток за розмірами, які практично не містять домішок карбонату барію. Для реалізації цього методу у лабораторних умовах було створено установку з автоматичним перемішуванням реагентів для синтезу нанокристалічних порошоків титанату барію шляхом неізотермічного розкладу термічно нестійких прекурсорів у контрольованих газових середовищах.
3. Показано, що в залежності від швидкості нагрівання процес розкладання титаніл-оксалату барію проходить через утворення проміжного карбонату барію, який існує у двох модифікаціях –

монодентатній і бідентатній, – які різняться міцністю зв'язків між іонами металу і карбонат-іону, що вказує на необхідність проведення розкладу за таким режимом, який би забезпечував утворення нестійкого монодентатного карбонату барію і дозволяв би мінімізувати кристалізацію стійкого бідентатного карбонату барію, що залишається після синтезу у кінцевому порошку.

4. Для формування якісної (з погляду діелектричних властивостей) нанокристалічної кераміки необхідно застосовувати такі технології консолідації матеріалу, які забезпечують проходження дифузійного механізму формування границь зерен. Методом квазігідростатичного пресування під великим тиском з наступним неізотермічним нагрівом було отримано високощільну нанокристалічну кераміку на основі титанату барію з розміром зерна 90 нм та якісними границями зерен, які забезпечують підвищені діелектричні властивості.

5. Показано, що діелектричні властивості нанокристалічної кераміки зворотнопропорційні ефективній ширині границь зерен, які визначаються як фізичною границею зерен, так і областю дії деполяризаційного поля. Ефективна ширина границь приблизно у 3-10 разів більша від фізичної ширини границь зерен кераміки.

6. Встановлено, що в діапазоні розмірів зерен у кераміці від 0,4 до 1,2 мкм за умови формування їх досконалих границь діелектрична проникність у кераміці досягає $\epsilon \approx 5000$ при 70°C і практично не залежить від частоти напруги, яку застосували при вимірюванні.

7. Розроблено узагальнену діаграму поліморфних фазових перетворень для чистого титанату барію "розмір зерна – температура", яка є графічним відображенням „розмірного ефекту”. Дана діаграма дозволяє прогнозувати нижню межу мініатюризації багатощарових керамічних конденсаторів.

1. А.И. Быков, А.В. Полотай, А.В. Рагуля, В.В. Скороход Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермических условиях: V. Неізотермическое спекание порошков титаната бария различной дисперсности // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 88.
2. Рагуля А.В., Скороход В.В., Полотай А.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермических условиях: VI. Структура, границы зерен и диелектрические свойства титаната бария, полученные разными методами спекания // Порошковая металлургия. – 2001. – № 1/2. – С. 32.

3. Polotay A.V., Ragulya A.V. Barium titanate size effect and its application in electronic industry // *Functional Mater.* – 2001. – 8,1. – P. 94.
4. Ragulya A.V., Polotay A.V. Non-isothermal sintering of barium titanate nano-powders of different origination // *Ferroelectrics.* – 2001. – 254, 1-4. – P. 253.
5. Полотай А.В., Васильків О.О., Рагуля А.В. Влияние размеров зерен на диэлектрические свойства титаната бария // *Современные проблемы физического материаловедения.* – 1997. – С. 13.
6. Polotay A.V., Ragulya A.V. Rate-Controlled Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Barium Titanate // *Key Engineering Materials.* – 2002. – Vol. 206-213. – P. 2193.

Polotay A., Ragulya A. Structurological fundamentals of creation the nanocrystalline barium titanate ceramic. This work was aimed on the development of structurological principles of creation of nanocrystalline barium titanate ceramics with improved dielectric properties using powder metallurgy technology starting with nanocrystalline powder synthesis. The research has included: the nanocrystalline barium titanate powder synthesis, different methods of consolidation to achieve near fully dense nanostructural materials thorough characterization of barium titanate nanostructure and its dielectric properties. Fig.9, Table 1, Litr. 6.

Наталія Оринчук, Семен Лісняк

КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ ГЕМАТИТУ ПРИ ВВЕДЕННІ ДОМІШОК ОКСИДУ МАГНІЮ ТА ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ РОЗЧИНЕННЯ ДЕФЕКТНОГО ОКСИДУ ЗАЛІЗА В КИСЛОТІ

Вступ

Дослідження є важливими для створення матеріалів із наперед-заданими властивостями. Необхідно зазначити, що більшість властивостей твердих тіл значною мірою залежать від малих відхилень будови їх решітки від ідеальної, в зв'язку з чим для розуміння й керування рядом властивостей твердих тіл потрібно знати характер таких відхилень чи дефектів кристалічної решітки.

В роботі використовується метод кристалоквазіхімії, зміст якого полягає в тому, що кристалохімічна формула сполуки суміщається з антиструктурою, тобто на антиструктуру накладається кристалохімічна у певній відповідності складових частин. Термін кристалоквазіхімії є новим і обґрунтовується тим, що квазіхімія вивчає дефекти незалежно від розташування їх у кристалічній решітці, кристалоквазіхімічні формули дають додаткову інформацію про фізико-хімічні властивості сполук.

Експериментальна частина

Природа та концентрація дефектів у гематиті при введенні MgO. При взаємодії Fe_2O_3 із MgO можливе утворення:

1) аніонних вакансій у підрешітці кисню $(V^{**})_O$;

2) вкоріненого магнію (Mg^{**}) або заліза (Fe^{***}) ;

(тут позначення, які використовуються: "хрестик" означає ефективний нульовий заряд, "крапочка" – один плюс, "штрих" – один мінус);

$(Fe_2^{+3})_{Fe}(O_3^{-2})_O$ – кристалічна структура гематиту;

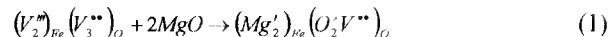
$(V_2^{**})_{Fe}(V_3^{**})_O$ – антиструктура гематиту [1, с.28].

В кристалохімічній формулі гематиту кисень знаходиться в своєму положенні, а у квазіхімічному кластері на місці кисню утворюється вакансія, що має заряд (1 2). Таким чином, кристалохімічна формула, або структура, є прогилежною квазіструктурному кластеру. В даному випадку це є антиструктура гематиту. За допомогою антиструктури оксиду заліза

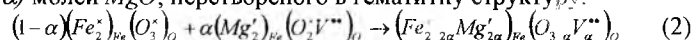
Таблиця 1

(III) запишемо можливі механізми протікання хімічних реакцій при введенні мікродомішок MgO у Fe_2O_3 . Для збереження стехіометрії за металом необхідно взяти 2 моля MgO на 1 моль антиструктури. Тоді два іони магнію займуть дві вакансії у підрешітці заліза, а два іони кисню – два вакантних місця в підрешітці кисню, залишаючи вільною ще одну вакансію по кисню в решітці гематиту [2, с.49].

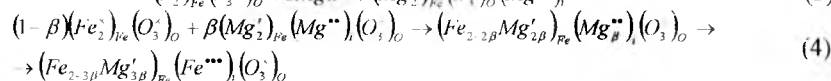
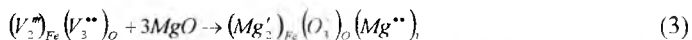
Розглянемо утворення кластеру, за допомогою якого одержимо дефектний гематит.



Для утворення 1 моля дефектного Fe_2O_3 треба взяти $(1-\alpha)$ молей гематиту і (α) молей MgO , перетвореного в гематитну структуру:



Для збереження стехіометрії за киснем візьмемо 3 моля MgO на 1 моль антиструктури. Тоді два іони магнію зайдуть у підрешітку заліза на два вакантних місця, три іони кисню займуть відповідно три вакансії у підрешітці кисню і залишиться один іон магнію, який буде вкорінюватись між вузлами решітки гематиту. Але якщо порівняти розміри іонів Fe^{+3} та Mg^{+2} (0,2033 і 0,2106 нм відповідно), то Fe^{+3} має менший розмір, тому можливе і вкорінення заліза. Тобто вкорінений магній переходить в октаедричну позицію заліза, яке в свою чергу переходить в міжвузля решітки, вкорінюючись у ній:



Результати та обговорення

Відомо, що для одержання сполук із заданою концентрацією дефектів, необхідно знати в якій кількості оксид магнію буде входити в решітку гематиту. Для цього будемо графіки залежностей концентрації дефектів від мольних часток мікро домішок (рис. 1 і 2). Залежності концентрації дефектів $[Mg'_a]_{Fe}$ і $[V_a^{**}]_O$ (табл. 1) та $[Mg_a^{**}]_i$ і $[Mg'_b]_{Fe}$ (табл. 2) від мольних часток α приведені в табл. 1 та 2.

α	$[Mg'_a]_{Fe}$	$[V_a^{**}]_O$	$[MgO]$	$[Fe_2O_3]$	$\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$
0,00	–	–	–	1,00	–
0,01	0,02	0,01	0,02	0,99	0,0202
0,03	0,06	0,03	0,06	0,97	0,0619
0,05	0,1	0,05	0,1	0,95	0,1053
0,08	0,16	0,08	0,16	0,92	0,1739
0,10	0,20	0,10	0,20	0,90	0,222
0,15	0,30	0,15	0,30	0,85	0,3529

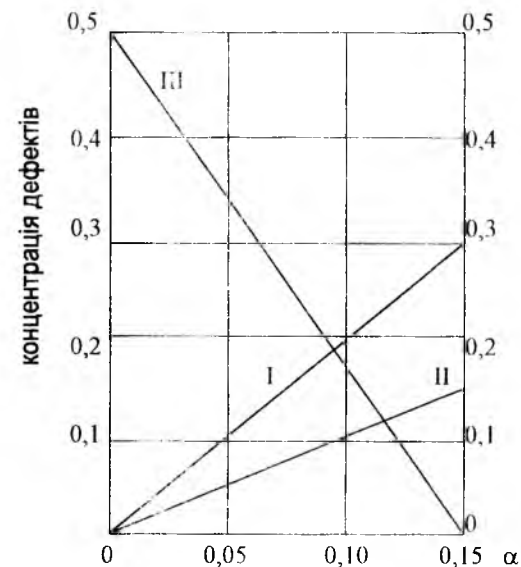


Рис. 1. Залежність концентрації дефектів $[Mg'_a]_{Fe}$ та $[V_a^{**}]_O$ від мольних часток мікродомішок α
 I – $[Mg'_a]_{Fe}$; II – $[V_a^{**}]_O$; III – $\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$

Таблиця 2
Вплив мольних часток мікродомішок на концентрації дефектів

β	$[Mg'_{Fe}]$	$[Mg''_O]$	$[MgO]$	$[Fe_2O_3]$	$\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$
0,00	—	—	—	1,00	—
0,01	0,02	0,01	0,03	0,99	0,030
0,03	0,06	0,03	0,09	0,97	0,093
0,05	0,1	0,05	0,15	0,95	0,158
0,08	0,16	0,08	0,24	0,92	0,261
0,10	0,20	0,10	0,3	0,90	0,333
0,15	0,30	0,15	0,45	0,85	0,529

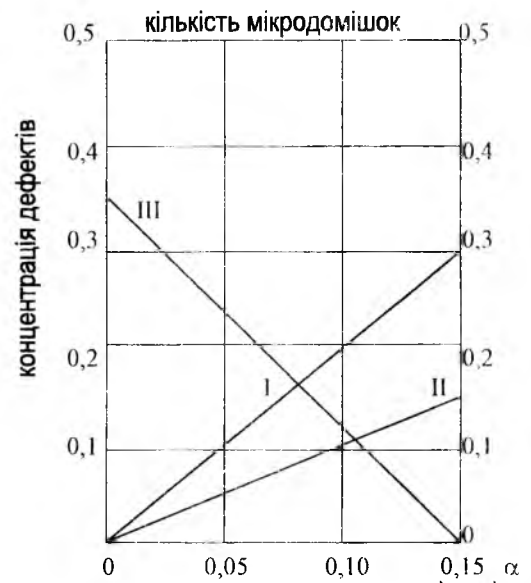


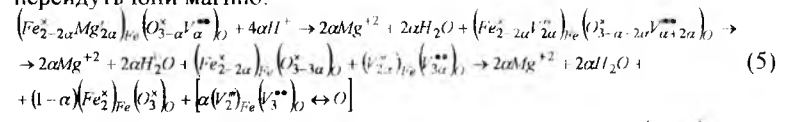
Рис. 2. Залежність концентрації дефектів $[Mg''_O]$ та $[Mg'_O]$ від мольних часток мікродомішок β
I - $[Mg'_O]$; II - $[Mg''_O]$; III - $\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$

З рис. 1 і 2 видно, що концентрації дефектів змінюються прямо пропорційно, а концентрації $[V''_O]$ і $[Mg''_O]$ вдвічі менші за концентрації $[Mg'_O]$ і $[Mg'_O]$.

Отже, користуючись побудованими залежностями можна легко визначити концентрації очікуваних дефектів у залежності від хімічного складу.

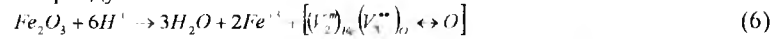
Механізми реакцій розчинення дефектного гематиту. Розглянемо процес розчинення гематиту в кислоті. Для прикладу взята соляна кислота, яка взаємодіє з оксидом заліза (III) за кислотно-основним механізмом, оскільки фаза гематиту умовно відноситься до амфотерних оксидів [3, с.43]

Механізм протікання реакції розчинення дефектного гематиту з вакансіями в підрешітці кисню. Розглядаючи гематит як сполуку, що складається з основного та амфотерного оксидів, можна передбачити, що з кислотою, перш за все, прореагує оксид магнію (як основний) і в розчин перейдуть іони магнію:

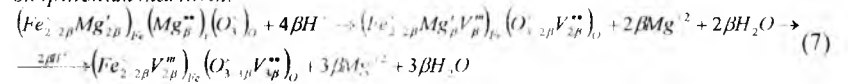


В даному випадку іони водню адсорбуються на $(Mg'_{2\alpha})_{Fe}$ (тобто на магнії, що заміщує залізо в решітці $Fe_2(O_3)$), відновлюються і взаємодіють з киснем гематиту, утворюючи воду.

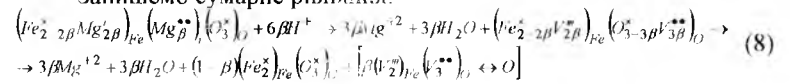
Оксид заліза (III), що входить до складу дефектного гематиту, як амфотерний, також буде взаємодіяти з кислотою, в результаті чого в розчин перейдуть іони Fe^{+3} :



Механізм протікання реакції розчинення дефектного гематиту з вкоріненням магнієм:



Запишемо сумарне рівняння:



Процес розчинення дефектного гематиту з вкоріненням залізом:

$$\begin{aligned}
 & (Fe_{2-\gamma}Mg'_{3\gamma})_{Fe}(Fe''_{\gamma})_O(O_3)_O + 6\gamma H^+ \rightarrow 3\gamma Mg^{+2} + 3\gamma H_2O + (Fe_{2-3\gamma}V''_{3\gamma})_{Fe}(O_{3-3\gamma}V''_{3\gamma})_O \rightarrow \\
 & \rightarrow 3\gamma Mg^{+2} + 3\gamma H_2O + (1-\gamma)(Fe_{2\gamma}^{3+})_{Fe}(O_{3\gamma})_O + [\gamma(V''_{3\gamma})_{Fe}(V''_{3\gamma})_O \leftrightarrow O]
 \end{aligned} \quad (9)$$

Висновки

1. Встановлено, що при додаванні оксиду магнію в решітці гематиту утворюються такі дефекти: (V^{**}), ($Mg_{Fe}^{'}$), (Mg_i^{**}), (Fe_i^{***}).
2. Механізм розчинення в кислоті - іони водню адсорбуються на ($Mg_{Fe}^{'}$), тобто на магнії, що заміщує залізо в решітці Fe_2O_3 . відновлюються і взаємодіють з киснем гематиту, утворюючи воду, а іони магнію переходять у розчин.
3. Отже, як видно з досліджень, практично всі процеси в твердих речовинах здійснюються за рахунок дефектів у кристалічній решітці. Тобто, можна стверджувати, що створені дефекти виступають у ролі активних центрів, завдяки яким значно покращуються фізико-хімічні властивості матеріалу.

1. Лисняк С.С.// Неорганические материалы. -- 1992. -- № 28. -- С. 1913-1917.
2. Лисняк С.С., Нэми́й С.М., Романко П.Д.// Вопросы химии и химической технологии. - 2000. - №1. - С 49-51.
3. Третьяков Ю.Д. //Твердофазные реакции. -М: Химия, 1978 - С.43

Orinchuk N., Lisnyak S. Crystalquasichemical investigation of defects of Fe_2O_3 under influence of admixtures MgI and investigation of mechanism of dissolving defective Fe_2O_3 in the acids. In the article influence of impurities MgO on the nature and concentration of defects in Fe_2O_3 has been investigated. It was considered crystalquasichemical mechanism of dissolution defective Fe_2O_3 in acids, the H^+ absorption on $Mg_{Fe}^{'}$ interacted with oxygen of Fe_2O_3 and transition of Mg^{2+} into solution.

Органічна хімія

Михайло Хома, Тетяна Мандрика, Ірина Сулим, Єлизавета Дакс

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ КРЕМНІСТИБІЙФОСФОРНОГО КАТІОНІТУ

Вступ

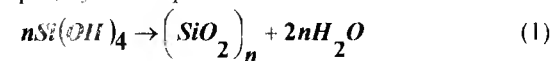
Сорбційна техніка і технологія вирішують сьогодні широкий спектр проблем, використовуючи значне число адсорбентів і каталізаторів. Адсорбція і каталіз тісно переплелись між собою, оскільки дія твердих каталізаторів нерозривно пов'язана з їх здатністю адсорбувати реагуючі речовини. За допомогою сорбентів очищують кров від шкідливих речовин (гемосорбція), одержують цілу низку чистих реагентів і медичних препаратів, очищують викиди автомобілів та промислових підприємств, забезпечують життєдіяльність людини в замкнутих середовищах під водою і в космосі.

Чільне місце серед сорбентів і носіїв каталізаторів належить силікагелю, що обумовлюється його високою хімічною і термічною стійкістю та можливістю регулювати в широкому діапазоні його структуру та адсорбційну здатність.

Першою стадією в процесі синтезу силікагелю є одержання золь кремнієвої кислоти шляхом дії лужних силікатів з кислотами або кислими солями, омиленням ефірів кремнієвої кислоти, окисленням або гідролізом похідних силанів.

Істиннорозчинена кремнієва кислота шляхом поліконденсації при колоїдно-хімічному осадженні переходить у гель, макромолекули в якому зростаються при дозріванні та сушці.

Загальне рівняння процесу полімеризації має вигляд:



Крім традиційних сорбентів сьогодні все ширше використовуються бінарні та більш складні системи, що включають оксиди чи гідроксиди різних елементів і забезпечують одержання ефекту, досягнути якого за рахунок окремих компонентів або їх механічної суміші малоймовірно.

Для синтезів SiO_2 в якості вихідної сировини часто використовують тетрахлорсилан через його доступність і можливість очистки до потрібної межі шляхом ректифікації.

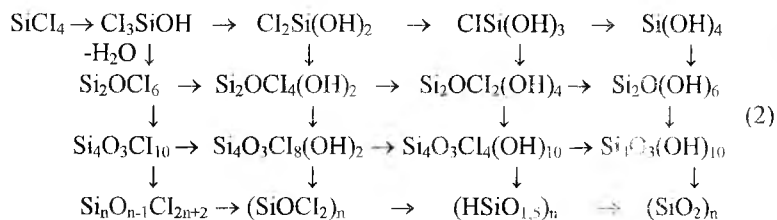
Експериментальна частина

Властивості препаратів діоксиду кремнію легко можна змінювати шляхом модифікування їх поверхні [1, с.317]:

- 1) хімічною взаємодією активних груп поверхні з молекулами модифікатора;
- 2) хімічним активуванням поверхні по відношенню до реакцій хімічної модифікації сполуками з потрібними властивостями;
- 3) здійсненням на поверхні ланцюга хімічних реакцій, першою з яких є взаємодія з металоорганічними сполуками чи комплексами перехідних металів з органічними лігандами.

Дослідження процесу модифікування поверхні дисперсного дисперсного кремнезему сполуками фосфору та інших елементів [2, с.470, 831; 3, с.5] показало на обмежені можливості методу молекулярного напарування, оскільки концентрація активних центрів поверхні, в ролі яких для оксидів переважно виступають OH -групи, не перевищує 0,4-0,5 ммоль/г, причому повністю їх задіяти вдається дуже рідко. Вивчаючи умови заміщення структурних гідроксилів фосфорорганічними та іншими реакційноздатними сполуками фосфору, автори наведених робіт встановили спад активності модифікаторів в ряду $\text{POCl}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_5$, а також необхідність підтримання температури біля 300°C для досягнення задовільних для практики швидкостей реакцій. Подібна закономірність спостерігається також для сполук стибію. Більше можливостей забезпечує метод модифікування діоксиду кремнію на стадії одержання [4, с.5; 5, с.32].

Процес гідролізу тетрахлориду силіцію за різних умов вивчався Вільшгетером, Варнке, Губо та іншими авторами [6, с.19; 7, с.20; 8, с.176]:

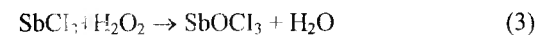


Гідроліз, як видно із схеми, передбачає цілий ряд послідовно-паралельних перетворень, в результаті яких з лінійних та циклічних полікремнієвих кислот формується тривимірна структура діоксиду. Висока температура в процесі парофазного синтезу сприяє швидкому виділенню хлористого водню та зневоднення одержуваного продукту. Ці фактори справляють вирішальний вплив і на пористість SiO_2 . Навіть за умови використання замість води концентрованої хлорводневої кислоти і зниження температури до кімнатної процес іде настільки швидко, що ідентифікувати проміжні сполуки надзвичайно важко [8, с.176; 9, с.115].

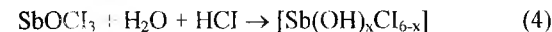
У даній роботі використовувався свіжий силікатозоль, утворений з наночастинок пірогенного кремнезему (20г) і гідроксиду калію (10г) в дистильованій воді. Співсадження проводилось при охолодженні в скляному реакторі з мішалкою. Розчин осаджувача, що містив по 20г дигідрофосфату натрію і оксихлориду стибію приливали напротязі 1,5-2 хв. Мішалку виймали, а одержаний гель залишали до наступного дня в маточному розчині. Гель відфільтрували на нутч-фільтрі, відмивали і сушили ($170 \pm 10^\circ\text{C}$). Гарячим гелем вилучали в ємність з дистильованою водою. Подрібнений гель додатково відмивали до рН промивних вод не менше 5,5 і сушили.

Особливість методики, таким чином, полягала в тому, що синтез починали із сполуки елемента, вміст якого є визначальним. Так зразок з переважаючим вмістом оксиду стибію синтезували наступним чином:

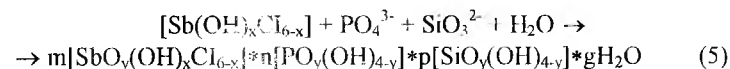
1. Окислення SbCl_3 40% розчином пероксиду водню



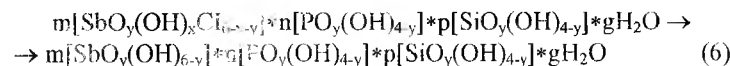
2. Гідроліз оксихлориду та комплексоутворення



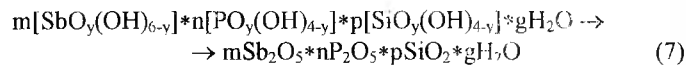
3. Приготування осаджувача на основі розчину фосфату і силікату натрію та одержання гідрогелю



4. Відмивка та фільтрація гідрогелю



5 Сушка та структуроутворення



В скляний реактор з мішалкою та двома прямими холодильниками через лійку загрузали 50г SbCl_3 , який поступово змивали 200мл 40% розчину пероксиду. Окислений розчин ($\rho=1,7-2,0 \text{ г/см}^3$) при перемішуванні охолоджували до 25°C , після чого до нього додавали 50мл 32% хлорводневої кислоти і перемішували 12-15 хв. Розчин оксихлориду стибію доводили дистильованою водою до $\rho=1,51-1,60 \text{ г/см}^3$ з розрахунку:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{SbOCl}_3} (\rho_{\text{SbOCl}_3} - \rho_{\text{C}})}{\rho_{\text{C}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

де ρ_{C} – густина розчину суміші, г/см^3 .

Паралельно готували розчин осаджувача шляхом розчинення в гарячій ($85-90^\circ\text{C}$) воді відповідної кількості \sim по 30 г силікату ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 * 2\text{H}_2\text{O}$) або наявного силікатозолу та дигідрофосфату натрію ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 * 2\text{H}_2\text{O}$).

В охолоджений до $0\pm 2^\circ\text{C}$ розчин оксихлориду стибію при перемішуванні доливали за 1,5-2 хв. повний об'єм осаджувача, мішалку виймали і залишали гель на 12 год. для визрівання. Після відмивки і сушки при $160-180^\circ\text{C}$ гель вигражували в посудину з дистильованою водою. Для прискорення відмивки і досягнення необхідних сорбційних та гранулометричних характеристик крім водної використовували промивку розчином квасковокислого амонію ($25\text{г}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ на 1,5-2,5л води) та 28% HNO_3 . Завершальна відмивка дистильованою водою велася до рН промивних вод вище 5,5.

Сушку проводили в тонкому шарі на кварцових чи ситалових пластинках у мікрохвильовій печі на протязі 10-12хв.

Аналогічно синтезували зразки фосфорпохідних кремнеземів, виходячи з трихлористого фосфору.

Таким чином було синтезовано шість зразків із співвідношенням Si:Sb:P, як 8:4:1; 4:4:1; 1:1:1; 1:4:8; 1:8:4; 1:8:1.

Результати та обговорення

Результати дослідження катіонообмінних властивостей зразків з різним молярним співвідношенням кремнію, стибію і фосфору в розчинах солей NaCl , CaCl_2 і BaCl_2 концентрацією 0,5 моль/л приведені в табл. 1,2,3. Дані результатів досліджень підтверджують, що специфічність в процесах іонного обміну та каталітична дія тісно пов'язані з характером переважаючих на поверхні робочих груп катіоніту. Так, зразки з переважаючим вмістом SiO_2 взаємодіють з середовищем головним чином за рахунок груп $\equiv\text{SiOH}$. Тоді, як у випадку зразків з переважаючим вмістом стибію чи фосфору, робочими групами є відповідно $\equiv\text{SbOH}$ або $\equiv\text{POH}$.

Таблиця 1

Іонообмінні властивості зразків кремнійстибійфосфорного катіоніту в процесі взаємодії з розчином NaCl

Зразок	Молярне співвідношення елементів			Кількість іонів натрію (моль/кг), обмінених з 0,5 моль/л розчином NaCl за проміжки часу				
	Si	Sb	P	2хв	5хв	10хв	60хв	Рівновагове значення
1	1,00	0,50	0,13	2,39	2,90	3,00	3,15	3,20
2	1,00	1,00	0,25	2,30	2,85	2,98	3,05	3,15
3	1,00	1,00	1,00	2,25	2,80	2,95	3,10	3,10
4	0,13	0,50	1,00	2,27	2,75	2,92	3,00	3,05
5	0,13	1,00	0,50	2,20	2,74	2,90	3,00	3,00
6	0,13	1,00	0,13	2,10	2,68	2,85	2,95	3,00

Таблиця 2

Динаміка іонного обміну синтезованих зразків катіоніту з розчином хлориду кальцію

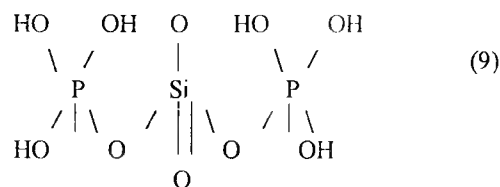
Зразок	Кількість іонів кальцію (моль/кг), що обмінялись з 0,5 моль/л розчином CaCl_2 за проміжки часу				
	2хв	5хв	10хв	60хв	Рівновагове значення
1	2,10	2,25	2,80	3,60	3,70
2	2,70	2,79	2,66	3,92	3,96
3	3,30	3,80	3,90	4,20	4,22
4	3,30	3,77	3,85	4,30	4,60
5	2,85	3,60	3,80	4,40	4,48
6	2,80	3,40	3,62	3,78	3,80

Таблиця 3

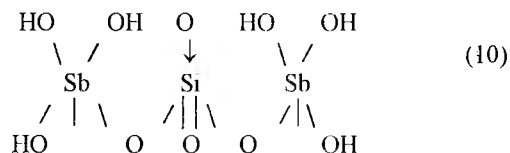
Динаміка іонного обміну катіоніту з розчином хлориду барію

Зразок	Кількість іонів барію (моль/кг), що обмінялись з розчину 0,5 моль/л ВаСl ₂ , за проміжки часу				
	2хв.	5хв.	10хв.	60хв.	Рівновагове значення
1	3,15	3,60	3,80	3,90	4,00
2	3,28	3,62	3,79	4,40	4,42
3	3,30	3,76	4,14	4,30	4,36
4	3,38	3,80	4,55	4,69	4,70
5	3,75	3,90	4,75	4,88	4,92
6	3,80	3,86	4,70	4,90	5,05

Зрозуміло, що виключити присутність на поверхні іонобмінника інших крім гідрофосфатних (гідростибіатних) груп неможливо. Зокрема автори робіт [2, с.470, 831, 3, с.639] доводять присутність на поверхні модифікованого фосфором кремнезему фосфатних та фосфоневих груп. Очевидно, що існування подібних груп можна допустити і у випадку поверхневих сполук стибію. Враховуючи той факт, що крім силосанових зв'язків Si-O-Si, найбільш характерних для зразків 1 і 2 при формуванні каркасу частинок реалізуються зв'язки Sb-O-Sb, P-O-P, Si-O-P і Sb-O-Sb. На нашу думку, є підстави вважати, що для зразків 3,4 найбільш характерними фрагментами поверхні будуть:



а для зразків 5,6:



Саме цим можна пояснити більшу обмінну сміність і кращу динаміку сорбції зразками 1,2 катіонів натрію, тоді як зразок 3 практично однаково ефективно взаємодіє з катіонами другої і першої групи. Зразок 4 найбільш специфічність проявляє відносно іона Ca²⁺, а зразки 5 і 6 - відносно Ва²⁺.

На підставі літературних даних [13, с.272] крім високої сорбційної та каталітичної дії можна очікувати, що такі дисперсні матеріали являють собою значний інтерес в якості антипіренних добавок та посилюючих наповнювачів для полімерів.

Висновки

1. Встановлено технологічні параметри процесів окислення та гідролізу хлоридів та оксихлоридів стибію, силіцію та фосфору в процесі синтезу складних неорганічних катіонітів на основі їх оксидів.
2. Виявлено основні закономірності формування структури стибій та фосфорвісних кремнеземів.
3. Показано зростання специфічності взаємодії в залежності від характеру переважаючих робочих груп на поверхні адсорбенту.
4. Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій одержання антипіренних та полімерних добавок для полімерних композицій, високоефективних агентів в пастах для хіміко-механічного полірування напівпровідникових кристалів кремнію та інших матеріалів, які можна використати в електронній техніці.

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ.-М.:Высш. шк.,1988/1989.-Т.ХХХІV.-N3.-С.317.
2. Богатырев В.М., Чуйко А.А. Строение и термостойкость метоксилированного фосфоросодержащего аэросила // Укр.хим.ж.-1986.-N50.-С.470;-N52.-С.831.
3. Богатырев В.М., Павлов В.В., Чуйко О.О. Деякі перетворення сполук фосфору у поверхневому шарі дисперсних кремнеземів // Доп.НАНу,Сер.Б.-1979.-N8.-С.639.
4. Айлер Р.К. Химия кремнезема в 2-х т.-М.:Мир,1982.-С.5.
5. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов.-К.:Наук.думка,1982.-С.32.
6. Технологія адсорбентів і наповнювачів/М.Л.Панфілова, Н.М.Половенко, В.Ф.Соболев, С.С.Захаренко // НДЮХІМ.-Т.ХХХІ, Харків,1973.-С.19.

7. Миронюк І.Ф. Хімічні перетворення в системі $\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ при стехіометричному співвідношенні компонентів та особливості солянокислого гідролізу тетрахлориду кремнію//Укр.хім.ж.-2000.-Т.66.-N3.-С.20.
8. Миронюк І.Ф. Особливості формування структури кремнеземів, одержуваних гідролізом тетрахлориду кремнію//Вісник Прикарпат. ун-ту Математика, фізика, хімія.-1999.-Вип.1.-С.176.
9. Шабанова Н.А. Кинетика поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот//Коллоидн. журн.-1996.-Т.58-N1 -С.115.
10. А.с.N1187459, МКИ С 12 Н. Спосіб стабілізації виноматеріалів проти кристалчного помутніння/В.І. Зінченко, О.О. Чуйко, Г.І. Валушко та інші.22.06.1985.
11. А.с.N597190, МКИ ВО1J 20/06 Спосіб одержання катіонообмінника /Г.В. Сафро, Л.М. Бондаренко та інші.31.07.1987.
12. А.с.N148959, МКИ ВО1J 20/06.Спосіб одержання катіоніту/О.О. Чуйко, Р.В. Сушко, М.І. Хома та інші.22.04.1988.
13. Г.С. Кац, Д.В. Милевски. Наполнители для полимерных композиционных материалов.-М.:Химия,1981.-С.272.

Khoma M., Mandrika T., Sylim I., Daks Ye. Research of process of synthesis siliconstibium of phosphoric cation exchange resin. The syntheses of kationite with oxidizes under different ratio of stibio, silicium, phosphorus are carried out and put to the test their absorptional peculiarities in chloride solution.

Сергій Курта, Микола Хабер, Олександр Закржевський

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБУ УТИЛІЗАЦІЇ ХЛОРОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Вступ

У діючому виробництві хлорвінілу на ЗАТ "Лукоор" (м. Калуш) за збалансованою схемою дихлоретан синтезується прямим і окислювальним хлоруванням етилену, при цьому, крім цільового продукту 1,2-дихлоретану, одержуються побічні хлорорганічні продукти: на прямому хлоруванні - хлористий етилен, трихлоретан і інші, на окислювальному хлоруванні -чотирихлористий вуглець, хлороформ, хлористий етил тощо. Крім того, на стадії піролізу 1,2-дихлоретану, крім прямих продуктів вінілхлориду і хлористого водню, також утворюється низка побічних продуктів, які виділяються ректифікацією-бензол, хлоропрен та інші.

За цією технологією всі відходи змішують і спалюють, при цьому використовується велика кількість електро- і теплової енергії, та втрачається одночасно вся кількість 1,2- дихлоретану (ДХЕ) і 1,1,2-трихлоретану(ТХЕ) та інших поліхлорованих вуглеводів, які можна було б переробити, розділити і випускати у вигляді товарної продукції.

При вичерпному хлоруванні хлорорганічних відходів одержують суміш перхлорвуглеводнів, головним чином, чотирихлористого вуглецю (ЧХВ) і перхлоретилену (ПХЕ)[1-3]. Процес проводять при 500-700⁰С в спеціальних циліндричних реакторах і тиску від 200 до 320 атм. Процес також проводять з використанням киплячого шару активного вугілля, перліту, оксиду алюмінію, кремнезему, карбідів металів[1,4,5]. Застосування киплячого шару активного вугілля[1], Al_2O_3 , SiO_2 , карбідів металів [4], мікросілікагелю[5] дозволяє знизити температуру процесу і проводити його в межах 240-250⁰С, 250-500⁰С, 200-700⁰С. У роботах [5,6] використовують в якості каталізаторів хлориди металів.

Конструкції реакторів передбачають погашення горіння компонентів реакції. Істотним недоліком даного способу утилізації хлорорганічних відходів є, по-перше, інтенсивна корозія обладнання, а по-друге, та обставина, що в даний час потреба в CCl_4 задовільняється діючими виробництвами [7, с.18]. Виходячи з цього, в теперішній час найбільшого

розповсюдження одержав метод спалювання відходів при високих температурах в спеціальних печах.

Знешкодження хлорорганічних відходів спалюванням поширене на багатьох виробництвах хлорвуглеводнів [8-10]. При цьому відходи, які містять до 75% зв'язаного хлору, при 800-1300⁰С спалюються з адсорбцією хлористого водню водою чи розбавленою соляною кислотою. Приводяться дані про те, що в присутності 2% води і надлишку кисню не утворюється вільного хлору і сажі. Відмічено також, що для меншої втрати енергії відходи необхідно спалювати в спеціальному пальнику при 1400-2000⁰С з використанням палива [8-10].

Дані роботи [12] вказують на неповну дефіксацію хлору, з більш детальне дослідження [13, с.67] привело до того, що в продуктах згорання знайдено вміст 1,5-6,5% фосгену і вільного хлору і сліди діоксину [13, с.67]. При виробництві ДХЕ і вінілхлориду (ВХ) в цеху виробництва хлористого вінілу ЗАТ "Лукоор" на декількох стадіях утворюється ряд рідких відходів виробництва, характеристика і кількості яких різні.

При проектній потужності цеху 370 тисяч тонн ВХ на рік, можна розрахувати, яка кількість відходів утворюється, загальна кількість відходів у 1999р. складала 876,8 т, 2000р. – 1232 т, а при максимальній потужності цеху може досягти 6750 т у рік.

Беручи це до уваги, а також те, що за гперешньою технологією ці всі відходи спалюються або захоплюються, при цьому використовується велика кількість електро- і теплової енергії та втрачається одночасно весь ДХЕ, ТХЕ і інші поліхлоровані вуглеводні, які можна було переробити, розділити і випускати у вигляді товарної продукції, та враховуючи приблизний склад відходів, що містять 40 – 60% ДХЕ, 20 – 30% ТХЕ і 10 – 20% поліхлорованих вуглеводнів, можна розрахувати, що втрати за ДХЕ складають 1347 т і ТХЕ – 898,4 т, які можна було б рекуперувати і утилізувати та повернути в технологічний процес.

Однак, сучасна технологія не дозволяє більш ефективно розділити і використати вище вказані хлоровані вуглеводні. Тому представляє інтерес провести дослідження і вивчити інші можливі способи утилізації і рекуператії кубових відходів виробництва ДХЕ і ВХ.

Експериментальна частина

З цією метою був вибраний один із найбільш перспективних способів переробки ДХЕ у ВХ а ТХЕ - у вініліденхлорид, шляхом лужного гідролізу суміші цих вуглеводів у кубових відходах виробництва ДХЕ.

Так як до складу відходів входить ряд органічних залишків у вигляді хлорорганічного полімеру, що розведений хлорованою фракцією, то було випробувано процес розчинення суміші у певному розчиннику і фільтрації осаду. Це б дозволило для подальших досліджень вибрати ефективний розчинник.

Для експерименту було вибрано такі розчинники: 1,2 – ДХЕ; фракція С₅-С₉ з олефінового заводу; флегма з колони С-401; флегма з колони С-301.

Для проведення дослідження лужного гідролізу кубових хлорорганічних відходів використали кубові залишки колони поз.С-403 виробництва ВХ, і аналізували їх хроматографічним методом. Дегідрохлорування кубових залишків колони поз.С-403 велося на лабораторній установці, зібраній у витяжній шафі.

Аналіз виконувався на хроматографі типу "Цвет" 3700 з детектором іонізації в полум'ї. Розрахунок хроматографом вели методом внутрішнього нормування.

Результати та обговорення

На рис.1 представлена залежність концентрації розчинених твердих кубових відходів в розчинниках (С_в) від вмісту твердих кубових хлорорганічних відходів, взятих для розчинення при 20⁰С (С_к).

С_в, %

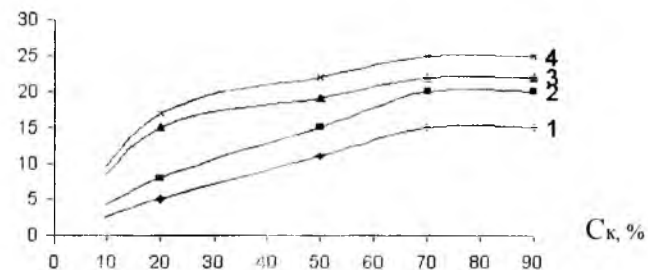


Рис.1. Залежність ефективності розчинення твердих кубових хлорорганічних відходів від концентрації і природи розчинника: 1 – 1,2-ДХЕ; 2 – фракція С₅-С₉; 3 – флегма ректифікаційної колони С-401; 4 – флегма С-301

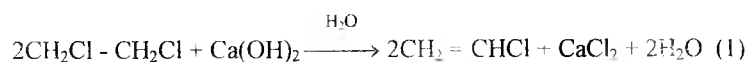
Із рис.1 випливає, що максимальне розчинення відходів куба (до 22%) пройшло у флегмі колони С-301. Пояснити цей факт можна тим, що у кубі міститься легка фракція хлорлохідних до 25% у розчиннику.

Відфільтрувати осад частково вдалося, хоч і проходило забивання фільтрів. Тому пропонується розчиняти відходи куба колони у флегмі колони С-301 або С-401 при цьому концентрація твердих відходів у розчині повинна бути не більше 15-20%.

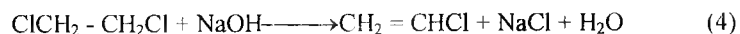
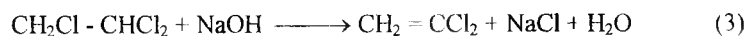
За результатами аналізу, в кубових залишках колони С-403 виробництва ВХ міститься:

1,2 - дихлоретану 17,648 ...43.08%; 1,1,2 – трихлоретану 27,526 ... 38,569%; 4,7 – перхлоретилену 5,9%; поліхлорованих вуглеводнів 4,702 ... 9,99%; 1,1 – дихлоретилену (вініліденхлориду) менше 0,0008%; 1,1 дихлоретану - сліди; чотирихлористого вуглецю 0,1 ... 0,01%; хлористий етил менше 0,004%.

За рівнянням реакції взаємодії ТХЕ і ДХЕ з вапняковим молоком визначили, яку кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потрібно для дослідів



Оскільки вініліденхлорид можна виділити з ТХЕ а вінілхлорид з ДХЕ дією їдкого натрію, то до реакційної суміші добавляли їдкого натрію:

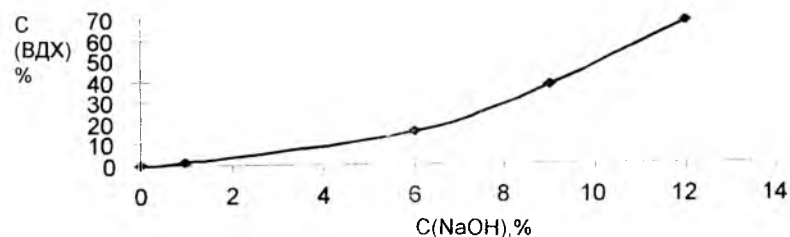


З експериментальних даних, представлених в табл.1, видно, що при переробці (утилізації) кубових залишків вакуумної колони С-403 виробництва ВХ у вінілхлорид та вініліденхлорид шляхом лужного гідролізу їдким натрієм та вапняковим молоком, 1,2 дихлоретан і 1,1,2-трихлоретан, які містяться в кубових залишках колони С-403, можна переробити у вініліденхлорид і вінілхлорид відповідно.

Таблиця 1

Параметри	Номер досліду				
	1	2	3	4	5
Вихідні:					
Маса кубових залишків, г	200	200	200	200	200
Маса 30% р-ну $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г	179	100	100	100	100
Маса NaOH , г	0	10(1%)	20(6%)	30(9%)	
Температура синтезу ($^{\circ}\text{C}$)	77	77	78	78	40(12%)
Час синтезу, год	4,5	4,5	4,5	3,5	79
Відгуку :					3,5
Вага реакційної маси після синтезу, г	320	290	270	275	
Втрати	49	5	10	5	265
Вага одержаного продукту, г	10	15	40	50	5
Вміст ВДХ в продукті, %	2,14	8,15	30,0	58,2	70
Вихід ВДХ від теоретичного, %	0,2	1,6	15,5	37,5	74,5
					67,5

На рис.2 представлена залежність практичного виходу вініліденхлориду від вмісту NaOH .

Рис.2 Залежність практичного виходу вініліденхлориду від вмісту NaOH

Як, видно з рис.2, кількість вініліденхлориду зростає відповідно до збільшення вмісту лугу (NaOH) в реакційній суміші від 1,5%ВДХ при 3% NaOH до 67,5% при 12% NaOH .

Висновки

Проведений пошуковий експеримент по вивченню можливостей переробки(утилізації) кубових залишків вакуумної колони С-403 виробництва вінілхлориду у вініліденхлорид шляхом лужного гідролізу

ідким натрієм та вапняковим молоком, показав, що дихлоретан та трихлоретан, які містяться в кубових залишках колони С-403, можна переробити у винілденхлорид відповідно з виходом 15-57% основного продукту (винілденхлориду) від теоретичного шляхом збільшення концентрації лугу NaOH.

1. А.С.№ 303860(СССР). - Р.Ж.Х, 1975. - Реф. І6Н30П.
2. Патент № 1920848(ФРГ).- Р.Ж.Х, 1974.- Реф. 17Н30П.
3. Патент № 1174583(Англія).- Р.Ж.Х, 1976.- Реф. 2Н13П.
4. Патент №1250894(Англія).- Р.Ж.Х, 1972.- Реф. 8Н12П.
5. Патент №1208975(Англія). - Р.Ж.Х 1971.- Реф. 10Н25П.
6. Патент №1326920(Англія).- Р.Ж.Х, 1974.- Реф. 11Н13П.
7. Дубова Л.И.// Хімічна промисловість, - 1982 - №11.- Реф. 18,19.
8. Патент№ 261637(Австрія), 1968.
9. Патент №481012(Швейцарія), 1969.
10. Патент №1430146(Англія), 1976.
11. Дмитрієв В.И., Стучков Г.С. //Промислова технологія, - 1988.-№5.-С.93-97, 100. Рос.рез.англ. Р.Ж.Х, 1989, Реф.24765.
12. А.С. № 695685(СССР), 1979, Б. Изобр., №41, 20(1979).
13. А.С. Мальцева та інші// Ж.В.Х.О ім.Д.И. Менделєєва, - 1982,- Т.27.- №1, - С.67.

Kurta S., Haber N., Zakrzhevsky A. Investigation of the method utilization of the chlororganic waste production 1,2-dichlorethane. This work is denoted question of the study utilization chlororganic waste production 1,2-dichlorethane, and concretely, condition of the processing waste. At the this moment all chlororganic waste production 1,2-dichlorethane are burned or buries in depot of hexchlorbenzene. Beforehand, there was investigated dessolve semisolid waste in the solvents of different concentration. On the base of these data was chose most effective solvent, for dissolution hard waste, herewith improves effective of their incinerations. Besides, work was realizateded on conversion chlororganic waste in vinylchloride(2-chlorethene) and vinyliden chloride (2,2-dichlorethene) by method of alkaline hydrolysis of the 1,2-dichlorethane and 1,1,2-threechlorethane accordingly.

Роман Вишневський, Борис Литвин, Сергій Рудий

АЛКІЛІМІДАЗОЛІНИ ЯК ІНГІБІТОРИ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ

Вступ

Проблема захисту металів у кислих середовищах є актуальною. Ведеться широкий пошук інгібуючих добавок, які б не тільки ефективно зменшували швидкість розчинення металу, але й захищали його від корозійного розтріскування, зберігали механічні властивості та були доступними для використання в широкому промисловому масштабі. Інгібітори кислотної корозії широко застосовуються в ряді галузей промисловості, де в якості робочих середовищ використовують кислоти.

Їх використовують також в металургійній (травлення прокату), нафтогазовидобувній (солянокислотна обробка свердловин), металооброблювальній (травлення з метою підготовки поверхні під покриття) та в інших галузях промисловості. Застосування інгібиторів дозволяє інтенсифікувати технологічний процес, покращити якість продукції, дістати значний економічний ефект [1,с.47].

Ведеться широкий пошук захисних добавок, проте органічні сполуки, які виступають інгібторами в кислих середовищах, або важко виділити, або не можна визначити їх структурної формули, що утруднює встановлення кореляції між захисною дією цих сполук і їх структурою. Багато з цих речовин не відповідають певним вимогам, і тому не можуть бути широко використані.

Такі речовини не повинні бути : легкорозчинними; не утворювати відкладень на металічних поверхнях; діяти тривалий час і не втрачати свої властивості при зберіганні; не утворювати емульсій з робочим середовищем; не містити шкідливих компонентів

У роботі було досліджено антикорозійні властивості похідних імідазоліну. Оскільки дана робота є першим етапом, її метою було дослідження захисних властивостей цих сполук і інтерпретації можливого механізму захисної дії.

Експериментальна частина

Захисні властивості алкілімідазоліну досліджувались в розчині 12% хлорводневої кислоти. Використовували зразок зі ст3 у вигляді платівки розміром 40×40 мм. Поверхню зразків обробляли абразивним матеріалом різної зернистості, шліфували, а потім знежирювали 96% етиловим спиртом. Експеримент проводили в хімічній посуді ємністю 250 мл. Очищені та знежирені платівки опускали в ємність з кислотою та алкілімідазоліном різної концентрації. Після семидобової витримки виміряли зміну маси сталевих платівок. Всі експерименти проводили в однакових умовах. Кількісний критерій інгібуючого ефекту, який показує в скільки разів інгібітор зменшує швидкість корозії, розраховується за формулами:

$$\gamma = \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{m_0}{m} \quad (1)$$

де ρ , ρ_0 – швидкості корозії в присутності інгібітору та без нього;

m , m_0 – зміна маси платівок з інгібітором та без нього;

$$z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

де z – ступінь захисту металу інгібітором.

У даній роботі також досліджено вплив температури на інгібуючий ефект алкілімідазоліну. Досліджували зміну маси зразків від температури з використанням термостату фірми "Eppendorf". При збільшенні температури швидкість розчинення металу збільшується, у зв'язку з чим зразки витримували в кислоті менший час, ніж при кімнатній температурі.

В експерименті дотримувалися умови, щоб різниця маси і контрольній пробі складала не більше 30% від початкової маси. Досліджено також адсорбційну здатність алкілімідазоліну на карбонат відкладення, зразки яких узяті з парових котлів. Дослідження проводили ваговим методом. Для цього використовували дві хімічні склянки, одна з яких наповнена кислотою з алкілімідазоліном, а інша була контрольною. У дві склянки поміщали рівні за розмірами зразки карбонатних відкладень. Після 15 хв. витримки зміну маси зразків виміряли на електронній вазі. Дослідження проводили при різних значеннях концентрації алкілімідазоліну. За отриманими результатами можна було судити про ефективність інгібітора.

Результати і обговорення

Під впливом алкілімідазоліну спостерігається зменшення швидкості розчинення сталевих платівок соляною кислотою, про що можна судити з табл.1. Виходячи зі структури алкілімідазоліну, цей ефект можна пояснити адсорбцією інгібітора на поверхні кородуючого металу. Наступний вплив адсорбованих молекул зводиться до зміни кінетики парціальних електрохімічних реакцій [1,с.47].

Таблиця 1

Вплив концентрації алкілімідазоліну на швидкість розчинення сталевих платівок у соляній кислоті при 15 С

Концентрація інгібітора, %	Захисний ефект
0,1	6,6
0,3	7,9
0,8	8,3
1	10,1

Згідно з правилом Траубе, ефективність захисту в гомологічному ряді зростає із збільшенням молекулярної маси замісника. Виходячи зі структури алкілімідазоліну, можна припустити, що молекули адсорбуються на поверхні металу саме атомами азоту, а вуглеводневі радикали, володіючи гідрофобними властивостями, направлені в сторону розчину і відштовхують воду і частину гресивного середовища від поверхні металу. При цьому разом з гідрофобністю дані групи забезпечують екранування значної частини поверхні [2,с.5]

Адсорбційним центром в даному випадку виступають атоми азоту, що пояснюється електронним перерозподілом у молекулі. Завдяки цьому атом азоту дістає частково позитивний заряд. Пластина дістає негативний заряд у зв'язку з переходом в розчин іонів заліза. Низький інгібуючий ефект порівняно з іншими вітчизняними та зарубіжними інгібіторами можна пояснити впливом іонів хлору на фазові реакції типу метал-розчин. Активуюча дія іонів хлору зумовлена адсорбційним витискуванням з поверхні металу іонів або молекул речовини, яка зумовлює пасивний стан сталі. Отже для пасивації металу Cl^- -іони можуть бути витиснуті з поверхні іншими аніонами. Проте процес активації металу свідчить про інше. Очевидно, порівняно з Cl^- -іонами алкілімідазолін важче адсорбується на поверхні металу, що в умовах конкуруючої адсорбції веде до витискування молекул алкілімідазоліну з поверхні металу [3,с.5].

При підвищенні температури спочатку спостерігається підвищення інгібуючого ефекту, а потім при досягненні певної температури (50-60°C) - його зниження. Це добре видно з рис. 1. Така закономірність пояснюється зміною природи адсорбції алкілімідазоліну при підвищенні температури. При невисоких температурах інгібітор адсорбується фізично, а із збільшенням температури фізична адсорбція переходить швидше за все у хімічну. Зниження інгібуючого ефекту з подальшим підвищенням температури, напевне, пов'язане з десорбцією інгібітора з поверхні металу [4,с.10]. Максимум інгібуючого ефекту спостерігається в межах від 50 до 60°C. Тобто при вищих температурах цей інгібітор є непридатним для використання.

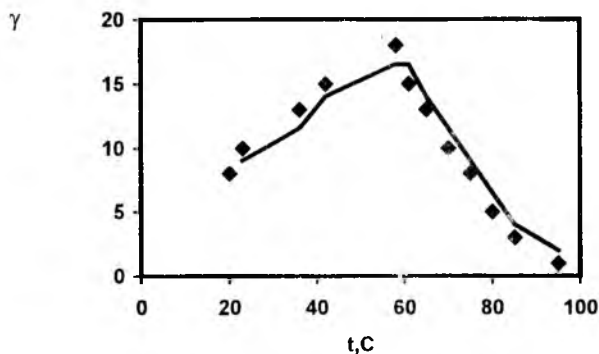


Рис.1 Залежність інгібуючого ефекту від температури при корозії сталі в 12% HCl з добавкою 3 г/л алкілімідазоліну

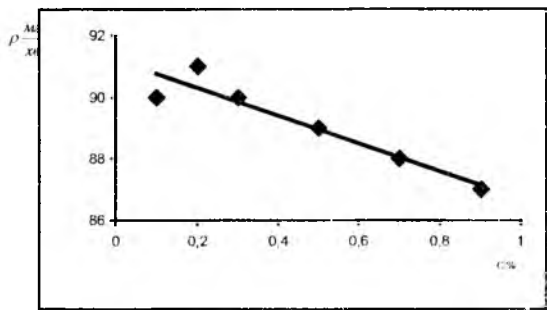


Рис.2 . Вплив алкілімідазоліну на швидкість розчинення карбонатів

Як видно з рис.2, вплив алкілімідазоліну на швидкість розчинення карбонатів незначний. При збільшенні концентрації алкілімідазоліну швидкість розчинення карбонатів дещо зменшується, що пояснюється адсорбцією інгібітора на поверхні карбонатних відкладень. Виходячи з даних результатів можна зробити висновок, що алкілімідазолін можна використовувати як захисну добавку, але порівняно з іншими інгібіторами його інгібіторний ефект є низький, що можна пояснити поганою розчинністю алкілімідазоліну в водному середовищі, та впливом Cl^- - іонів на його адсорбцію на поверхні металу.

1. Иванов Е.С., Иванов С.С., Ингибиторы коррозии металлов. – М.: Знание, 1980. – С. 47.
2. Брегман Д.Н. Ингибиторы коррозии металлов. М. Химия 1966.- С.5
3. Мельник А.П., Ханін В.А. Похідні імідазоліну як нові інгібітори корозії в кислих середовищах. Х.: Харків Політехн. Ін., 1997. - С.5
4. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии.М.: Химия, 1971.-С.10

Vyshnevsky R., Litvin B., Rudji S. Alkylimidazolines as inhibitors of acid corrosion. Anti-corrosion action of new class of organic compounds – alkylimidazolines has been studied. The investigated compound proved a protect effect in strongly acid medium.

Композиційні матеріали

Тетяна Мосіна, Олег Григор'єв

ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ TiN-AlN ДЛЯ ВУЗЛІВ ТЕРТЯ З ПІДВИЩЕНОЮ ЗНОСОСТІЙКІСТЮ

Вступ

Одним з провідних напрямків сучасного матеріалознавства є розробка матеріалів інструментального та конструкційного призначення на основі тугоплавких нітридів. При створенні матеріалів на основі нітридів дуже важливим є отримання структури, яка забезпечує покращення експлуатаційних властивостей матеріалів, а саме: зменшення крихкості та підвищення термостійкості, жаростійкості та інших експлуатаційних характеристик. Тому перспективними можуть бути гетерофазні матеріали на основі нітридів алюмінію та титану, які мають високу термічну та лімічну стабільність при високих температурах і при необхідних рівнях міцності.

Композити, порівняно з однофазними керамічними матеріалами, мають більш високий рівень фізико-механічних властивостей, що визначається комплексом структурних та термічних факторів. Так, спечений нітрид титану має підвищену крихкість та відносно невисокі рівні міцності ($\sigma_{\text{ст}}=260$ МПа), що перешкоджає його широкому застосуванню. Однак нітрид титану має хімічну стійкість та високий опір абразивному зношуванню і є перспективним в якості захисних покриттів на ріжучому інструменті.

Система TiN-AlN була раніше досліджена і завершилася отриманням ударостійкого матеріалу та застосуванням його для бронееlementів, були отримані спечені композити TiN-AlN, армовані нитковидними кристалами SiC і Si₃N₄ з рівнем тріщиностійкості, що визначається величинами 8-10 МПа·м^{1/2}. Відомі покриття з матеріалів системи TiN-AlN, які мають порівняно високі значення фізико-механічних ($\sigma_{\text{ст}}=650$ МПа) та триботехнічних властивостей. Відомо, що міцність може

визначатися не тільки гетерофазністю покриття, але й високою дисперсністю та характеристиками розподілу їх структурних складових.

Однак, досі не відомі результати досліджень структурних характеристик та властивостей композитів в залежності від технологічних параметрів. За оцінками, що базуються на принципах структурного конструювання, а також беручи до уваги досвід попередніх робіт, реальним є досягнення високого рівня фізико-механічних і службових властивостей композитів за рахунок вибору технологічних умов їх отримання, складу та структурного стану. Тому розробка нових композиційних матеріалів системи TiN-AlN, зокрема атифрикційного, конструкційного призначення є актуальною.

Метою роботи було дослідження структури, фазового складу, фізико-механічних, корозійних, триботехнічних та експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів системи TiN-AlN для вузлів тертя з підвищеною зносостійкістю. Відповідно до мети основними завданнями були: вибір технологічних параметрів виготовлення композитів для забезпечення підвищених експлуатаційних властивостей, дослідження процесу формування структури та розподілу фаз у гетерофазних матеріалах системи TiN-AlN; дослідження впливу технологічних параметрів (температури та тиску гарячого пресування (ГП), дисперсності, хімічного складу матеріалів) на структуру та властивості композиційних матеріалів (КМ) системи TiN-AlN; вивчення фізико-механічних та триботехнічних властивостей КМ системи TiN-AlN в інтервалі концентрацій 10-90 об. % AlN; вивчення корозійної стійкості розроблених КМ в інтервалі температур 20-1500⁰ С на повітрі та в модельній океанській воді; розробка технології процесу нанесення покриттів матеріалів системи Ti-Al-N на твердий сплав ВК-8 методом електроіскрового легування (ЕІЛ), дослідження структури, фазового складу та властивостей покриттів.

Аналітичний огляд літературних даних з фізико-механічних властивостей нітридів титану, алюмінію і матеріалів на їх основі показав, що нітрид титану знайшов широке застосування в якості захисного покриття. Нітрид алюмінію може застосовуватись як самостійний конструкційний матеріал, так і у вигляді структурної складової композиційних матеріалів. КМ системи TiN-AlN застосовуються як зносостійкі покриття, які мають порівняно високі значення експлуатаційних властивостей, що пояснюється наявністю потрійних сполук Ti-Al-N. Матеріали системи TiN-AlN порівняно з однофазною керамікою можуть мати вищий рівень триботехнічних, фізико-механічних

та експлуатаційних властивостей, тому розробка нових КМ системи TiN-AlN конструкційного призначення є актуальною.

Таблиця 1

Експериментальна частина

Зразки КМ системи TiN-AlN були отримані методом гарячого пресування без захисного середовища в графітових прес-формах на установці з індукційним нагріванням. Вивчена кінетика ущільнення розроблених КМ при ГП в залежності від температури з неперервним записом усадки зразка. Результати досліджень оцінювались з позиції теорії об'ємно-в'язкої течії пористого тіла. На отриманих зразках композитів визначались фізико-механічні, триботехнічні та корозійні властивості.

Фазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН-2,0, HZG-4 з використанням інформаційно-пошукової системи ФАЗАН, побудованої на базі пуллой-рентгенографічних даних JCPDS. Дослідження мікроструктури виконували на оптичному мікроскопі НЕОФОТ-21 та мікроскопі "СТЕРЕОСКАН". Механічні властивості оцінювали за стандартними методиками; випробування на тертя - за методикою, розробленою у ІПМ НАН України, криві диференціального термографічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГА) аналізів в інтервалі температур 20-1020⁰ С записували на дериватографі марки ОД - 103, а в інтервалі 20-1500⁰ С на приладі фірми "Setaram".

Розглянуто два способи отримання композиційних матеріалів: з порошків інтерметалічних фаз системи Ti - Al (TiAl, TiAl₃, Ti₃Al) та їх азотуванні в потоці азоту; при змішуванні та одночасному подрібненні вихідних порошків нітридів TiN та AlN у відповідних співвідношеннях.

Порошки системи TiN-AlN, що отримані за першим способом, мали наступні переваги: порівняно гомогенний розподіл нітридних фаз, відсутність домішок (таких як кисень), досить тонкодисперсний склад (тобто вони не потребували додаткового подрібнення). Вивчено кінетику азотування інтерметалідів TiAl, TiAl₃ та Ti₃Al в області температур 1200-1400⁰ С, встановлено склад продуктів реакції (табл.1) та механізм процесів. Процес азотування давав можливість отримати чисті первинні порошки нітридів. Разом з тим, азотування є процесом багатостадійним, потребує багато часу, що у свою чергу приводить до великих витрат енергії. За другим способом, в якості вихідних компонентів використовували порошки нітридів титану та алюмінію Донецького заводу хіміктивів.

Технологічні параметри та фазовий склад композиційних порошків системи Ti-Al-N, отриманих азотуванням інтерметалідів

Інтерметалід	Температура азотування, °С	Час, год.	Фаза спостереження	Параметри ґратки, нм		
				a _{TiN}	a _{AlN}	c _{AlN}
Ti ₃ Al	1200	3	TiN + AlN	0,4241(1)	0,3111(1)	0,4979
		6	TiN + AlN	0,4240(1)	0,3111(1)	0,4979
	1300	3	TiN + AlN	0,4242(2)	0,3111(1)	0,4979
		3	TiN + AlN	0,4238(2)	0,3111(1)	0,4979
		6	TiN + AlN	0,4240(1)	0,3111(1)	0,4979
TiAl	1200	3	TiN	0,4242(2)	0,3111(1)	0,4978
	1300	3	+AlN+TiAl	0,4240(1)	0,3111(1)	0,4979
	1400	3	TiN + AlN	0,4241(1)	0,3111(1)	0,4979
TiAl ₃	1200	3	TiN	0,4242(2)	0,3111(1)	0,4979
		6	+AlN+TiAl ₃	0,4241(1)	0,3111(1)	0,4979
	1300	3	TiN + AlN	0,4242(2)	0,3111(1)	0,4979
		3	TiN	0,4240(1)	0,3111(1)	0,4979
		6	+AlN+TiAl ₃	0,4238(2)	0,3111(1)	0,4979

При гарячому пресуванні КМ системи TiN-AlN у межах концентрацій 10-90 об.% AlN усадка проходить протягом 5-15 хв в інтервалі температур 1750-1850⁰ С та тиску 30 МПа. Відносна пористість зразків не перевищує 3 %. Відомості про щільність та фазовий склад розроблених матеріалів наведені в табл. 2 (ρ_{від} – відносна щільність; ПРФА – пуллой-рентгенівський фазовий аналіз).

Таблиця 2

Склад та щільність композитів TiN-AlN

Склад композиту		Щільність, ρ/ρ _{від} , г/см ³	Фазовий склад за ПРФА
мол., %	об., %		
TiN-100	TiN-100	5,35/0,97	TiN a=0,42454 нм

Склад композиту		Щільність, $\rho / \rho_{\text{від}}, \text{ г / см}^3$	Фазовий склад за ПРФА
мол., %	об., %		
TiN-10AlN	TiN-11,3AlN	5,05/0,99	TiN a=0,42459 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм
TiN-25AlN (3 TiN-AlN)	TiN-27,9AlN	4,72/0,99	TiN a=0,42474 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм Fe (0,7 %- хім.аналіз)
TiN-35AlN	TiN-38,5AlN	4,39/0,96	TiN a=0,42465 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм
TiN-50AlN (TiN-AlN)	TiN-53,7AlN	4,13/0,98	TiN a=0,42459 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм Fe (0,8 %- хім.аналіз)
TiN-65AlN	TiN-68,3AlN	3,68/0,97	TiN a=0,42492 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм
TiN-75AlN (TiN-3AlN)	TiN-77,7AlN	3,58/0,99	TiN a=0,42494 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм Fe (0,9 %- хім.аналіз)
TiN-90AlN	TiN-91,4AlN	3,26/0,98	TiN a=0,42496 нм AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм
AlN100	AlN100	3,01/0,98	AlN a=0,31115 нм c=0,49790 нм

Розраховане значення ефективної енергії активації процесу ГП для вмісту 50% TiN- 50 %AlN складає 5,0 кВ. Розраховане із експериментальних даних значення енергії активації для складу 50%TiN - 50% AlN є меншим, ніж за даними лінійної екстраполяції, що вказує на активацію процесу спікання гетерофазних сумішей, який супроводжується зниженням температури і ізотермічної витримки при їх ГП.

Результати та обговорення

Структура, фазовий склад та фізико-механічні властивості розроблених КМ системи TiN- AlN.

Основною домішкою у композитах системи TiN-AlN було залізо (до 4 мас % у порошках після розмелювання 0,8-0,9% - у композиті). Гаряче пресування шихти TiN-AlN-Fe призводить до утворення композиту, який містить у собі зерна AlN, TiN та обмежений твердий розчин заліза на основі TiN.

Встановлено, що збільшення періодів ґратки нітрида титану в міру зменшення його кількості у композиті пов'язане зі збільшенням концентрації заліза по відношенню до нітрида титану.

Гаряче пресування призводить до істотної зміни ширини (b) пелюк-рентгенівських дифракційних кривих. Ширина b (2 θ) має тангенціальну залежність, що дозволяє інтерпретувати зміни ширини як наслідок зміни рівня мікронапружень. На рис.1 приведена залежність мікрореформацій від складу композицій гарячого пресування. Як видно із рис.1, величина мікрореформацій мінімальна для однофазних станів, та різко збільшується для двофазних композитів (ϵ_{II} до $1,5 \cdot 10^{-3}$; σ_{II} до 600 -700 МПа) (рис.1). Така поведінка характерна для випадків, коли природа мікрореформацій пов'язана з пружними міжфазними взаємодіями, а самі мікрореформації локалізовані в приграничних ділянках через високу неоднорідність їх розподілу та значні градієнти.

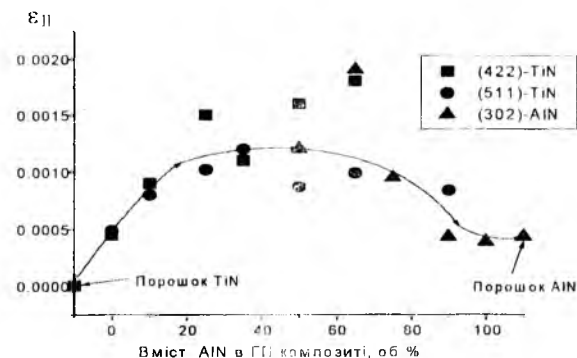


Рис.1. Зміна мікрореформацій у фазах TiN та AlN в залежності від складу композитів

На рис.2 приведені залежності механічних властивостей (міцності, тріщиностійкості, твердості) для КМ TiN- AlN, з яких видно, що в інтервалі 25%-75% AlN значення міцності, тріщиностійкості методом визначення (SEVNB) та твердості композитів суттєво перевищують значення таких же параметрів однофазних матеріалів і досягають 750 МПа та 4,4 ГПа м^{1/2} відповідно при рівні твердості 13-15 ГПа у широкому інтервалі навантаження на індентер (2-500 Н). Твердість залежить від навантаження на індентер, а поблизу відбитків утворюються тільки радіальні тріщини без мікророзтріскування та викришування. Матеріали мають високу контактну міцність.

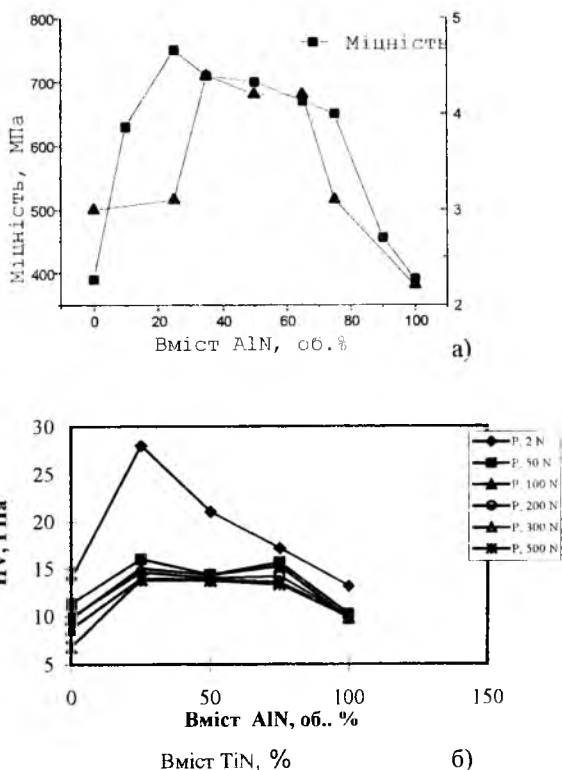


Рис.2. Залежність механічних властивостей від складу композитів а- міцність і тріщиностійкість, б- твердість

Певно, що високі механічні властивості композитів знаходяться у прямій залежності від високого рівня мікрореформацій. Локальні неоднорідні поля напружень повинні у мікроскопічному масштабі спричинити відхилення поширенні тріщин від прямолінійності, а також до переходу від руйнування під діями тільки нормальних напружень відриву до руйнування, що визначається в локальних областях дотичними напруженнями. Наслідком буде збільшення в'язкості руйнування, а отже, і збільшення міцності, а також твердості, що і спостерігається експериментально.

Результати розрахунку тріщиностійкості композитів за моделями Галанова та Григор'єва показали, що при наявності псевдомакронапружень максимум механічних властивостей повинен спостерігатися в інтервалі концентрацій TiN ~ 25-35 % при розмірі зерна 2-5 мкм.

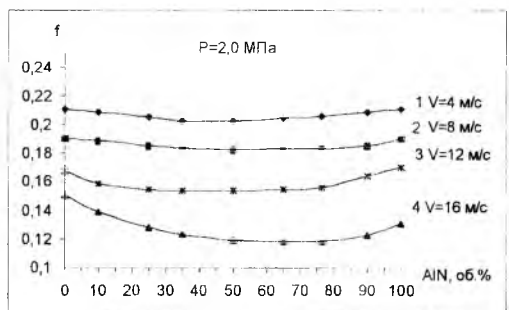
2. Триботехнічні властивості композиційних матеріалів. Антифрикційні властивості досліджували в широкому інтервалі швидкостей ($v=4-16$ м/с) та навантажень (0,5-2,0 МПа) на машині тертя МТ-68, розробленій у ПІМ НАН України, за схемою вкладка - вал з використанням пальчикового зразка - за стандартною методикою без подання мастила у зону контакту в парі зі сталлю 65 Г.

Встановлено, що при постійному тиску $P=2,0$ МПа та поетапному збільшенні швидкості від 4 до 16 м/с коефіцієнт тертя знижується, та залежно від складу знаходиться в межах 0,20-0,11 (рис.3а). Те ж саме спостерігається при постійній швидкості $V=16$ м/с та поетапному збільшенні тиску від 0,5 до 2,0 МПа (рис.3б). Інтенсивність зношування практично не залежить від значень швидкості в діапазоні її зміни та в інтервалі складів 25-75% AlN знаходиться приблизно на рівні $(5,0-6,5) \cdot 10^{-9}$ (рис. 4а) (при цьому інтенсивність зношування пари сталь-сталь становить $1 \cdot 10^{-6}$). Аналогічна закономірність спостерігається при постійній швидкості ковзання ($V=16$ м/с) та поетапному збільшенні тиску (0,5-2,0 МПа) (рис.4б).

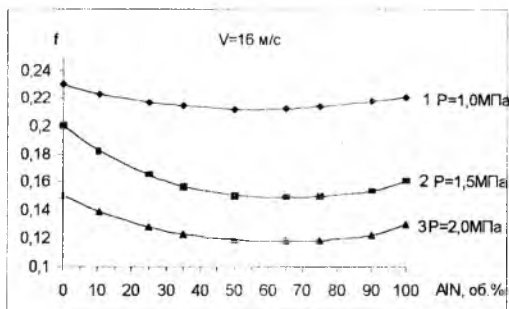
Порівняння залежностей механічних (Рис 2) та триботехнічних властивостей (рис.3 і 4) від складу композитів вказують на їх прямий зв'язок: гетерофазні матеріали з високим рівнем механічних властивостей виявляються і більш зносостійкими, що має місце при абразивному механізмі зношуванні. Однак поглиблене вивчення хімічної взаємодії матеріалів фрикційних пар вказує також на суттєвий вплив термохімічних ефектів на триботехнічні характеристики.

При терті пари "кераміка TiN- AlN- сталь" утворюються оксидні плівки, які забезпечують високі триботехнічні властивості, виконуючи

роль твердого мастила. При високих швидкостях і навантаженнях у зоні контакту виникають температури, за яких можливе окиснення матеріалу з утворенням оксидних шарів, що мають високі адгезійні властивості до керамічної основи та одночасно виконують роль твердого мастила. Для підтвердження такого механізму мащення проводилось окиснення матеріалів, які містять із 25; 50 та 75 % AlN в інтервалі температур 400-1100⁰ С протягом 3 год. у повітрі. За даними пульпой-рентгенофазного аналізу встановлено, що оксидні плівки з'являються вже при 600⁰ С.

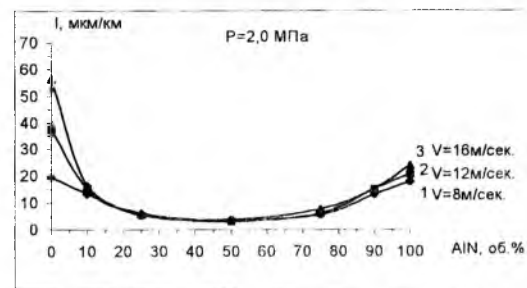


а)

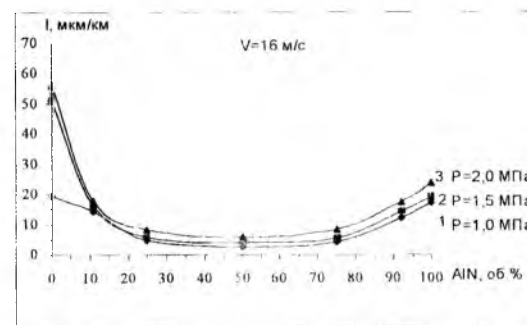


б)

Рис.3. Залежність коефіцієнта тертя композиту від вмісту AlN : а) при постійному тиску P=2 МПа і ступінчатому збільшенні швидкості; б)при постійній швидкості (V= 16 м/с) і ступінчатому збільшенні тиску.



а)



б)

Рис.4. Залежність інтенсивності зношування композиту від вмісту AlN в : а) при постійному тиску P=2 МПа і ступінчатому збільшенні швидкості; б)при постійній швидкості (V= 16 м/с) і ступінчатому збільшенні тиску

Встановлено, що на окисленій поверхні двофазних матеріалів утворюються : титаліт - Al₂TiO₅, рутил - TiO₂ та у невеликих кількостях α-Al₂O₃. При високих швидкостях та навантаженнях у зоні контакту в місцях значного локального навантаження виникають температури, за яких можливе окиснення матеріалу

Гетерофазна плівка, що утворюється, міцно зчеплена з основою, оскільки Al₂TiO₅ і α- Al₂O₃ мають високу адгезію до поверхні керамічного

матеріалу та досить слабку адгезію до матеріалу контртіла - сталі. Тому, в процесі тертя така плівка зберігається та одночасно виконує роль твердого мастила, що зменшує коефіцієнт тертя.

Таким чином, процес зношування кераміки TiN - AlN буде визначатися утворенням вторинних структур - оксидних шарів, які мають високу адгезійні властивості до матеріалу та виконують роль твердого мастила, сприяючи зниженню коефіцієнта тертя та зносу.

Високотемпературне окиснення та корозійні властивості матеріалів системи TiN - AlN.

Високотемпературне окиснення матеріалів системи TiN - AlN в молярному співвідношенні 3:1 (N1), 1:1 (N2) та 1:3 (N3), що відповідає складам композитів 25; 50 та 75% AlN, проводили на порошках та зразках композитів.

Встановлено, що при неізотермічному окисненні у повітрі порошків температура початку окиснення (440°C) у всіх трьох випадках співпадає. Для порошків TiN - AlN (3:1) та (1:1) до 1200°C процес відбувається у дві стадії. На першій стадії продуктом окиснення є TiO_2 - рутил, на другій - Al_2TiO_5 - β - титанат алюмінію. Для порошків TiN-3AlN механізм окиснення є тристадійним. На першій стадії (до 700°C) продуктом окиснення є TiO_2 - рутил, на другій (до 900°C) - α - Al_2O_3 , на третій (до 1045°C) - Al_2TiO_5 .

Відповідно за ТГА - кривими, всі три зразки до 900°C характеризуються однаковою та надзвичайно високою окислювальною здатністю.

Характер кривих зміни ентальпії для відповідних стадій окиснення компактних зразків у комплексі із проведеним пульс-рентгенографічним аналізом окислення на суцільних зразках загалом підтверджує механізм окиснення, встановлений для порошків. Так, на відповідних ДТА - кривих для керамік 3 TiN:AlN та TiN:AlN спостерігається два екзотермічних піки окиснення, мало змішених за температурою, тоді як для зразка TiN - 3AlN - три екзотермічних піки (665 ; 895 та 1055°C). Середній пік (895°C) характеризує утворення в окислювальному шарі проміжного оксидного шару - α - Al_2O_3 . Захисні властивості визначаються перш за все структурою зовнішнього шару окислення, що вміщує Al_2TiO_5 . Однак α - Al_2O_3 формує всередині окислювального шару, що перешкоджає швидкій дифузії кисню всередину окислювального шару. Дійсно, кераміка складу TiN - 3AlN виявилась більш корозійностійкою. При цьому рекомендації щодо максимальної температури тривалого застосування вивченої кераміки на повітрі в залежності від складу такі: 1) 3TiN : AlN... 1050°C ; 2) TiN : AlN... 1300°C ; 3) TiN - 3AlN... 1450°C .

Вивчені також корозійні властивості композиційних матеріалів системи TiN-AlN із співвідношенням компонентів 3:1, 1:1 та 1:3, що відповідають складам 25; 50 та 75 % AlN за допомогою електрохімічного методу поляризаційних кривих у агресивному електроліті 3 % NaCl (модельна океанська вода). Результати дослідження підтвердили високу корозійну стійкість цих матеріалів.

Надзвичайно корозійностійким виявився композит з еквімолярним співвідношенням компонентів, на поверхні якого при значній анодній поляризації утворюється двофазна захисна плівка, яка складається із гідроксооксиду алюмінію $\text{AlO}(\text{OH})$ та титанату натрію Na_4TiO_4 .

Проведено дослідження механізму формування структури та властивостей покриттів на твердому сплаві ВК-8, отриманих електроіскровим легуванням (ЕІЛ) електродними матеріалами системи TiN - AlN без зв'язки та із Ni-Cr зв'язкою. Показано, що у процесі формування покриття утворюється градієнтна структура, яка складається з оксидних фаз.

Наявність Ni-Cr зв'язки у матеріалі електроду, з однієї сторони призводить до зниження дефектності та збільшення мікротвердості покриття через вплив пластифікатора, а з іншої сторони - забезпечує підвищення корозійної стійкості та рівня триботехнічних властивостей.

Висновки

1. За технологією гарячого пресування (ГП) отримано та досліджено композиційні матеріали (КМ) системи TiN - AlN в області концентрацій від 10 до 90 об. % AlN. Оптимізовано склади КМ та оптимальні режими ГП, визначено кінетику ущільнення.
2. Показано, що структура КМ характеризується відносно високою дисперсністю (середній розмір зерна 1-3 мкм), рівномірним розподілом фаз, відсутністю взаємодії між ними. Матеріали системи TiN - AlN мають високі фізико - механічні властивості: $\text{HV} - 13-15 \text{ ГПа}$ (при навантаженні 2-500 Н), міцність на згин $\sigma_{\text{зг}} = 650-750 \text{ МПа}$, тріщиностійкість $4-4,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.
3. Досліджено кінетику та механізм високотемпературного окиснення композиційних матеріалів системи TiN - AlN із співвідношенням компонентів (3:1); (1:1) та (1:3). Встановлено, що у процесі окиснення відбувається утворення оксидів α - Al_2O_3 , TiO_2 - (рутил), при взаємодії яких утворюється плівка Al_2TiO_5 , яка є захисним бар'єром для дифузії кисню і водночас має високу адгезію до поверхні КМ.

4. Вперше вивчено фізико- механічні властивості композитів у зв'язку з їх напружено - деформованим станом, при цьому показано, що механічні властивості двофазних композитів залежать від рівня локальних неоднорідних полів напружень.

5. За комплексними дослідженнями триботехнічних властивостей пари "кераміка TiN-AlN-сталь" встановлено їх взаємозв'язок із механічними властивостями та з'ясовано закономірності процесу тертя і зношування у повітрі при високих швидкостях та навантаженнях. Показано, що в процесі тертя у зоні контакту утворюються вторинні оксидні плівки, які виконують роль твердого мастила і тим самим сприяють зниженню витрат на тертя.

6. Вперше досліджено кінетику та механізм високотемпературного окиснення КМ системи TiN-AlN до температур 1500°C на повітрі та корозію цих матеріалів у модельній океанській воді, при цьому встановлено, що у процесі окиснення відбувається утворення оксидів α -Al₂O₃ та TiO₂, при взаємодії яких утворюється плівка β - Al₂TiO₅, яка є захисним бар'єром для дифузії кисню і водночас має високу адгезію до поверхні КМ.

Рекомендовані температури тривалого застосування КМ системи TiN - AlN у окиснювальному середовищі складають : 3TiN - AlN-1050⁰ C; TiN - AlN - 1350⁰ C; TiN - 3AlN-1450⁰ C

Встановлена закономірність формування захисних плівок, які утворюються при анодній поляризації і визначають високу корозійну стійкість композитів у модельній океанській воді.

7 Встановлена закономірність формування структури покриття на твердому сплаві ВК-8, отриманих електроосксовим легуванням (EIL) матеріалами системи TiN-AlN без зв'язки та з Ni-Cr зв'язкою.

- 1 Високотемпературне окислення порошоків та композиційних матеріалів системи TiN - AlN /В.О Лавренко, Т.В. Мосіна, А.Д. Панасюк, О.Н. Григор'єв // Доповіді НАН України.-1997.-№12.-С.139.
2. Фрикционные свойства композиционных материалов системы TiN - AlN. I. Влияние структуры и фазового состава на процесс трения и износа материалов системы TiN - AlN /Т.В. Мосіна, А.Д. Панасюк, А.И. Юга, О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия -1999.-№11-12.-С.104.
3. Фрикционные свойства композиционных материалов системы TiN - AlN. II. Влияние оксидных пленок на процесс трения и изнашивание системы керамический материал - сталь /Т.В. Мосіна, А.Д. Панасюк,

- О.Н. Григорьев, А.И. Юга // Порошковая металлургия.- 2000.-№1-2 - С.121.
- 4 Григорьев О.Н., Мосіна Т.В., Бродниковский Н.П. Горячепрессованные композиты системы TiN - AlN . Ч.1 Структура и свойства // Огнеупоры и техническая керамика.- 2001. - №9. - С. 32.
5. Development of TiN - AlN ceramic and investigation of their physicomechanical properties /O.N.Grigoriev, T.V.Mosina, A.D. Panasyuk, N.P.Brodnisovsky // 5-th Conference of the European Cer. Soc., Versaillies (France).- 1997.-P.2044.
6. Григорьев О.Н., Мосіна Т.В. Композиционные материалы системы TiN - AlN // Труды Международной конференции "Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии".-Киев.-1997.-С.322.
7. Коррозионные свойства композитов системы TiN - AlN в 3% растворе NaCl /В.А. Лавренко, В.А. Швец, Т.В. Мосіна, О.Н. Григорьев // Труды международной конференции "Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии".-Киев.-1997.-С.274.
- 8 Влияние металлической связки на износостойкость покрытий /И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.А. Лавренко и др.// Труды международной конференции "Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии".-Киев.-1997.-С.202.
9. Corrosion of TiN - AlN ceramic in 3% NaCl solution /V.A. Lavrenko, V.A. Shvets, T.V. Mosina, V.N. Talash // 9-th Cimtec World Ceramic Congress.-Florence (Italy).-1988.-P.469.
10. Hightemperature oxidation of TiN - AlN composite ceramics /A.D. Panasyuk, M. Desmaison-Bruat, J. Desmaison, T.V. Mosina //9-th Cimtec World Ceramic Congress.-Florence (Italy)-1988.-P.851.
11. Development of composite nitride powder from Intermetallics of TiN - AlN system /T.S.Bartnitskaya, S.B.Prima, T.V. Mosina and others // 9-th Cimtec World Ceramic Congress.-Florence (Italy).-1988.-P.28.
12. Antifriction composite materials of TiN - AlN system /Т.В. Мосіна, А.Панасюк, А.Юга, О.Григорьев // 6-th Conf. of European Cer.Soc. - Brighton (United Kingdom).- 1999. -P.241
13. Preparation on TiN - AlN composite powder and study of properties /Т.Бартницкая, S.Prima, D.Yakovleva, and others. // 6-th Conf. of European Cer.Soc.- Brighton (United Kingdom).-1999.-P.435.

Mosina T., Grigoriev O. fabrication, formation of structure and properties of composite materials of TiN - AlN system in friction parts with high wear resistance. The experimental study of materials of TiN - AlN system is the

concentration range of 10-90 vol.%AlN was carried out. The TiN - AlN composites in the concentration range of 25-75 % AlN have high physical - mechanical properties. The magnitudes of strength and toughness coefficient are equal to 750 MPa and 4,4 MPa. m^{1/2} respectively, at the hardness level of 13-15 GPa. The investigation of tribotechnical properties of composites developed was carried out under the friction without lubrication in pair with thermally treated steel in the pressure interval of 0,5-0,2 MPa at the velocities of 4-16 m/s. At the velocity 16 m/s and pressure 2,0 MPa friction coefficient is equal to 0,16-0,11, and linear wear- 6,0-5,7 μ/km. Kinetics and mechanism of high - temperature oxidation (up to 1500⁰ C) of TiN - AlN composite materials were studied. During oxidation α- Al₂O₃ and TiO₂ (rutile) oxides are formed. At their further interaction the Al₂TiO₅ film is formed, the latest being protective barrier for oxygen diffusion. The corrosion resistance of composites in 3 % NaCl solution was studied as well. The composite with equimolar ratio of components proved to be the most corrosion resistant. The investigation of mechanism of structure formation and properties of both TiN - AlN and TiN - AlN with Ni-Cr binder coating on W-Co8 hard alloy, deposited by ESA method, was carried out. The advances of Ni-Cr binder content in the electrode material has been shown. The recommendations were made concerning the application of new composite materials of TiN - AlN system. Fig.4, Tabl.2, Litr.13.

Геннадій Сіренко, Анатолій Будник, Олександр Шийчук

МОДЕЛЬ АБРАЗИВОСТІЙКОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ, НАПОВНЕНОЇ СФЕРИЧНИМИ ТА ЕЛІПСОЇДНИМИ ЧАСТИНКАМИ

Вступ

1. Інтенсивність абразивного зношування полімерних композитів суттєво залежить від механічних властивостей, природи, структури і розмірів частинок наповнювачів, структури матеріалу композиту, його твердості, міцності, пружності, а також геометрії і розмірів абразивних частинок, співвідношення твердостей абразива і композиту, рівня зовнішньосилової дії на контакті [5, с.132; 7, с.6; 8, с.79; 26, с.43; 27, с.125]. На складність процесів зміцнення полімерів наповнювачами при абразивному зношуванні вказують такі дані.

2. Попередні експериментальні дослідження [24, 246 с; 28, 290 с] показали, що відношення зносу незаповненого полімеру, до наповненого до 20-30% короткими високомодульними графітованими волокнами ВМН-4 типу НМ [24, 24с.], знаходиться в межах 2-4200 при терті по рівних поверхнях і одному сліду та 0,4-0,6 для гермопластів і 1,3-4,2 для реактопластів при терті по абразивній стрічці і новому сліду. Навіть для високонаповнених порошками металів композитів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) відносна абразивостійкість знаходиться в межах 0,9-1,2 при абразивному зношуванні по одному і новому сліду.

Таким чином, ефект зміцнення полімеру наповнювачами при абразивному зношуванні спостерігається тільки для деяких полімерів і наповнювачів. Причина цього явища пов'язана із специфічною зміною показників фізико-механічних властивостей полімерів при введенні наповнювачів, утворенні проміжної плівки і зміною топографії грубих поверхонь при терті по одному сліду і відсутністю цієї можливості при терті по новому сліду.

Так, абразивний знос карбопластика на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 при терті по одному сліду залежить від складу матеріалу і при введенні низькомодульного графітованого волокна ТГН-2м типу ЛТ [24, 246с.] знос на початку тертя в 2,5 рази нижчий, ніж при введенні низькомо-

дульного вуглецевого волокна УТМ-8 типу LT[24, 246с.]; надалі ця закономірність змінюється на протилежну, а додаткове введення порошку твердого мастила (графіт, MoS_2 , BN) збільшує знос у 4 рази.

Абразивне зношування ароматичного поліаміду фенілон С-2 по одному і новому слідах зростає при збільшенні вмісту порошку графіту ГСМ 1, в той час як введення порошку TiC ($d = 7-9$ мкм) призводить до екстремальної залежності зношування поліаміду від вмісту наповнювача.

Роль зміни шорсткої грубої поверхні при терті полімеру карбопластика по одному сліду виявлена в таких дослідженнях. При терті литих кульок ($d = 16,75$ мм) з ненаповненого ароматичного поліаміду карбопластика на його основі (короткі графітовані волокна LM перпендикулярні поверхні тертя) по поверхні скла ($Ra_0 = 1,41 \pm 0,43$ мкм) зно по новому сліду менший, ніж по одному сліду, оскільки в останньому випадку шорсткість поверхні зношування скла збільшилася до $Ra_0 = 4,14 \pm 0,71$ мкм. Інтенсивне зношування поліаміду починається при нормальній навантаженні 70 Н при терті по одному сліду і 135 Н по новому сліду, а для карбопластика на його основі ці показники дорівнюють 105 і 17 Н відповідно. При терті пресованих кульок з ароматичного поліаміду карбопластика (короткі графітовані волокна LM перпендикулярні поверхні скла) шорсткість поверхні скла змінилася від $1,47 \pm 0,17$ мкм до $0,44 \pm 0,11$ мкм при терті ароматичного поліаміду і від $1,86 \pm 0,55$ мкм до $1,17 \pm 0,36$ мкм при терті карбопластика. Для всіх випробувань зношування карбопласти менше, ніж полімерної матриці.

3 Дійсна структура антифрикційного композитного матеріалу складною, має випадковий характер. Пряме обчислення властивостей композиту є складним математичним завданням, тому що невідома геометрія і фізичні властивості поверхні розділу матриці з частинками наповнювачів.

Процес виготовлення абразивостійкого полікомпонентного матеріалу забезпечений незначною керованою інформацією. Тільки показники властивостей наповнювачів і матриці, їх концентрації і геометричної форми недостатньо для точного передбачення властивостей проєктованого полімерного композиту. Така мала інформативність при проєктуванні композиту з наперед заданими властивостями вимагає надійних методів теоретичного дослідження композитних матеріалів. До таких методів відноситься варіаційний, який веде до границь ефективних властивостей [11, с.94; 32, с.117].

Ефективні властивості композиту знаходяться між варіаційними границями, а у випадку композиту з жорсткими частинками наповнювача (вуглецеві волокна, тверді мастила, карбід титану, оксид алюмінію тощо) і м'якою матрицею (політетрафторетилен, поліетилен, поліпропілен тощо) ефективні властивості знаходяться поблизу нижньої границі. Якщо поміняти місцями матрицю і наповнювачі, то ефективні властивості будуть знаходитись поблизу верхньої границі. Досягнення цих границь для композитів з двокомпонентними наповнювачами, змодельованими сферичними або еліпсоїдними частинками, необхідно довести експериментально [11, с.103; 12, с.109].

Завдання проєктування абразивостійкого композиту полягає в тому, щоб досягти: 1) такого оптимального стану, при якому він добре угоджується з будовою композиту, 2) умов, які повинен задовольняти цей матеріал. Абразивне зношування композиту залежить від того, наскільки ефективно мікроструктура матеріалу може чинити опір різним процесам відділення матеріалу. Головний внесок у величину зносу вносять послідовність пластичних деформацій і розрив у тонкому шарі поверхні, виорювання у великому об'ємі матеріалу і наступне мікрорізання пластично деформованих зон. Розподіл поглинаючої активним шаром енергії зумовлює кінетику накопичення пошкоджень і руйнувань і зміну фрикційних характеристик [9, с.5].

Полімерний матеріал повинен мати високу стійкість до в'язко-пружної та пластичної деформацій (що має місце, якщо матеріал має високу твердість і границю текучості) і, в той же час, деформуватися пластично з високою роботою на розрив.

Тому, при проєктуванні абразивостійкого композиту, який деформує і зношується, необхідно врахувати його пластичну і пружну поведінку, зміну фізико-механічних характеристик, вплив концентрації, форми і відносних розмірів частинок двокомпонентного наповнювача на твердість, модуль пружності і деформацію композиту, на співвідношення в'язких і пружних властивостей, абразивну стійкість і теплофізичні властивості.

Таким чином, виникає завдання розрахунків механічних характеристик трикомпонентних полімерних композитів з бінарним наповнювачем за властивостями вихідних інгредієнтів.

4. У багатьох роботах [20, с.5; 21, с.3; 22, с.3; 35, с. 233] основними критеріями зносостійкості при абразивному зношуванні приймаються механічні характеристики матеріалу, які визначаються експериментально.

Аналіз робіт свідчить, що абразивна зносостійкість полімерних композитів обумовлена його фізико-механічними, реологічними та деформаційно-міцністими характеристиками. Тому, розробка критерію оптимізації наповненого полімеру за цими характеристиками, які б визначалися теоретично за властивостями вихідних інгредієнтів на стадії проектування композиту, має практичне значення, так як дозволяє скоротити високоартісні експериментальні роботи [6, с.78].

5. Завдання оптимального проектування трикомпонентного абразивостійкого композиту поставимо таким чином: необхідно підібрати склад полімерного композиту, який забезпечує максимум абразивостійкості при заданих механічних властивостях полімерної матриці і наповнювачів.

Вибір моделі і методів розрахунків

Нехай структура композиційного матеріалу утворена полімерною матрицею і частинками наповнювача, в'язко-пружні, пластичні і міцнісні властивості компонентів композиту відомі, компоненти композиту однорідні і міцно зв'язані з матрицею на границі розділу фаз, матриця, крім пружних властивостей E_0 , має в'язкість η_0 і границю пластичності K_0 , які підпорядковані умовам текучості Мізеса та рівнянню в'язкопружності Максвелла [11, с.103]. Індeksi s, f, o, l відносяться до сферичних і еліпсоїдних частинок, матриці і наповнювача відповідно.

Відповідно, гранично напружений стан композиту, який виникає при абразивному зношуванні, підлягає енергетичній умові пластичності Мізеса. Припустимо, що пружні деформації малі в порівнянні з пластичними. Полі швидкостей деформацій ϵ_{ij} і напружень σ_{ij} є статистично однорідними задовольняють умовам ергодичності.

Наповнювач уявляє собою включення у вигляді сферичних (порошкових) частинок, які задані розмірами від R до r, та дискретні частинки у вигляді витягнутих еліпсоїдів обертання з напівосями a і b, співвідношенням напівосей або відношення середньої довжини l до середнього діаметру d: $z = l/d$.

Мікрооб'єм композиту V_k складає об'єм частинок V_1 і об'єм полімерної матриці V_0 . Розподіл частинок наповнювача у показному макрооб'ємі носить статистичний однорідний характер.

Задамо геометричну хаотичну структуру композиту статистично однорідною ізотропною (індикаторною) функцією α [16, с.23, 33, с.34], яка приймає значення одиниці на відповідних частинках наповнювача і нуля в області полімерної матриці [0; 1]. Математичний опис властивостей функцій α і $\langle \alpha \rangle$ приведені в [10, 206с.; 14, с.1; 30, 146с.; 36, с.481; 37, с.1514, 38, с.802]. Середнє значення індикаторної функції дорівнює об'ємній концентрації частинок наповнювача [16, с.23; 33, с.34]:

$$\langle \alpha \rangle = V_1/V_k = V_n, \quad (1)$$

де n = f, s – тип частинок.

Із умови ергодичності витікає, що середні значення по об'єму $\langle \epsilon_{ij} \rangle$ і $\langle \sigma_{ij} \rangle$ можна обчислювати [11, с.103], використовуючи інтегрування по V.

Пластичні властивості композиційного матеріалу визначає густина пружної енергії деформування – дисипативна функція $D^*(\langle \epsilon_{ij} \rangle)$ – мінімальне значення швидкості дисипації енергії, віднесеної до одиниці об'єму для довільно фіксованих середніх значень $\langle \epsilon_{ij} \rangle$ [13, с.942; 17, с.5].

Варіаційне завдання визначення властивостей композиту можна сформулювати як умови екстремальності дисипативної функції $D^*(\epsilon)$ на множині статистично однорідних полів [11, с.103; 13, с.942, 16, с.23; 17, с.5]:

$$D^*(\langle \epsilon_{ij} \rangle) = \min \frac{1}{V_k} \int D(\epsilon) dV; \quad (2)$$

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{\partial D^*(\langle \epsilon_{ij} \rangle)}{\partial \langle \epsilon_{ij} \rangle}. \quad (3)$$

З умов пластичності Мізеса витікає:

$$\text{для матриці } D(\epsilon) = K_0[\epsilon_{ij}\epsilon_{ij}]^{1/2}; \quad (4)$$

$$\text{для частинок наповнювача } D(\epsilon) = K_1[\epsilon_{ij}\epsilon_{ij}]^{1/2}. \quad (5)$$

Дисипативну функцію в будь-якій точці об'єму можна представити у вигляді:

$$D = [\epsilon_{ij}\epsilon_{ij}]^{1/2} \quad (6)$$

$$\text{де } \epsilon_{ij} = [K_0(1-\alpha) + K_1\alpha]\epsilon_{ij}$$

Використовуючи методику [11, с.103], можна знайти точне мінімальне значення D^* :

$$D^* (\langle \varepsilon_{ij} \rangle) = K_0 [\langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{ij} \rangle + \frac{K_1^2 - K_0^2}{K_0^2} V_n \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{ij} \rangle]. \quad (7)$$

При такому підході [11, с.103; 13, с.942], використовуючи варіаційний метод [4, с.126], знаходять границю пластичності при зсуві композиційної матеріалу в залежності від концентрації наповнювача з абсолютно жорсткими сферичними [11, с.103] та пластинчастими [12, с.109] частинками. Застосовуючи розроблений математичний апарат [4, с.126; 11, с.103; 13, с.109; 13, с.942; 16, с.23; 17, с.5; 18, с.5; 23, с.137; 33, с.34; 34, с.172с.], знайдемо інші характеристики композиту з бінарним наповнювачем у вигляді сферичних і еліпсоїдних частинок, які необхідні для розрахунку абразивостійкості і вибору складу композиту.

Розрахунки характеристик композиту

Будемо розглядати трикомпонентний композиційний матеріал складну ієрархічну структуру [15, с.94], яка розділена на рівні: перший рівень – матричний конгломерат, який складається із полімерної матриці статистично однорідно розподілених в ній еліпсоїдних частинок; другий рівень – структура композиту, яка складається з матричного конгломерату, якому статистично однорідно розподілені сферичні частинки.

Для спрощення аналітичних залежностей приймаємо, що сферичні частинки абсолютно жорсткі (це припущення фізично коректно, тому що наприклад, для частинок порошку карбіда титану і політетрафторетилену $H_s/H_0 = 700$). Згідно [31, с.171], можна знехтувати впливом коефіцієнта Пуассона на макровластивості композиту із сферичними частинками прийнявши його значення 0,5.

Тоді використовуючи [12, с.109], отримуємо для другого рівня структури співвідношення для пружних і пластичних властивостей композиту:

$$E_k = E_1 \left(1 + \frac{5}{2} \frac{V_s}{1 - V_s} \right); \quad (8)$$

$$K_k = K_1 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{V_s}{1 - V_s} \right), \quad (9)$$

де $V_s = V_f/V_k$; $V_f = V_f/V_k$ - об'ємна частка сферичних (s) та еліпсоїдних (f) частинок; $V_s + V_f + V_0 = 1$; $V_0 = V_0/V$ - об'ємна частка полімерної матриці. Використовуючи принципи в'язкопружної аналогії Вольтера [11, с.103; 18, с.5; 31, с.171], отримуємо співвідношення для в'язкості композиту другого рівня структури:

$$\eta_k = \eta_1 \left(1 + \frac{5}{2} \frac{V_s}{1 - V_s} \right), \quad (10)$$

де E_1 , K_1 , η_1 - модуль пружності, границя пластичності при зсуві і в'язкість матричного конгломерату першого рівня.

Розглянемо двохкомпонентну структуру першого рівня.

Використовуючи [11, с.103], знайдемо:

$$K_1 = K_0 [1 + (Q_1 - 1)V_f]^{1/2}; \quad (11)$$

$$E_1 = E_0 \left[1 + \left(\frac{1 - V_f}{QV_f} + \frac{E_0}{E_1 - E_0} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

Внаслідок в'язкопружної аналогії вираз для в'язкості композиту отримуємо заміною в (12) значень модулів пружності коефіцієнтами в'язкості (з урахуванням умови $\eta_1 \rightarrow \infty$, тобто приймаємо, що частинки наповнювача не повзуть):

$$\eta_1 = \eta_0 \left(1 + \frac{QV_f}{1 - V_f} \right), \quad (13)$$

де E_0 , K_0 , η_0 – модуль пружності, границя пластичності при зсуві в'язкості полімерної матриці.

Залежність твердості композиту від вмісту і розмірів сферичних еліпсоїдних частинок наповнювача були знайдені в припущенні, що частинки наповнювача в композиційному матеріалі не руйнуються і пластично деформуються. Використовуючи [11, с.103; 34, 172с.], після відповідної перетворення і спрощення, отримуємо формулу для твердості композиту вигляді:

$$H_k = H_0(1 - V_f - V_s + QV_f + \frac{5}{2}V_s)^{1/2}, \quad (14)$$

де Q – функція геометричних параметрів еліпсоїдних частинок. Тут функції Q_1 і Q визначаються таким чином:

$$Q_1 = \frac{1 - \frac{2}{5} \frac{1 - 8R_1 - 7R_2}{(1 - 4R_1 - 5R_2)} + \frac{2(R_1 - R_2)}{15R_2}}{2(2R_1 + R_2)}; \quad (15)$$

$$Q = 2 \left(1 + \frac{0,1}{6R_2 + E_0/E_1 - E_0} \right); \quad (16)$$

$$R_1 = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^5} \left[(3 - \alpha^2) \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - 3 \right]; \quad (17)$$

$$R_2 = \frac{1}{8}(1 - 4R_1 - R_3); \quad (18)$$

$$R_3 = \frac{1 - \alpha^5}{\alpha^5}(1 - \alpha^5)\alpha + \frac{\alpha}{2} - \frac{3}{2}(1 - \alpha^2) \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha};$$

$$\alpha = (1 - z^2)^{1/2}; z = l/d \quad (19)$$

еліпсоїдної частинки волокна

При розрахунках η_1 значення функції Q набуває вигляду:

$$Q = 2 \left(1 + \frac{0,1}{6R_2} \right). \quad (20)$$

Співвідношення (11), (12), (13) підставимо в (8), (9), (10), тоді дістанемо формулу для відносного модуля пружності трикомпонентного композиту з наповнювачами у вигляді еліпсоїдних і сферичних частинок:

$$E_k = E_0 \left(1 + \frac{QV_f + Q_2V_s}{1 - V_f - V_s + \frac{QV_fE_0}{(E_f - E_0)} + \frac{Q_2V_sE_0}{(E_s - E_0)}} \right). \quad (21)$$

З [11, с.103], враховуючи [18, с.5] та пропорційність E і σ , витікає:

$$Q = 2 \left(1 + \frac{0,1}{6R_2 + E_0/E_f - E_0} \right); \quad (22)$$

$$Q_2 = \left(\frac{E_0}{E_s - E_0} + \frac{2}{5} \right); \quad (23)$$

де Q – функція геометричних параметрів і характеристик пружних еліпсоїдних частинок;

Q_2 – функція параметрів пружних сферичних частинок

Застосовуючи метод в'язкопружної аналогії [11, с.103; 18, с.5; 31, с.171], вираз для в'язкості композиту отримуємо заміною у формулі, яка характеризує залежність напруження від деформації, значення модуля пружності значеннями коефіцієнта в'язкості, враховуючи, що в процесі руйнації частинки наповнювача не повзуть $1/\eta \rightarrow 0$, дістанемо:

$$\eta_k = \eta_0 \left(1 + \frac{QV_f + \frac{5}{2}V_s}{1 - V_f - V_s} \right). \quad (24)$$

Тут функція розподілу Q визначається співвідношенням:

$$Q = 2 \left(1 + \frac{0,1}{6R_2} \right). \quad (25)$$

Границя пластичності при зсуві для трьохкомпонентного композиту

$$K_k = K_0 \left\{ [1 + (Q_1 - 1)V_f] \left(1 + \frac{3}{2}V_s \right) \right\}. \quad (26)$$

Значення функцій Q, Q₁ для всіх практично Z, які зустрічаються в практиці, приведені на рис.1. Залежність розрахункових за (14) експериментальних даних відносної твердості композиту від вмісту сферичних частинок та відносного модуля пружності за (21) співвідношення довжини до діаметру еліпсоїдних частинок (експериментальних даних – ПТФЕ + порошок карбіда титану або вуглець волокна із тканини УТМ-8) приведені на рис.2.

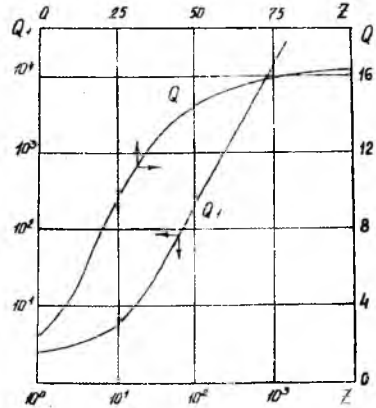


Рис.1. Значення функцій Q₁ і Q для співвідношення довжини діаметра Z еліпсоїдних частинок композиційного матеріалу

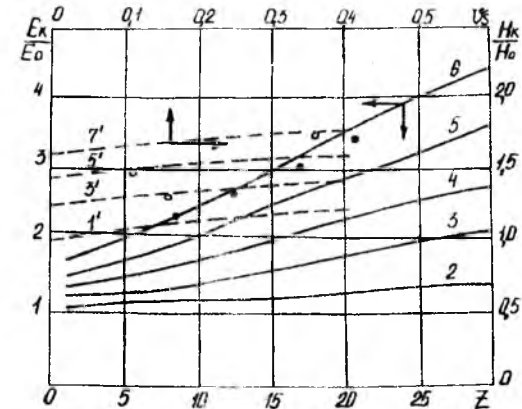


Рис.2. Залежність відносної твердості композиту H_k/H₀ від об'ємної частки сферичних частинок (V_f) та залежність відносного модуля пружності композиту E_k/E₀ від співвідношення довжини до діаметра еліпсоїдних частинок Z для об'ємної частки еліпсоїдних частинок (V_f): 1' - 0; 2 - 0,05; 3,3' - 0,1; 4 - 0,15; 5,5' - 0,3; 6 - 0,25; 7' - 0,3. Експериментальні дані для модуля пружності /суцільні точки/ і твердості /порожні точки/

Теоретична залежність відносного модуля пружності E_k/E₀ трикомпонентного композиту від об'ємної частки еліпсоїдних (V_f) і сферичних частинок, що розрахована за (21), приведені на рис.3.

Вибір критерію оптимізації

Для вибору критерію, який спроможний дати оцінку абразивостійкості наповнених полімерів, необхідно брати характеристики композиту, які надійно визначаються за характеристиками вихідних компонентів. Критерії гранично допустимого зносу композиту повинні характеризувати початкові прояви процесу катастрофічного зношування (наприклад, текучості, граничної деформації), які передують повному руйнуванню композиту [20, с.5; 21, с.3; 22, с.3]. Таким чином, у зв'язку з таким широким тлумаченням

критерію граничного стану і зносу, практично неможливо охарактеризувати його з високим ступенем визначення.

Граничним станом полімеру часто називають такий напружений стан при якому подальше підвищення напруження супроводжується процесом вимушеної деформації. При сумісництві в одному аналітичному виразі умов крихкого руйнування і вимушеної високоеластичної течії можна знайти узагальнені критерії гранично напруженого стану. Необхідність вивчення таких узагальнених критеріїв виникає у зв'язку з тим, що при зростаючому напруженні проходить і зміна умов граничних переходів [22, с.3].

При низькій швидкості зсуву наповнений полімер поводить себе як тверде тіло, тобто не виявляє течії до моменту досягнення критичної напруженості зсуву – границі міцності зсуву або границі текучості [12, с.10]. Серед розорієнтованих волокон максимальне напруження виникає уздовж волокон, орієнтованих у напрямку максимального напруження розтягнення.

Приймаємо відоме положення [18, с.5], згідно якого границя текучості матриці σ_0 і композиту σ_k пропорційні їх твердості H_0, H_k .

Границі текучості розглянемо як границі міцності, тому що процес руйнування полімера при абразивному зношуванні супроводжується великими пластичними деформаціями, а крихкий характер руйнування приносять волокна і сферичні частинки. Досягнення частинками наповнювача напружень, при яких проходить їх руйнування, можна виразити умовами [11, с.103], коли міцність частинок наповнювача σ_1 дорівнює величині напруження, яка обчислена для незруйнованих жорстких частинок наповнювача:

$$\sigma_1 \geq \sigma_0 Q_1 \frac{H_0}{H_k} \quad (27)$$

Умови жорстко-пластичності (14) при руйнації частинок наповнювача (27) не виконуються тому, що необхідно врахувати процес руйнування частинок. При руйнуванні частинок твердість і границя текучості композиту суттєво збільшується із зростанням об'ємних концентрацій наповнювача збільшенням довжини волокна, порівняно з випадком, коли частинки руйнуються. Підставляючи (14) в (27) знаходимо критичні концентрації наповнювачів V_f^*, V_s^* , при яких частинки наповнювача не руйнуються, залишаючись цілими. Критичному стану відповідає рівняння

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1} Q_1\right)^2 = 1 - V_f^* - V_s^* + Q V_f^* + \frac{5}{2} V_s^*, \quad (28)$$

якщо частинки наповнювача руйнуються, то

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1} Q_1\right)^2 < 1 - V_f^* - V_s^* + Q V_f^* + \frac{5}{2} V_s^*; \quad (29)$$

якщо частинки висмикуються з матриці, залишаючись цілими, то

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1} Q_1\right)^2 > 1 - V_f^* - V_s^* + Q V_f^* + \frac{5}{2} V_s^*. \quad (30)$$

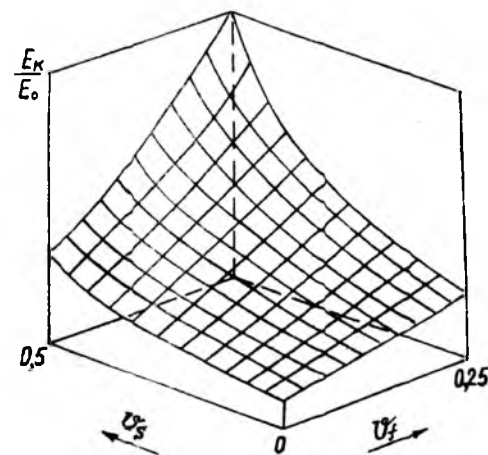


Рис.3. Залежність відносного модуля пружності E_k/E_0 трикомпонентного композиту від об'ємної частки сферичних V_s і еліпсоїдних V_f частинок наповнювача

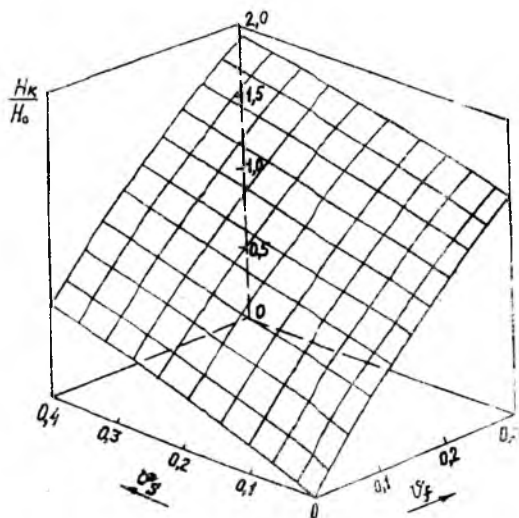


Рис.4. Залежність відносної твердості H_k/H_0 трикомпонентного композиту від об'ємної частки сферичних V_s і еліпсоїдних V_e частинок наповнювача

Цей висновок дає якісне пояснення екстремальній залежності вразливості композиту від вмісту наповнювачів [20, с.5; 21, с. 24, 246с.]. Дослідження [19, с.7; 22, с.3] показують на особливі граничні властивості композитів в залежності від концентрації наповнювачів лінійний характер залежності (для випадку пластичного стану частинок наповнювачів) або закону квадратного кореня (для випадку жорсткого стану частинок). В загальному випадку [19, с.7] необхідно визначити чотири дільниці на кривих деформування композиту:

- 1) матриця і частинки наповнювачів деформуються пружно;
- 2) матриця деформується пластично, частинки – пружно;
- 3) матриця і частинки деформуються пластично;
- 4) один з компонентів починає руйнуватися.

Від концентрації наповнювачів залежить поступ руйнації композиту, який є наслідком руйнації одного з компонентів. Це можна визначити за (28), (29), (30). У загальному випадку твердість композиту, армованого еліпсоїдними частинками, буде визначатися за (14)

Для випадку, коли еліпсоїдні частинки руйнуються, використаємо метод [11, с.103] який за аналогією з теорією пружних композитів приводить до виразу:

$$H_k = H_0 \left[1 + \left(\frac{1 - V_f}{V_s Q_{11}} + \frac{\sigma_1^2}{\sigma_1^2 - \sigma_0^2} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

де функція Q_{11} визначається за формулою:

$$Q_{11} = \frac{1 + \frac{4(R_1 - R_2)}{5\sigma_0^2(\sigma_1^2 - \sigma_0^2)^{-1} - 1 + 6R_2}}{\sigma_0^2(\sigma_1^2 - \sigma_0^2)^{-1} + 2(R_1 - R_2)} \quad (32)$$

Теоретична залежність відносної твердості H_k/H_0 трикомпонентного композиту від об'ємної частки еліпсоїдних (V_e) і сферичних (V_s) частинок наповнювачів показана на рис.4.

Прийmemo, що деформація і в'язкість полімерної матриці і композита пов'язані співвідношенням:

$$\delta_0 = \frac{1}{\eta_0}; \delta_k = \frac{1}{\eta_k} \quad (33)$$

Теоретичні залежності відносного модуля пружності E_k/E_0 і відносної деформації $\delta_k/\delta_0 = \eta_0/\eta_k$ трикомпонентного композиту від

об'ємної частки еліпсоїдних V_e і сферичних V_s частинок наведені на рис.5.

Аналіз результатів теоретичного дослідження (рис.5) вказує на те, що

із зростанням об'ємного вмісту еліпсоїдних частинок в полімерній матриці трикомпонентного композиту абразивна зносостійкість буде спочатку збільшуватися. При цьому характер зношування відповідає руйнації волокон, які приймають на себе основне навантаження, "спрацьовуючи" енергію руйнації. Потім, після досягнення критичних концентрацій, процес абразивного зношування буде відповідати висмикуванню незруйнованих волокон з матриці, що може приводити до зменшення абразивної зносостійкості. Цей висновок підтверджується електронними мікрофотографіями поверхні композиту на основі ПТФЕ, вуглецевих волокон та карбіда титану після абразивного зношування при різному вмісті наповнювачів [28, 290с.].

Зниження рівня зароджування і розвитку тріщини можна досягнути або за рахунок збільшення напруження формування її критичного зародку або за рахунок гальмування розвитку закритичної тріщини, або обох процесів разом. Перший ефект досягається за рахунок введення мілких порошків твердих речовин вузької фракції, а другий – за рахунок введення коротких циліндричних об'ємним (масовим) розподілом (за законом Вейбулла або гама розподілом) за довжинами і значною часткою волокон малої довжини.

Узгодження пружних і пластичних властивостей (і відповідно максимальна абразивостійкість) композиту досягається при певному вмісті наповнювача. Згідно рис.5 відносний модуль пружності збільшується, а відносна деформація зменшується при зростанні V_s , V_f . Серед розрахункових параметрів абразивостійкості вибираємо в'язкість матеріалу η і модуль пружності при розтягуванні E , використовуючи методи теорії розмірностей, в умовах, коли змінюється тільки η і E ; оскільки зовнішні силові параметри постійні, то виключення їх розмірностей досягається відношенням η/E , яке має розмірність часу ($[\text{Па}\cdot\text{с}]/[\text{Па}]$). Відношення динамічної в'язкості до модуля пружності назовемо критерієм узгодження пластичних і пружних властивостей (критерієм еквівалентності пружного стану):

$$T = \frac{\eta}{E}, \quad (34)$$

що має фізичний зміст часу релаксації.

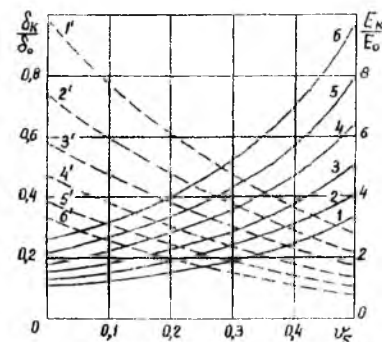


Рис.5. Залежність відносного модуля пружності E_k/E_0 (1-6) та відносної деформації δ_k/δ_0 (1' - 6') композиту від об'ємної частки сферичних частинок V_s при об'ємній частці еліпсоїдних частинок V_f :

1,1' - 0; 2,2' - 0,05; 3,3' - 0,10; 4,4' - 0,15; 5,5' - 0,20; 6,6' - 0,25

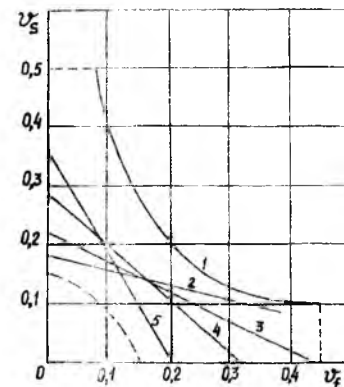


Рис.9. Граничне співвідношення сферичних V_s і еліпсоїдних V_f частинок у полімерному композиті за критерієм узгодження (1) і відносної абразивостійкості при нормальному навантаженні на зразок (Н): 2 -20; 3- 50; 4 -105; 5- 160

Для виключення розмірностей з критерію узгодження зносостійкості використовуємо поняття відносних характеристик:

$$\tau = \frac{T_0}{T_k} = \frac{\eta_0}{E_0 \frac{\eta_k}{E_k}}; \quad (35)$$

$$\xi = \frac{J_k}{J_0} = \frac{1}{I_k \frac{1}{I_0}} = \frac{I_0}{I_k}, \quad (36)$$

де T_0, T_k – критерії узгодження для полімерної матриці і композиту;
 J_0, J_k – абразивна зносостійкість полімерної матриці і композиту;
 I_0, I_k – швидкість зношування полімерної матриці і композиту.

Експериментальна частина

Так як абразивне зношування є складним багатофакторним процесом, то при проектуванні абразивостійкого карбопластика в композит вводили три компоненти, які мали до краю різні властивості. У відносно в'язку і м'яку полімерну матрицю політетрафторетилену включали низькомодульну середньої твердості вуглецеві волокна УТМ-8 і високотверді високомодульну кулясті частинки карбіда титану.

У композит вводили короткі вуглецеві волокна, що отримані за ХМА-технологією [24, 246с.; 28, 290с.], мали об'ємний (масовий) розподіл з довжинами за ймовірним гама-законом розподілу з параметрами $\lambda = 0,005-0,045 \text{ мкм}^{-1}, \theta = 1,0-2,55$, отриманих з вуглецевих волокон, розподілених з довжинами за тим же законом з параметрами розподілу $\lambda = 0,002-0,04 \text{ мкм}^{-1}, \theta = 0,5-2,5$ щільність ймовірностей розподілу в обох випадках $P_2(l) = 1,3 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-1}$ при наборі довжин $l = 20-3500 \text{ мкм}$, і карбід титану з розмірами частинок, вибраних з ряду 0-1; 1-2; 2-3; 3-5; 5-7; 7-10 мкм.

Вихідний порошок карбіда титану мав розмір частинок 0-1000 мкм. За технологією [2, 4с.], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки для мікроаналізатора вузьких фракцій 50-63 та 40-50 мкм. Мікропорошки більш вузької фракції отримали із ситових порошоків.

Спочатку додавали до порошку желатини з содою, і надалі з водного розчину, шляхом осадження при перемішуванні 2 хв., отримували вузькі фракції 40-60 мкм з порошку 50-63 мкм або 28-40 мкм з 40-50 мкм. Потім, змінюючи концентрацію желатини (в'язкість і густину розчину), таким же шляхом послідовно отримали вузькі фракції 28-40, 20-28, 14-20, 10-14 мкм. Методом центрифугування, змінюючи концентрацію желатини і числа обертів центрифуги від 465 до 2500 на хв., послідовно отримували більш млікі фракції 7-10, 5-7, 3-5, 2-3, 1-2, 1-0 мкм (а.с.№ 1635523)[2, 4с.].

Дослідження абразивного зношування зразків карбопластиків проводили на машині тертя ХТІ-87 [28, 290с.] по абразивній стрічці МС 1000×50БШ60С16М1300 (ГОСТ 6456-68) і незамащеній поверхні за схемою «напіввкладиш-вал». Вал був виконаний діаметром 90 мм із сталі 40Х. Зразок діаметром $d = 10 \pm 0,1 \text{ мм}$ і висотою $h = 15 \pm 0,1 \text{ мм}$, затиснутий у зйомному патроні з алюмінію, припрацьовували до утворення поверхні тертя. Час випробувань 1 хв. (шлях тертя $S = 5,1 \text{ м}$). Час (шлях тертя) випробувань вибирали таким чином, щоб результат вимірювань зносу був не менше 10-15 разів більший за похибку.

Швидкість ковзання $v = 0,17 \text{ м/с}$, число обертів вала 36 за хв., подача 0,48мм/об., нормальне навантаження на зразок $N_1 = 20, 50, 105, 160 \text{ Н}$. Вимірювалася вага зразка з патроном з точністю 0,0002 г на аналітичних терезах АДВ-200А, і через густину, яка була визначена гідростатичним методом, розраховувалася об'ємна питома інтенсивність зношування $[\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}]$ матриці I_0 і композиту I_k і, відповідно, об'ємна питома зносостійкість I_0/I_k .

Міцність при розтягуванні визначали згідно ГОСТ 11262-80, стискання – ГОСТ 4651-82, густину визначали згідно ГОСТ 15139-80. Помилка експерименту коливалась в межах 5-16%. Міцність при розтягуванні оцінювали на зразках у вигляді кілець діаметром $d_3 = 50 \text{ мм}$, $d_6 = 40 \text{ мм}$ і висотою $h = 10 \text{ мм}$. Механічні випробування проводили на машині "Інстрон" із швидкістю руху повзуна 0,25 см/хв.

Перед випробуванням зразки кондиціонували згідно ГОСТ 10681-75 24 год. при $296 \pm 1 \text{ К}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$. Дослідження проводили при температурі $296 \pm 1 \text{ К}$ і відносній вологості $65 \pm 2\%$.

Був реалізований рототабельний план другого порядку [3, 320с.]. Ділянка факторного простору та інтервали варіювання становили (табл. 1).

таблиця 1
Факторний простір та інтервали варіювання
вхідних змінних

Інтервал та рівень варіювання	Вміст вуглецевих волокон $C_T (X_1)$, об. %	Вміст карбіда титану $C_s (X_2)$, об. %
Інтервал варіювання	5,658	7,779
Рівень варіювання:		
-1,414	4,0	1,0
-1,0	6,342	4,221
0	12,0	12,0
+1,0	17,658	19,779
+1,414	20,0	23,0

Математична модель мала вигляд:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (37)$$

Досліди були рандомізовані в часі за таблицею випадкових чисел.

Реалізували чотири плани за абразивостійкістю (вихідні змінні Y_1, \dots, Y_4) для нормальних навантажень на зразок $N_1 = 20, 50, 105$ і 160 Н та чотири плани за механічними властивостями: міцністю (Y_5), відносним подовженням (Y_6) і граничною енергією деформування при розтягуванні (Y_7) та граничним навантаженням при стисканні при 15% деформації (Y_8).

Отримані результати адекватно (табличний критерій Фішера $F_1\{f_1 = 4; f_2 = 4; \alpha = 0,05\} = 6,39$) описуються рівняннями:

$$N_1 = 20: \quad y_1 = 1,7560 - 0,2231x_1 + 0,1352x_2 - 0,0602x_1x_2 - 0,1698x_2^2 \\ (F_p = 0,09; S_v^2 = 0,0035); \quad (38)$$

$$N_1 = 50: \quad y_2 = 1,5578 - 0,2323x_1 - 0,1065x_2 - 0,887x_1x_2 - 0,1195x_2^2 \\ (F_p = 0,07; S_v^2 = 0,0055); \quad (39)$$

$$N_1 = 105: \quad y_3 = 1,2957 - 0,2184x_1 + 0,0996x_2 - 0,0911x_1x_2 - 0,0704x_2^2 \\ (F_p = 3,97; S_v^2 = 0,0018); \quad (40)$$

$$N_1 = 160: \quad y_4 = 1,4439 - 0,2642x_1 + 0,0314x_2 - 0,1138x_1x_2 - 0,0444x_2^2 \\ (F_p = 3,22; S_v^2 = 0,0025); \quad (41)$$

$$y_5 = 18,663 - 0,76x_1 + 1,049x_2 - 0,32x_1x_2 - 0,594x_2^2 \\ (F_p = 2,21; S_v^2 = 0,125); \quad (42)$$

$$y_6 = 111,367 - 53,072x_1 + 60,299x_2 - 16,228x_1x_2 + 0,965x_1^2 \\ (F_p = 2,61; S_v^2 = 5,475); \quad (43)$$

$$y_7 = 20,79 - 10,684x_1 + 11,677x_2 - 3,614x_1x_2 + 1,467x_1^2 \\ (F_p = 2,29; S_v^2 = 5,475); \quad (44)$$

$$y_8 = 36,015 - 3,319x_1 + 2,612x_2 - 2,25x_1x_2 + 0,57x_1^2 + 0,68x_2^2 \\ (F_p = 6,25; S_v^2 = 4,5); \quad (45)$$

де F_p - розрахункове значення критерію Фішера,

S_v^2 - дисперсія відтворення

Геометрична інтерпретація отриманих результатів приведена на рис 6, 7, 8. Значення коефіцієнтів кореляції між міцністю, відносним подовженням і граничною енергією деформування при розтягуванні, граничним навантаженням при стисканні при 15% деформації та об'ємною питомою абразивостійкістю при нормальних навантаженнях на зразок 20; 50; 105 і 160 Н наведені в табл.2. Порівнюючи r_{12} з $r_{кр}$, бачимо, що між заданими величинами немає тісного лінійного зв'язку: $|r_{12}| < r_{кр}$. Разом з тим спостерігається певна тенденція наближення $|r_{12}|$ до $r_{кр}$ при збільшенні нормального навантаження від 20 до 160 Н.

На виключається, що при ще більших N_1 , коли абразивне зношування буде уявляти собою виключно мікрорізання пластично деформованих зон і об'ємного різання матеріалу, тобто процесу повної руйнації композиту, такий зв'язок буде знайдено.

Це твердження ґрунтується на тому, що для окремих груп металів і полімерів, а також для деяких полімерних композитів з однокомпонентним наповнювачем, при підборі певних умов випробувань знайдений лінійний зв'язок між абразивною зносостійкістю і твердістю, модулем пружності, міцностями при зсуві, зрізі, стисненні і розтягуванні, границею текучості, енергією деформації і властивостями від втомі [24, 246с.; 35, с.233].

Але для цілого комплексу явищ абразивного зношування та для багатокомпонентного полімерного композиту такого зв'язку не знайдено.

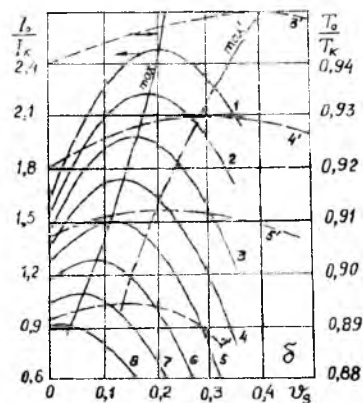
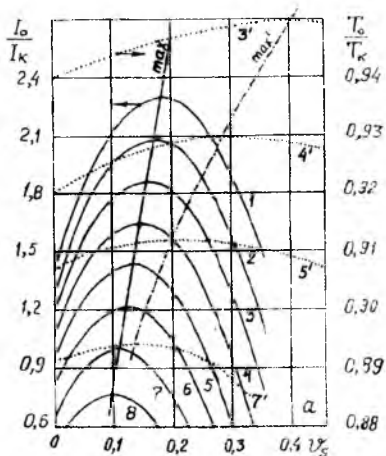


Рис.6. Залежність відносної абразивної зносостійкості I_0/I_{κ} /1-8/ при нормальному навантаженні $N = 20$ Н (а) і 50 Н (б) на зразок та відносного критерію узгодження T_0/T_{κ} трикомпонентного композиту на основі ПТФЕ від об'ємної частки порошку карбіда титану V_1 , при об'ємній частці вуглецевого волокна УТМ-8 V_2 :

1 - 0; 2 - 0,05; 3,3' - 0,1; 4,4' - 0,15; 5,5' - 0,2; 6 - 0,25; 7,7' - 0,3; 8 - 0,35

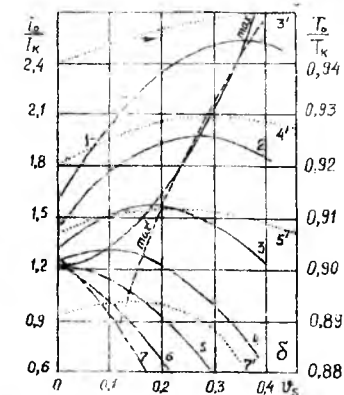
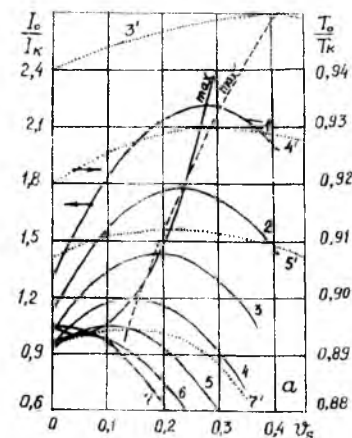


Рис.7. Залежність відносної абразивної зносостійкості I_0/I_{κ} при нормальному навантаженні $N = 100$ Н (а) і 160 Н (б) на зразок та відносного критерію узгодження T_0/T_{κ} трикомпонентного композиту на основі ПТФЕ від об'ємної частки порошку карбіда титану V_1 , при об'ємній частці вуглецевого волокна УТМ-8 V_2 :

1 - 0; 2 - 0,05; 3,3' - 0,1; 4,4' - 0,15; 5,5' - 0,2; 6 - 0,25; 7,7' - 0,3

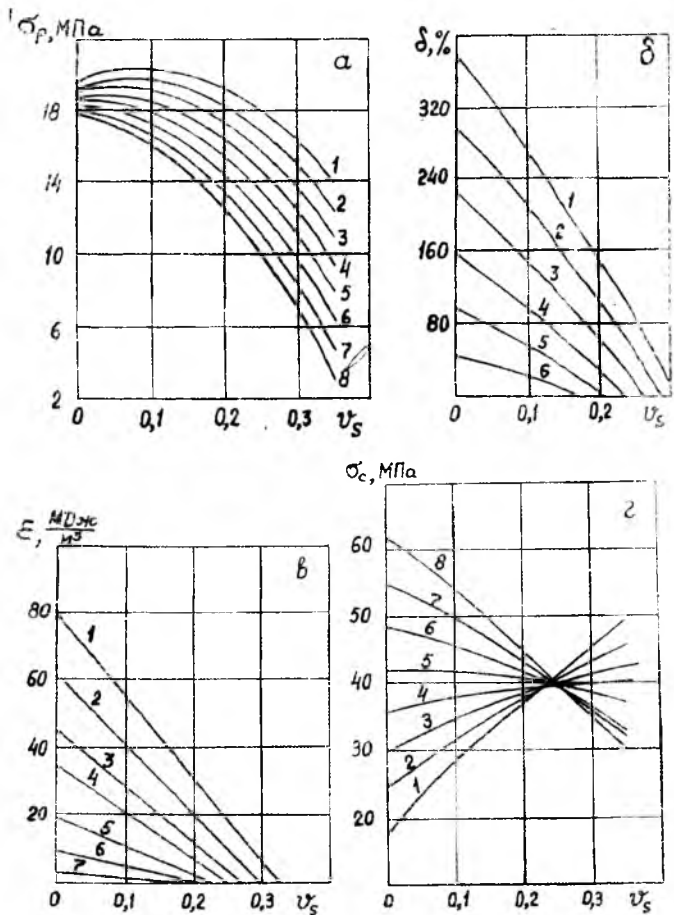


Рис. 8. Залежність міцності (а), відносного подовження (б) та питомої енергії руйнування (в) при розтягуванні і міцності при стисканні (г) композиту на основі ПТФЕ від об'ємної частки порошку карбіда титану при об'ємній частці вуглецевого волокна УТМ-8 V_s :

1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 0,25; 7 - 0,3; 8 - 0,35

Результати теоретичного дослідження відношення критеріїв узгодження полімерної матриці і композиту в залежності від вмісту волокнистого і сферичного наповнювача показані на рис.6 і 7. Із рис.6 і 7 видно, що для співвідношення T_0/T_k існують екстремуми – критичні концентрації наповнювача, перевищення яких повинно викликати погіршення адгезійних характеристик композиту і, відповідно, зниження абразивної стійкості. Для відносної абразивостійкості композиту також існують екстремальні концентрації. Між I_0/I_k і T_0/T_k існує тісний лінійний зв'язок (табл.2), причому коефіцієнт кореляції знижується із зростанням навантаження ($|r_{1,2}| > |r_{кр}|$).

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів кореляції між показниками фізико-механічних властивостей і об'ємною питомою зносостійкістю при різних питомих навантаженнях ($r_{кр} = 0,553$ [$n = 13, f = n - 2; \alpha = 0,05$]).

X	Y = I_0/I_k			
	Ni = 20 Н	Ni = 30 Н	Ni = 105 Н	Ni = 160 Н
σ_p	0,270	0,313	0,375	0,539
δ	0,145	0,226	0,238	0,477
ϵ	0,165	0,241	0,252	0,491
σ_c	-0,238	-0,284	-0,298	-0,495
T_0/T_k	0,867	0,821	0,786	0,684

Наявність екстремуму у відношенні в'язкопружних характеристик композиту, залежно від вмісту наповнювача, дозволяє оцінити ділянку граничної абразивної стійкості композиту (рис.9): всі екстремальні значення абразивостійкості знаходяться нижче і дівніше значень критерію узгодження

Пропонується наступна стратегія розробки композиційного матеріалу [25, с.20; 29, с.88], здатного працювати в середовищі з абразивом. З умов експлуатаційної надійності створеного матеріалу в конструкції вузла вибирається концентрація наповнювача, який забезпечує необхідне значення механічних властивостей з отриманими формулами згідно (14), (21), (24), (26). За відношенням η/E визначається зростає чи спадає функція $T_0/T_k \sim f(V_s, V_s)$ в залежності від вмісту наповнювача. Значення концентрації наповню-

вачів, що не досягла критичних точок, характеризують зростання абразивної стійкості наповнених полімерів внаслідок виконання умов [22, 3с].

Використовуючи розроблений метод і критерій T_0/T_k , оптимізована абразивостійка композиція на основі ПТФЕ (а.с. №1635523) [2, с.4].

При розробці абразивостійкого матеріалу, якщо за умовами експлуатації вимагається більший вміст наповнювачів, який забезпечує більш високу механічну властивість, але тягне за собою зниження абразивної стійкості композиту, необхідно або змінити природу наповнювачів, або використовувати матрицю іншої природи. З цією метою у матриці полімерної матриці вводили волокнистий наповнювач у формі волокна, нитки, пасми нитки і трубочок (порожніх волокон) з утвореннями, які виконані у формі вузлів, петель та вусяків (а.с. № 1467893) [1, 5с].

Висновки

1. Використовуючи варіаційний метод, задання геометричної структури композиту індикаторною функцією і визначаючи його властивості пошуком екстремуму дисипативної функції густини пружної енергії деформування, сформувані математичні вирази для розрахунку модуля пружності і в'язкості композиту за відповідними властивостями наповнювачів, змодельованими еліпсоїдними та сферичними частинками.

2. У математичну процедуру оптимізації складу композиту введений новий базовий критерій абразивної стійкості – параметр узгодження пластичних і пружних властивостей – відношення динамічної в'язкості до модуля пружності.

3. Запропонована модель і стратегія пошуку оптимального складу трикомпонентного полімерного композиту.

1. Антифрикционный материал: А. с. 1467893 СССР, МКИ В32В3/12, D04C5/00, F16C33/12/ Г. А. Сиренко, Г. М. Сорокин, А. Ф. Будник, А. М. Сиренко - №4261265; Заяв. 15. 06. 87; Зарегистр. 15. 11. 88 - 5с.
2. Антифрикционный материал: А. с. 1635523 СССР, МКИ C08J 5/16, C08L 27/18, C08K13/00/ Г. А. Сиренко, А. Ф. Будник, Г. М. Сорокин, Л. М. Кириченко, В. И. Яшук. - № 4607772; заяв. 26. 09. 88; зарегистр. 15. 11. 90 - 4с.

3. Ахназарова С.Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.- М.: Высш. Шк., 1978.- 320 с.
4. Болотин В.В.// Механика полимеров, 1975.- № 1.-С.126-133.
5. Будник А. Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена: Дис. ... канд. техн. наук: 05. 16. 06; 05. 02. 04 - К.: Ин-т проблем материаловедения им. И. Н.Францевича НАНУ, 1993.- 132 с.
6. Будник А. Ф., Бондаренко Е. И. Критерий выбора наполненных полимеров для узлов трения с абразивом / Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. « Обеспечение надежности узлов трения машин».- Ворошиловград, 1988.- С. 78
7. Будник А. Ф. Проблемы повышения абразивостойкости полимерных материалов / Тез. докл. науч.-тех. конф. « При-менения композиционных материалов в узлах трения технологического оборудования ».- Хмельницкий, 1986.- С 6 – 7.
8. Будник А. Ф. Пути повышения абразивной стойкости наполненных полимеров / Тез. докл. III Всесоюз. Науч.-Тех. Конф. « Композиционные полимерные материалы – свойства, производство и применения ».- М., 1987.-С.79.
9. Власов В. М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей - М., 1987.- С.5.
10. Волков С. Д., Ставров В. П. Статистическая механика композитных материалов - Минск: Белорус. Госун-т, 1978.-206 с.
11. Дудукаленко В. В., Лысач Н. П. О пластичных свойствах материала, содержащего пластинчатые включения // Изв. АН СССР.-Сер.МТТ - 1980.- № 1.-С.103-109.
12. Дудукаленко В. В., Мешков С. И. О пластичности композиционного материала, содержащего сферические включения// Изв. АН СССР - Сер. МТТ.- 1983.-№ 5.- С. 109-112.
13. Дудукаленко В. В., Минаев В. А.//Изв. АН СССР.- Сер. ПММ.-1970 - Т.34.-Вып. 5.-С.942-944.
14. Дудукаленко В. В. Оптимальное использование собственной прочности волокон в композитах с пластической матрицей.- Сумы: СФ ХПИ, 1990.- С. 1-10.
15. Дудукаленко В. В., Шарандов С. П., Будник А. Ф. Выбор структуры трехфазного карбопластика для износостойких уплотнений // Сб. Науч.

- Труды "Химическое машиностроение : расчет, конструирование, технология." - К., 1992.- С. 94-100.
16. Дулукаленко В. В., Шаповалов С. П. // Применение композиционных материалов на полимерной и металлической матрицах.- Пермь, 1985.- С. 23-24.
 17. Излов Д. Д. Теория идеальной пластичности. М.: Наука.-1966.-С.5.
 18. Качанов Л. М. Основы теории пластичности. М.: Наука.-1969.-С.5
 19. Коттрел А. Прочность материалов // Механические свойства новых материалов.-М.: Мир, 1996 - С. 7-20.
 20. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ - М.: Машиностроение, 1977.-С.5.
 21. Крыжановский В. К. Износостойкие реактопласты.- М.: Химия, 1984.- С.3.
 22. Кузьмин А. А., Тимошук А. С. О выборе критериев оценки герметизирующей способности полимерных материалов - Черкассы, 1981/ Рук. Деп. в НИИТЭХИМ № 465 ХП-Д-81 - С.3.
 23. Левин В. М. // Изв. АН СССР.- Сер.- МТТ.- 1976 - № 6.- С. 137-145.
 24. Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики. К.: Техніка, 1985 - 246 с.
 25. Сиренко Г. А., Будник А. Ф. Стратегия создания абразивостойкого композиционного материала, смоделированного сферическими и эллипсоидными частицами // Сб. науч. Трудов « Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем.- К., 1990.- С.20-26.
 26. Сиренко Г. А., Сорокин Г. М., Будник А. Ф. Абразивное изнашивание наполненных полимеров в уплотнительных узлах нефтегазового и нефтехимического оборудования / Тез. докл. 5 Всесоюз. Науч.- Техн. совещания по уплотнительной технике - Сумы, 1988.- С. 43.
 27. Сиренко Г. А., Сорокин Г. М., Будник А. Ф. Антифрикционные карбопластики для износостойких уплотнений сред с абразивом/ Тез. докл. Всесоюз. Науч.- Техн. конф. «Современные проблемы триботехнологии». - Николаев, 1988. - С.125-127.
 28. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. Дис. ... д-ра. техн. наук: 05.16.06, - К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ, 1997 - 290с.
 29. Сиренко Г. А., Шаповалов С.П., Будник А. Ф. Управление физико-химическими характеристиками композитных материалов с целью повышения износостойкости/ Тез. докл. науч.- техн. конф. «Качество и надежность узлов трения» - Хмельницкий, 1992.- С.88.
 30. Соколкин Д.В., Ташкинов А.А. Механика деформирования и разрушения структурно неоднородных тел. - М., 1984. - 146с.
 31. Фляйшер Г. Управление износом и надежностью - главная задача триботехники// Теория трения, износа и проблемы стандартизации. - Брянск, 1978. - С.171-180.
 32. Шаповалов С.П., Будник А. Ф. Разработка новых структур износостойких композитов, применяемых в узлах трения/ Тез. докл. респуб. науч.- техн. конф. «Материалы и упрочняющие технологии - 92». - Курск, 1992. - С.117
 33. Шаповалов С.П.// Динамика и прочность машин. - Х., 1985. - Вып. 41. - С.34-38.
 34. Шаповалов С.П. Проектирование трехфазных композитов и исследования напряжений в элементах структуры: Дисс. ... канд. ф-м наук: Х., 1987. - 172 с.
 35. Fridrich K. Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts// Friction and wear polymer composites. Amsterdam e. a., 1986. - P.233-287.
 36. Hashin Z. Analysis of composite materials a survey// Trans. ASME: J. Appl. Mech. - 1983. - Vol 50, N3. - P.481-505.
 37. Hashin Z. Strikman S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials// J. Appl. Phys. - 1962. - N33. - P.1514-1517.
 38. Kerner E.H. The electrical conductivity of composite materials// Proc. Phys. Soc. - 1956. - N69B. - P.802-807.
- Sirenko H., Budnik A., Shychuk A. The model of antiabrasive composite material on the basis polymers fill with spherical and ellipsoidal particles. The description of the strategical creation of antiabrasive composite materials on the basis of powders of polytetrafluorethylen, carbon fibers and titanium carbide have been found. The ellipsoidal model partikles of carbon fibers and the spherical model partikles of titanium carbide has been used for the calculations. The new criterion of optimization: parameter of limiting viscous and elastic properties of a composite which were calculated on the basis of initial ingredients were introduced. Fig.9, Tabl.2, Litr.38.

Високомолекулярні сполуки

Руслак Складанюк

КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Вступ

Епоксидні олігомери та продукти, які містять реакційноздатні епоксидні групи, є основою для створення найбільш перспективних і високотехнологічних полімерних матеріалів, в зв'язку з чим закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення. Детальне вивчення механізму модельних реакцій, які лежать в основі формування сітчастих епоксидних полімерів, вказує на складний характер цього процесу. Для реальних систем перебіг процесу формування сітчастого полімеру значною мірою залежить від дифузійних обмежень, пов'язаних з ростом в'язкості системи, внаслідок збільшення ступеня звивання і молекулярної маси. Останнім часом особлива увага дослідників приділяється впливу факторів фізичного структурування на процеси одержання та властивості полімерів на основі епоксиамінних сіток. Утворення лабільної сітки за рахунок міжмолекулярної взаємодії суттєво впливає на реологічні і кінетичні закономірності формування сітчастої структури та властивості одержаних матеріалів. Роль фізичного структурування особливо помітна при формуванні наповнених епоксидних полімерів, де частинки наповнювача можуть виступати додатковими вузлами просторової сітки, а при достатній концентрації утворювати суцільну просторову сітку коагуляційної природи, наявність якої буде визначати загальний рівень структурованості системи та в значній мірі впливати на перебіг реакції.

Тому вивчення впливу наповнювачів на реологічні та кінетичні закономірності формування епоксидних полімерів представляє собою актуальне завдання. Одержані при цьому результати можуть бути використані для розробки наукових підходів до прогнозованого регулювання складу олігомерної композиції, вибору оптимальних температурно-часових параметрів технологічного процесу з метою одержання матеріалів з необхідними комплексом експлуатаційних характеристик.

Мета роботи полягає у виявленні закономірностей впливу наповнювачів з вираженою структуруюючою здатністю (аеросилів з різною природою поверхні) на кінетику вичерпання функціональних груп в реакції епоксидного олігомеру з діаміном та впливу фізичного структурування на динаміку формування сітчастої структури епоксидного полімеру, а також у створенні кінетичної моделі реакції епоксид-амін для наповнених олігомерних систем.

Завдання роботи полягало в тому, щоб дослідити вплив природи поверхні та концентрації аеросильного наповнювача на кінетику реакції епоксид-амін та на процес твердіння системи при взаємодії епоксидного олігомеру з ароматичним діаміном; дослідити реологічні властивості наповнених аеросилом олігомерних композицій та оцінити вплив фізичного структурування композиції на закономірності процесу гелеутворення, провести аналіз одержаних кінетичних даних в рамках механізму реакції епоксид-амін, враховуючи дифузійні обмеження, зумовлені процесами хімічного та фізичного структурування, дослідити термомеханічні властивості та термічну стабільність епокси-амінних сіток, сформованих у присутності аеросилу залежно від природи його поверхні та концентрації.

Експериментальна частина

Для досліджень вибрано епокси-амінні композиції на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 і м-фенілендіаміну (МФДА) при їх стехіометричному співвідношенні. Наповнювачем служив аеросил з різною природою поверхні - немодифікований (гідрофільний) А-175 та модифікований (гідрофобний) МАС-200м.

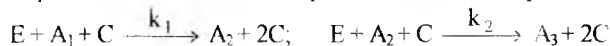
З метою контролю за швидкістю та глибиною перебігу реакції ЕД-20 з МФДА використано диференціальний термічний аналіз (Derivatograph Q-1500D) та ІЧ-спектроскопію (Specord M-80). Реологічні методи (Rheotest-2.1) використано для оцінки характеру фізичного структурування в системах епоксидна смола - наповнювач та для вивчення кінетики структурування епокси-амінних композицій.

Для оцінки структури епокси-амінних полімерних сіток, сформованих в присутності аеросилу, використано термомеханічний аналіз (ТМА). Дослідження проводились на модифікованому приладі «Heckert» для визначення теплостійкості полімерних матеріалів в режимі одноосного стиснення. Термічну стабільність наповнених епокси-амінних полімерів вивчали методами ІЧ-спектроскопії та диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ) (Derivatograph Q-1500D).

Результати дослідження

Кінетична модель реакції епоксид-амін в умовах формування сітчастого полімеру

Оскільки взаємодія епоксидних сполук з ароматичними амінами досить точно описується сукупністю автокаталітичних реакцій епоксид (Е) - первинний амін (А₁) - гідроксил (С) та епоксид - вторинний амін (А₂) - гідроксил:



Кінетику цього процесу можна описати системою диференціальних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} d\alpha/dt &= k_c[(W_1 - \alpha_1) + p(\alpha_1 - \alpha_2)](1 - \alpha)(W_2 + \alpha)E_0^2; \\ d\alpha_1/dt &= k_c(W_1 - \alpha_1)(1 - \alpha)(W_2 + \alpha)E_0^2; \\ d\alpha_2/dt &= k_c p(\alpha_1 - \alpha_2)(1 - \alpha)(W_2 + \alpha)E_0^2, \end{aligned} \right\} (1)$$

де k_c - кінетична константа процесу;

α - сумарний ступінь конверсії епоксидних груп в ході процесу; α₁ і α₂ - ступінь перетворення епоксиду при взаємодії з первинним і вторинним аміном відповідно;

p=k₂/k₁=0.72 - співвідношення відповідних кінетичних констант;

W₁=A_{1,0}/E₀, W₂=C₀/E₀ - співвідношення початкових концентрацій амінічних і епоксидних, гідроксильних та епоксидних груп відповідно.

Наведена система диференціальних рівнянь (1) не враховує того факту, що при взаємодії діепоксидів з діамінами відбувається перехід системи з в'язкотекучого стану в твердоподібний. Це зумовлює появу дифузійних обмежень внаслідок підвищення в'язкості системи та пониження рухливості реакційноздатних груп в ході реакції, що проявляється в зменшенні ефективної константи швидкості реакції.

Для опису кінетики взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з МФДА з урахуванням в'язкісного фактору виходили з поняття «ефекту клітки». Ефективна константа швидкості реакції епоксид-амін (k_{ef}) та в'язкість системи (η) в даному випадку зв'язані наступним співвідношенням:

$$1/k_{ef} = 1/k_c + 1/k_d = 1/k_c + \eta/B \quad (2)$$

де B = k₁η = const;

k_d - дифузійна константа швидкості процесу.

Оскільки, при використанні виразу (2) з'являється нова змінна η, то в систему (1) слід включити вираз для часової залежності в'язкості у вигляді рівняння:

$$d\eta/dt = k_\eta \eta_0 \exp(k_\eta t) \quad (3)$$

де k_η - реокінетична стала; η₀ - постійна, яка дорівнює вихідному рівню в'язкості композиції.

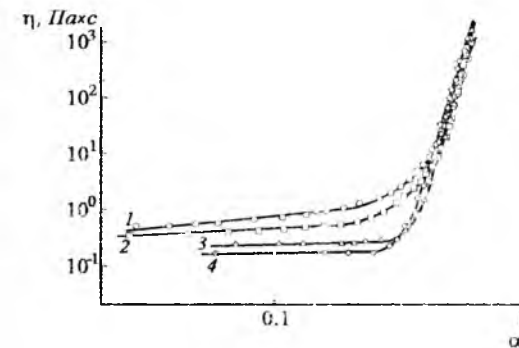


Рис. 1. Логарифмічна залежність в'язкості системи ЕД-20-МФДА від ступеня конверсії епоксидних груп при 323 (1), 333 (2), 343 (3) і 353 (4) К

При виборі вигляду залежності (3) виходили з сдержаних реокінетичних даних, які показують, що зміна в'язкості системи в процесі взаємодії ЕД-20 з МФДА описується за допомогою простого експоненціального рівняння

Для перевірки запропонованої моделі проведено комплексне вивчення процесу взаємодії ЕД-20 з МФДА за

допомогою методів ДТА, ротаційної віскозиметрії та ІЧ-спектроскопії. Порівняння результатів ротаційної віскозиметрії та даних ІЧ-спектроскопії вказують на взаємозв'язок характеру зміни в'язкості системи η зі ступенем конверсії епоксидних груп α (рис.1). Існує область ступенів перетворення α ≤ 0,3, при якій в'язкість системи відносно слабо залежить від ступеня конверсії епоксидних груп.

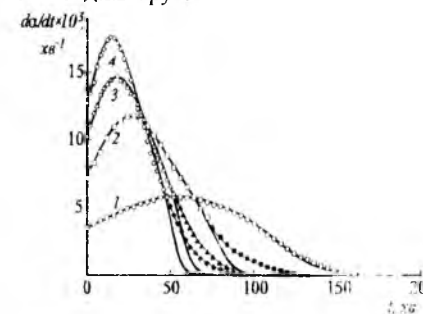


Рис. 2. Експериментальні (точки) і сподівані (суцільна лінія) часові залежності швидкості взаємодії ЕД-20 з МФДА при 333 (1), 348 (2), 348 (3) та 353 К (4)

Вичерпання епоксидних груп на даній стадії процесу відбувається переважно по реакції епоксид - первинний амін, реакція протікає в кінетичній області і супроводжується в основному утворенням лінійного полімеру. Подальше зростання ефективної в'язкості вказує на перехід системи в область формування сітчастого полімеру. В цих умовах вже незначне підвищення ступеня конверсії епоксидних груп веде до різкого підвищення в'язкості системи. На рис.2 приведені залежності швидкості вичерпання епоксидних

груп $d\alpha/dt - t$, одержані методом ДТА за швидкістю теплового розкладу (точки), і залежності $d\alpha/dt - t$, розраховані із системи диференціальних рівнянь (1) (суцільні лінії). Розрахунок був проведений з використанням методу Рунге-Куты четвертого порядку. Кінетичні параметри k_c і V одержані шляхом підбору (табл.1). Із температурної залежності константи k_c розраховано значення ефективного енергії активації хімічної реакції, яка складає 54 кДж/моль епоксидних груп і добре узгоджується з літературними даними.

Таблиця 1

Значення кінетичних параметрів k_c і V при різних температурах

T, K	333	343	348	353
$k_c \times 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$	1,62	3,23	4,02	4,82
$V \times 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$	2,04	13,22	29,67	67,02

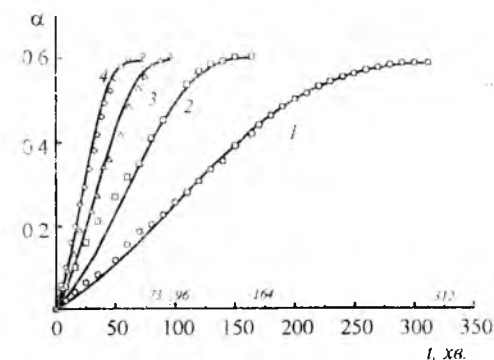


Рис 3. Залежності сумарного ступеня перетворення епоксидних груп α при взаємодії ЕД-20 з МФДА за рівняннями (1) (суцільна лінія) та значення α за даними ІЧ-спектроскопії точки при температурі 323 (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4) К

достатньою надійністю описує автокаталітичний процес вичерпання епоксидних груп в реакціях з первинним та вторинним аміном до значень конверсії епоксидних груп $\alpha \approx 0,6$, що відповідає гел-точці і втраті системою гел-ності (час досягнення гел-точки на рис. 3 показаний крижованою лінією). Відхилення розрахункових

значень від експериментальних для всього масиву даних не перевищує 3%. Суттєве відхилення розрахункових значень $d\alpha/dt - t$ від знайдених експериментально спостерігається лише в стані гелю ($\alpha > 0,6$), де визначальними стають релаксаційні процеси. В цій ділянці процес вичерпання епоксидних груп описується експоненціальним рівнянням Авраамі-Ерофєєва для твердофазних реакцій (виділені ділянки на кінетичних кривих, рис 2).

Описана модель взаємодії ЕД-20 з МФДА, передбачає взаємозв'язок кінетичних параметрів процесу з в'язкістю системи - показником, який з одного боку відображає структурно-кінетичні особливості формування сітчастої структури полімеру, а з іншого - характеризує рівень дифузійних обмежень при протіканні реакції. У випадку наповнених систем в'язкість є інтегральною структурною характеристикою системи, яка враховує як ступінь зшивки за рахунок утворення ковалентних хімічних зв'язків, так і рівень фізичного структурування системи, зумовлений формуванням просторової фізичної сітки коагуляційної природи, вузлами якої виступають частинки наповнювача.

На рис. 4 приведені реокінетичні криві зміни в'язкості системи в процесі взаємодії ЕД-20 з МФДА, що одержані методом ротажної вискозиметрії при швидкості деформації 90 с^{-1} та температурі 333 К. Часова залежність в'язкості системи при взаємодії ЕД-20 з МФДА (рис.4 (а,б); крива 1) відображає посталійний механізм процесу формування тривимірної епокси-аміної сітки, який включає: стадію переважного формування лінійного полімеру, стадію утворення просторово зшитих агрегатів (мікрогелю)

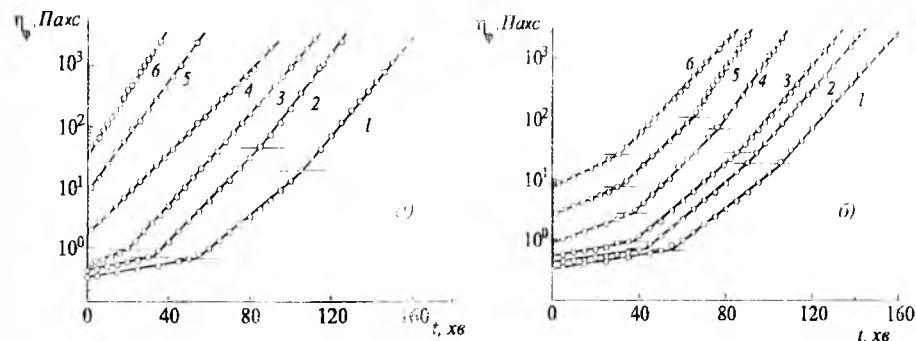


Рис 4. Часові залежності в'язкості систем ЕД-20-МФДА, наповнених А-175 (а) та МАС-20 (б) в процесі тверднення при 333 К при вмісті наповнювача: 1 - 0; 2 - 2,5; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 12,5 та 6 - 15%

та стадію формування суцільної тривимірної структури. Кожній із зазначених стадій на кривих залежностей в'язкість - час в напівлогарифмічних координатах відповідає прямолінійна ділянка. Вплив аеросилу на взаємодію ЕД-20 з МФДА проявляється в зростанні реокінетичної константи початкової стадії процесу (кутовий коефіцієнт напівлогарифмічної залежності в'язкість - час $(\ln \eta_p - t)$) та поступовому згладжуванню стадійності процесу по мірі збільшення концентрації дисперсної фази. Збільшення концентрації А-175 та МАС-200м призводить до відмінності кінетичних параметрів окремих стадій процесу формування полімеру, а введення значних кількостей цих наповнювачів ($\varphi \geq 10\%$) може вже на початкових стадіях надати процесу тверднення характер, подібний заключним стадіям для ненаповнених або малонаповнених систем (рис. 4а, криві 5-6; рис. 4б крива 6). Значення реокінетичної константи початкової стадії процесу при цьому будуть співмірними зі значеннями констант для заключних стадій тверднення низьконаповнених композицій.

Для початкових стадій процесу, в яких основний вклад в загальний рівень в'язкості вносить фізичне структурування, встановлено взаємозв'язок між величиною реокінетичної константи та рівнем в'язкості вихідної композиції у вигляді наступного рівняння:

$$\ln(k_{\eta}) = \ln(k_{\eta,0}) + C\varphi_{V, \max} (1 - \eta_0/\eta_{p,0}),$$

де k_{η} - реокінетична константа швидкості затвердіння наповненої композиції;

$k_{\eta,0}$ - реокінетична константа отверднення ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА;

C - стала;

$\varphi_{V, \max}$ - гранична об'ємна частка наповнювача в композиції, при якій система деформується без порушення суцільності тіла та ефектів зриву стаціонарності течії при заданій швидкості деформації 90с^{-1} ;

η_0 - вихідна в'язкість ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА;

$\eta_{p,0}$ - вихідна в'язкість композиції ЕД-20-МФДА при ступені наповнення аеросилом, рівному φ .

Додаткове структурування полімерної системи за рахунок зшивок фізичної природи сприяє більш ранньому переходу системи із в'язкопругого у в'язкопружний стан – стан гелю. Аналіз одержаних результатів показує, що час досягнення гелю-точки t^* суттєво залежить від ступеня наповнення та природи поверхні наповнювача (табл. 2). При цьому існує чітко виражений, обернено пропорційна залежність між часом гелеутворення t^* та вихідним рівнем в'язкості наповненої об'ємної композиції $\eta_{p,0}$.

Встановлено зменшення критичної конверсії епоксидних груп в точці гелю (α^*) по мірі посилення фізичного структурування системи, зумовленого збільшенням концентрації наповнювача (табл.2). Критичне значення в'язкості системи η^* у гелю-точці практично не залежить від природи наповнювача, його вмісту в композиції і дорівнює $(5,38 \pm 0,95) \times 10^3$ Па·с. Для ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА ця величина дещо нижча - $(4,26 \pm 0,16) \times 10^3$ Па·с. У випадку ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА положенню гелю-точки відповідає $\alpha^* = 0,61$, що добре узгоджується зі значенням $\alpha^* = 0,58$, одержаним із статистичної теорії гелеутворення. Присутність в системі аеросилів з високорозвинutoю поверхнею, завдяки формуванню їх частинками фізичної структурної сітки, яка виступає в ролі матриці для утворення гелю, сприяє гелеутворенню на більш ранніх стадіях та зміщенню цього процесу в ділянку менших ступенів конверсії епоксидних груп (табл 2).

Таблиця 2

Параметри гелю-точки (333 К) для композицій ЕД-20-МФДА наповнених А-175 і МАС-200м

φ, %мас.	t*, хв		α*	
	А-175	МАС-200м	А-175	МАС-200м
0	164	164	0.61	0.61
2.5	134	147	0.59	0.59
5.0	121	140	0.58	0.61
10	100	114	0.55	0.58
12.5	60	100	—	—
15	46	93	0.43	0.57

Цей ефект особливо помітний для композицій, наповнених А-175, вихідний рівень структурування яких при однаковому об'ємному наповненні суттєво вищий. Частинки наповнювача в даному випадку можна розглядати, як такі, що активно приймають участь в процесі формування просторово зшитого полімеру, утворюючи додаткові ефективні вузли зшивок фізичної природи. У випадку МАС-200м спостерігається лише незначна тенденція до пониження величини α^* .

Кінетичні та структурно-топологічні особливості реакції епоксид-амін при формуванні наповненого полімеру

Введення аеросильного наповнювача в олігомерну композицію ЕД-20-МФДА у вигляді окремої фази надає системі принципово нових ознак - система стає гетерогенною, що зумовлює появу цілої низки факторів, які впливають на кінетичні закономірності протікання реакції епоксид-амін.

Методом ДТА встановлено, що при введенні аеросилів А-175 та МАС-200м швидкість процесу тепловиділення, зумовленого екзотермічним ефектом реакції епоксид-амін, на початкових стадіях закономірно зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази в системі, і навпаки - знижується на заключних стадіях (рис. 5). При цьому на відміну від МАС-200м, у випадку А-175 при $\varphi=10\%$ сумарний процес (рис. 5а, криві 5,6), може бути розділений на два процеси, яким відповідають максимуми при 348-350 та 373-375 К.

Встановлено, що у випадку композицій з А-175 гранична величина тепловиділення $Q_{\text{ср}}$, в перерахунку на 1 моль епоксидних груп у вихідній композиції, лінійно зменшується зі збільшенням вмісту цього наповнювача в системі від 118 для ненаповненої композиції ($Q_{\text{ср}}$) до 83 кДж/моль для композиції з

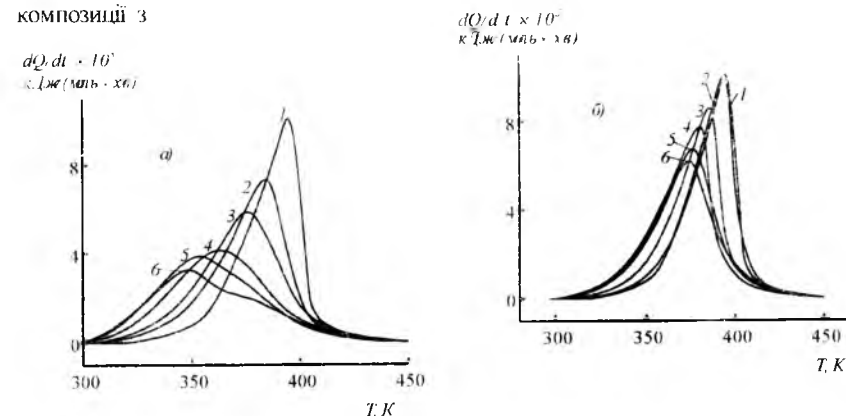


Рис. 5. Диференціальні криві процесу тепловиділення при взаємодії ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилів А-175 (а) та МАС-200м (б) (%): 1-0; 2- 2.5; 3-5; 4-10; 5- 15; 6-20 вмістом А-175 20%

Оскільки при взаємодії епоксидів з ароматичними амінами основний вклад у величину тепловиділення вносить тепловий ефект розкриття

епоксидного циклу, пониження $Q_{\text{ср}}$ для наповнених А-175 композицій зумовлене неповною конверсією епоксидних груп. У випадку систем з МАС-200м величина $Q_{\text{ср}}$ практично не залежить від вмісту цього наповнювача і коливається в межах 116-118 кДж/моль епоксидних груп. Причиною пониження граничного ступеня конверсії епоксидних груп для систем ЕД-20-МФДА, наповнених А-175, є блокування цим наповнювачем амінічних груп отвердника. Ефект неповної конверсії при цьому поступово придушується при введенні надлишкових кількостей аміну і повністю зникає при 175-кратному його надлишку.

При аналізі одержаних результатів вплив наповнювача на реакцію ЕД-20 з МФДА розглядається як такий, що має адсорбційну природу і пов'язаний з формуванням на межі розділу наповнювач - олігомерна фаза приповерхневого шару з відмінними властивостями та реакційною здатністю функціональних груп. При цьому, в залежності від природи поверхні наповнювача, зростання швидкості реакції ЕД-20 з МФДА у приповерхневому шарі може відбуватись як за рахунок чисто адсорбційних ефектів (МАС-200м), пов'язаних з упорядкуванням, орієнтацією фізично адсорбованих молекул олігомеру ЕД-20 та підвищенням концентрації реагуючих груп, так і внаслідок каталітичної дії поверхневих груп (ОН-груп у випадку А-175). Такий механізм впливу аеросилу підтверджують результати вивчення кінетики вичерпання епоксидних груп методом ДТА в ізотермічному режимі при 333 К (рис. 6 а,б). Так, по мірі збільшення концентрації А-175

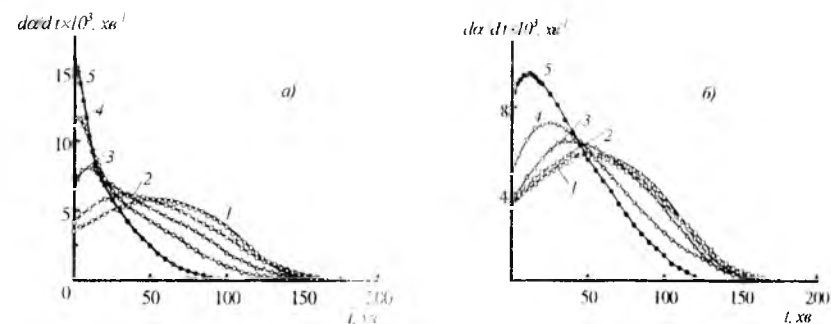


Рис. 6. Часові залежності швидкості вичерпання епоксидних груп (333 К) при взаємодії ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилів А-175 (а) та МАС-200м (б) 1-0; 2- 2.5; 3-5; 4- 10; 5- 15

та МАС-20м в системі ЕД-20-МФДА зростає початкова та максимально можлива швидкість реакції. Водночас, на відміну від МАС-200м, при введенні в систе

му значних кількостей А-175 ($\varphi=15\%$), завдяки вираженому каталітичному впливові поверхневих ОН-груп та їх високій концентрації, можна спостерігати повне придушення автокаталітичного характеру реакції ЕД-20 з МФДА (рис. 6, крива 5). Виразений прискорюючий вплив А-175 та МАС-200м на кінетику вичерпання епоксидних груп обмежується ділянкою ступенів перетворення $\alpha < 0,3$ (стадія формування лінійного полімеру), а при $\alpha > 0,3$ - нівелюється стеричними утрудненнями, які виникають при формуванні полімерної сітки та долашковими обмеженнями, зумовленими наповнювачем.

Запропоновано кінетичне рівняння, яке описує взаємодію ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилу. В рамках даного кінетичного рівняння загальна швидкість вичерпання епоксидних груп $(d\alpha/dt)$ при формуванні наповненого епокси-амінного полімеру є сумою відповідних швидкостей процесу в приповерхневому шарі $(d\alpha/dt)_I$ та об'ємі олігомерної системи $(d\alpha/dt)_{II}$:

$$d\alpha/dt = (d\alpha/dt)_I + (d\alpha/dt)_{II} = k_{c,I} y [(W_1 - \alpha_1) + r_I (\alpha_1 - \alpha_2)] (1 - \alpha) (W_2 + \alpha) E_0^2 + k_{c,II} (1 - y) [(W_1 - \alpha_1) + r_{II} (\alpha_1 - \alpha_2)] (1 - \alpha) (W_2 + \alpha) E_0^2 = k_{c,2} [(W_1 - \alpha_1) + r_2 (\alpha_1 - \alpha_2)] (1 - \alpha) (W_2 + \alpha) E_0^2, \quad (4)$$

де $k_{c,2} = k_{c,I} y + k_{c,II} (1 - y) = (k_{c,I} - k_{c,II}) y + k_{c,II}$ - сумарна константа швидкості процесу;

$r_2 = [(r_I k_{c,I} - r_{II} k_{c,II}) y + r_{II} k_{c,II}] / k_{c,2}$ - сумарне співвідношення швидкостей реакцій епоксид - вторинний амін та епоксид первинний амін;

$k_{c,I}, k_{c,II}$ - кінетичні константи реакції епоксид-амін в приповерхневому шарі та об'ємі олігомерної системи відповідно;

r_I, r_{II} - співвідношення кінетичних констант реакцій епоксид - вторинний амін, епоксид - первинний амін для приповерхневої зони та об'єму системи відповідно;

y - частка олігомерної композиції, що знаходиться в приповерхневому шарі.

Для систем з А-175 в рівнянні (4) враховано концентрацію поверхневих ОН-груп, значення якої включено у величину W_2 . При цьому, якщо у випадку ненаповненої композиції у рівнянні (1) параметр W_1 дорівнює 0,5 і відповідає заданому стехіометричному співвідношенню аміних та епоксидних груп, то у випадку наповнених систем в рівнянні (4) $W_1 = 0,5 \alpha_\infty$ ($\alpha_\infty = Q_{\text{аер}} / Q_{\text{ам}}$) - граничний ступінь конверсії епоксидних груп) і характеризує частку активних аміних груп, що припадає на 1 моль епоксидних груп в системі. У випадку МАС-200м розраховане значення α_∞ практично не відрізняється від одиниці ($\alpha_\infty = 0,98-1$).

Встановлено, що реакція ЕД-20 з МФДА в ділянці ступенів конверсії $\alpha < 0,3$ є кінетично-контрольованим процесом, незалежно від вмісту аеросилу і вихідного рівня в'язкості системи. При цьому в даній ділянці в'язкість наповне-

ної композиції в ході реакції змінюється незначним чином і рівень в'язкості є не набагато вищим від вихідного - подібно до ненаповненої системи (рис. 1). Для наповнених систем це є можливим при локалізації реакції в певних ізольованих мікрообластях реакційного середовища - «клптках», чому сприяє посилення фізичного структурування системи при введенні аеросилу.

Кінетичні константи $k_{c,2}$ та r_2 з рівняння (4) для області $\alpha < 0,3$ розраховано методом найменших квадратів (табл.3), враховуючи $\alpha_1 \approx \alpha$, $\alpha_2 \approx 0$, що впливає із розрахованих часових залежностей α_1 та α_2 в рамках моделі процесу взаємодії ЕД-20 з МФДА, наведеної вище.

Таблиця 3
Кінетичні параметри реакції епоксид-амін в наповнених аеросилом системах ЕД-20-МФДА при 333 К

φ, % мас.	Область $\alpha < 0,3$		Область $\alpha > 0,3$	
	$k_{c,2} \cdot 10^3$, л ² · моль ⁻² · хв ⁻¹	r_2	τ	B_0 , л ² · моль ⁻² · хв ⁻¹
Ненаповнена композиція				
0	1,23 (1,62)*	0,77 (0,72)**	1,00	0,52 (0,40)*
Наповнювач А-175				
2,5	2,16	0,53	0,46	3,48
5	3,46	0,38	0,47	4,14
10	5,41	0,17	0,50	5,22
15	7,47	0,03	1,00	1,61
Наповнювач МАС-200м				
2,5	1,92	0,67	1,00	2,46
5	2,04	0,59	1,00	4,03
10	2,65	0,33	1,00	6,05
15	3,70	0,22	1,00	3,97

* Значення одержані з системи рівнянь (1); ** Літературні дані

З одержаних даних (табл.3) слідує, що збільшення концентрації наповнювача в композиції зумовлює підвищення константи швидкості $k_{c,2}$, яка характеризує реакцію епоксид-вторинний амін - з одного боку, а з другого - викликає пониження параметра r_2 , який характеризує співвідношення швидкостей реакції епоксид-вторинний амін та епоксид-первинний амін. Пониження r_2 для композицій, наповнених аеросилом, по мірі збільшення його концентрації вказує на

гальмування реакції епоксид-вторинний амін (утворення просторово зв'язаного полімеру) в приповерхневому шарі, де адсорбційна взаємодія зв'язуючого з поверхнею створює додаткові стеричні утруднення при протіканні реакції. Особливо вираженою ця тенденція є у випадку композицій, наповнювача А-175. Сумарна константа швидкості реакції епоксид - вторинний амін ($k_{сз}$ рз) композиції ЕД-20-МФДА при концентрації А-175 $\varphi=15\%$ є суттєво нижчою відповідного значення для ненаповненої композиції: $0,0224 \cdot 10^{-3}$ та $1,24 \cdot 10^{-3}$ л²·моль⁻²·хв⁻¹ відповідно. Сповільнення реакції епоксид - вторинний амін призводить до того, що в приповерхневому шарі реакція ЕД-20 з МФДА припиняється задовго до повного вичерпання функціональних груп, чим можна пояснити сумарне пониження граничного ступеня конверсії епоксидних груп в системі α_c . У випадку МАС-200м відмінність у швидкостях протікання реакції епоксид-амін в приповерхневому шарі та об'ємі композиції виражена набагато слабше.

Область $\alpha > 0,3$ відповідає дифузійно-контрольованому протіканню взаємодії ЕД-20 з МФДА, що проявляється в зменшенні ефективної константи швидкості реакції із зростанням в'язкості реакційної системи. В даній ділянці, для аеросилнаповнених композицій аналіз даних з кінетики реакції між ЕД-20 і МФДА, як і у випадку ненаповненої системи, проводиться в рамках моделі «клітки», в основу якої покладено принцип додавання кінетичних еперів. Нами запропоновано наступний вираз, який ілюструє ефект «клітки» на стадії дифузійно-контрольованого протікання реакції епоксид-амін в наповнених аеросилом системах:

$$1/k_{сз} = 1/k_{сз,0} + 1/V_0(\eta_{\varphi}/\eta_{\varphi,0})^{\gamma}, \quad (5)$$

де γ - показник степеня, величина якого залежить від природи поверхні наповнювача та його концентрації; $\eta_{\varphi,0}$, η_{φ} - вихідна в'язкість та в'язкість наповненої композиції в момент часу t . У випадку ненаповненої композиції та систем з МАС-200м $\gamma=1$, для систем з А-175 $\gamma \leq 1$ і лежить в інтервалі 0,46-1,00 (табл.3). Внаслідок значного гальмування реакції епоксид - вторинний амін в приповерхневому шарі, в області $\alpha > 0,3$ процес протікає переважно в об'ємі композиції, а $k_{сз} = k_c = 1,62 \cdot 10^3$ л²·моль⁻²·хв⁻¹, і $\rho_c = 0,77$.

Згідно рівняння (5), параметр V_0 за фізичним змістом відповідає дифузійній константі реакції епоксид-амін на стадії кінетично-контрольованого протікання процесу, де виконуються умови: $\eta_{\varphi}/\eta_{\varphi,0} \approx 1$, $V_0 \gg k_{сз}$. V_0 є структурною складовою параметру V рівняння (2), яка не залежить від вихідного рівня в'язкості наповненої композиції: $V = V_0(\eta_{\varphi,0})^{\gamma}$. При збільшенні концентрації аеросильного наповнювача величина V_0 змінюється немонотонно

(табл. 3), що відображає складні зміни в структурі олігомерної системи, які зумовлені вираженою здатністю аеросилів А-175 та МАС-200м до фізичного структурування.

Реологічними вимірюваннями, зокрема, встановлено, що в ділянці ступенів наповнення $< 10\%$ мас. олігомерна система є вільнодисперсною, а при $\varphi \approx 10\%$ концентрація частинок наповнювача є достатньою для утворення лабільної фізичної сітки коагуляційної природи, яка ущільнюється та зміцнюється в міру збільшення концентрації аеросилу в системі. Утворення фізичної сітки та її ущільнення в значній мірі понижує дифузійну здатність реакційоздатних груп та їх транспорт в зону реакції, що веде до зменшення параметру V_0 при $\varphi > 10\%$ мас.

Властивості та структура епоксид-амінних сіток, сформованих в присутності аеросилу

Методами ТМА, ІЧ-спектроскопії та ДПТ досліджено термомеханічні властивості та термічну стабільність полімерних матриць на основі епоксидамінних сіток, сформованих при взаємодії ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилів А-175 та МАС-200м. Введення аеросилів А-175 та МАС-200м приводить до збільшення жорсткості полімерної матриці, що відображається в закономірному збільшенні модуля високоеластичності ($G_{\infty}^{\#}$) та зменшенні молекулярної маси міжвузлового сегменту епоксидамінної сітки ($M_c^{\#}$) (табл.4). Розраховане за даними ТМА значення $M_c^{\#}$ для ненапов-

Таблиця 4

Термомеханічні параметри та термічна стійкість епоксидного полімеру ЕД-20-МФДА, сформованого в присутності аеросилів А-175 та МАС-200м

φ, % мас.	$G_{\infty}^{\#} \cdot 10^{-7}$, Па	$M_c^{\#}$, г/моль	$T_g \pm 1$, К	$T_{res} \pm 2$, К
1	2	3	4	5
Ненаповнена композиція				
0	2,66	451	395	549
Наповнювач А-175				
2,5	3,10	403	403	555
5	3,11	410	404	556
10	4,10	317	401	562
15	4,58	290	399	556
20	5,45	251	390	554

1	2	3	4	5
Наповнювач МАС-200м				
2,5	2,92	421	399	549
5	3,25	386	401	550
10	3,81	338	400	560
15	4,60	289	402	565
20	6,24	220	403	574

неного полімеру при цьому задовільно узгоджується з відповідним значенням для ідеальної епоксидної сітки (290 г/моль), розрахованим, виходячи із молекулярних мас її фрагментів - ЕД-20 та МФДА.

Показано, що введення аеросилів А-175 та МАС-200м в цілому приводить до підвищення температури склування епоксидного полімеру, за винятком композиції з вмістом А-175 20% мас (табл.4). Для високонаповнених А-175 композицій (>10%) спостерігається тенденція до зниження T_g з підвищенням вмісту наповнювача.

На основі даних ІЧ-спектроскопії показано, що найбільш лабільними ділянками сформованої сітки епоксидного полімеру є зв'язки $C_{\beta}-C_{\alpha}N$, $C-O$, $C-N$, $C_{\beta}-C_{\alpha}O$ - фрагменти оксипропіленової ланки, яка утворюється в результаті розкриття епоксидного циклу при його взаємодії з амінами групи отвердника. Вплив аеросильних наповнювачів, особливо МАС-200м, носить стабілізуючий характер, на що вказують вищі, порівняно з ненаповненою системою, значення приведеної температури термічної деструкції (T_{res}):

$$T_{res} = (1 - \alpha_{fin})(T_{fin} - T_{st}) + T_{st}$$

де T_{st} , T_{fin} - температура початку і кінця процесу деструкції;

α_{fin} - втрата маси полімеру при T_{fin} .

Даний ефект досягається за рахунок ущільнення матриці і зниження молекулярної рухливості міжвузлових ділянок епоксидної сітки, що зумовлює зниження реакційної здатності полімерних ланцюгів в процесі термічної деструкції

Висновки

1. Методами диференціального термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та ротажіонної віскозиметрії проведено комплексне дослідження процесу формування сітчастого епоксид-амінного полімеру, на основі якого встановлено взаємозв'язок між кінетикою вичерпання функціональних груп та динамікою структури (затвердіння) олігомерної системи. Досліджено вплив природи та

концентрації високодисперсних наповнювачів з вираженою структуруючою здатністю - аеросилів А-175 та МАС-200м - на процес твердіння епоксид-амінної композиції.

2. Проведено аналіз експериментальних даних по кінетиці взаємодії епоксидного олігомеру ЕД-20 з м-фенілендіаміном в рамках схеми послідовних автокаталітичних реакцій епоксид - первинний амін - гідроксил, епоксид - вторинний амін - гідроксил. Показано, що взаємодія ЕД-20 з м-фенілендіаміном в області ступенів перетворення $\alpha < 0,3$, є хімічно-контрольованим процесом. При $\alpha > 0,3$ високий рівень структурної в'язкості реакційного середовища зумовлює появу дифузійних обмежень. Запропоновано кінетичну модель, яка описує автокаталітичний характер вичерпання епоксидних груп до значень ступеня конверсії $\alpha \sim 0,6$, що відповідає формуванню просторово збитої полімерної матриці і втраті системою текучості.

3. Встановлено, що введення високодисперсних аеросилів, незалежно від природи поверхні, спричиняє прискорюючий вплив на процес твердіння олігомерної системи. Запропоновано вираз, який відображає взаємозв'язок між реокінетичною константою процесу твердіння та вихідною в'язкістю олігомерної композиції. Показано, що структурування вихідної олігомерної композиції наповнювачем за рахунок утворення додаткових зв'язок фізичної природи приводить до зменшення часу гелеутворення, величина якого обернено пропорційна вихідному рівню в'язкості. Встановлено, що досягнення гелі-точки для наповнених систем спостерігається при ступенях конверсії епоксидних груп, менших за відповідне значення для ненаповненого полімеру.

4. Досліджено кінетичні особливості реакції епоксид-амін в олігомерних системах ЕД-20-МФДА, наповнених аеросилом. Показано, що введення наповнювача зумовлює ефект прискорення процесу вичерпання епоксидних груп на початкових стадіях формування полімеру. Встановлено, що виражений вплив природи поверхні аеросилу на реакцію епоксидного олігомеру ЕД-20 з м-фенілендіаміном проявляється на глибоких стадіях, і у випадку А-175 веде до значного сповільнення реакції та зниження граничного ступеня конверсії епоксидних та аміних груп.

5. Запропоновано кінетичну модель процесу формування епоксид-амінного полімеру наповненого аеросилами А-175 та МАС-200м. Одержана модель враховує кінетичні особливості протікання реакції епоксид-амін в об'ємі олігомерної композиції та приповерхневому шарі, а також в'язкісні характеристики реакційної системи. Розраховано кінетичні параметри дифузійно-контрольованого процесу взаємодії ЕД-20 з м-фенілендіаміном. Встановлено немонотонний характер залежності показника, який відображає вклад

дифузійних обмежень у величину ефективної константи швидкості процесу, від концентрації наповнювача в системі.

6. Методом термомеханічного аналізу встановлено, що введення аеросилів А-175 та МАС-200м приводить до збільшення жорсткості полімерної матриці. При цьому спостерігається збільшення модуля високоеластичності та зменшення молекулярної маси міжвузлового сегменту епокси-амінної сітки, що вказує на збільшення сумарної концентрації ефективних вузлів зшивки просторової сітки полімеру за рахунок додаткових зшивок фізичної природи. Показано, що введення А-175 та МАС-200м в цілому приводить до підвищення температури склування епокси-амінного полімеру, за винятком високонаповнених А-175 композицій.

7. Методом диференціальної термогравиметрії та ІЧ-спектроскопії досліджено термічну стійкість наповненого аеросилом епокси-амінного полімеру. Встановлено, що найбільш лабільними ділянками сформованої сітки епокси-амінного полімеру є зв'язки $C_{\beta}-C_{\alpha}N$, $C-O$, $C-N$, $C_{\beta}-C_{\alpha}O$, тобто фрагменти оксипропіленової ланки, яка утворюється в результаті розкриття епоксидного циклу при його взаємодії з амініними групами отвердника. Введення аеросилів А-175 та МАС-200м в цілому приводить до підвищення термічної стійкості наповнених композитів, причому існує кореляція між термічною стійкістю та структурою полімерної матриці.

1. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. Реология и кинетика реакций эпоксид-амин при формировании эпоксидного полимера// Высокомолекул. соед.-1998.-сер. А, Т 40, №7 -С.1104-1109.
2. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. Механизм и кинетические особенности начальных стадий низкотемпературной деструкции эпоксид-аминного полимера// Укр. хим. журн.- 1998.- Т 64, №9.- С.62.
3. Загордонский В.П., Складанюк Р.В., Солтыс М.Н. Кинетика реакций эпоксид-амин в условиях формирования эпоксидного полимера// Доповіді НАН України.- 1999.-№1 -С.153.
4. Загордонський В., Складанюк Р. Термомеханічні властивості та структура епокси-амінних сіток, сформованих в присутності аеросилу// Вісник Львів ун-ту.-2000. Сер. хім. - Вип. 39.- С.303.
5. Складанюк Р.В., Загордонський В.П. Вплив розвинутої поверхні наповнювача на кінетику процесу формування епокси-амінного полімеру// Фізика конденсованих високомолекулярних систем.- Рівне.-1997.- Вип 3 - С.219.
6. Загордонский В.П., Складанюк Р.В., Солтыс М.Н. О влиянии природы поверхности аэросила на термохимические и кинетические закономерности

отверждения эпоксидных композиций// Тезисы докладов VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров.-Казань.-1997.-Т.1.- С.139

7. Загордонський В.П., Складанюк Р.В., Гуатишин С.Я., Тиховецький С.Я. Адсорбційні аспекти дії мінеральних наповнювачів на властивості епоксидних композитів// Тези доповідей I Західноукраїнського симпозиуму по адсорбції та хроматографії -Львів.-1997 -С. 40.
8. Складанюк Р.В., Загордонський В.П. Роль фізичного структурування в процесі формування наповненого просторово зшитого полімеру// Тези доповідей VI Наукової конференції «Львівські хімічні читання-99» -Львів -1999 -С.128.
9. Skladanjuk R.V., Zakordonskyi V.P., Soltys M.M. Thermochemistry and rheokinetics of epoxy-amine polymer formation in the presence of an ultrafine filler// 3rd Polich-Ukrainian symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application».- Lviv.-1998.-P.60.
10. Складанюк Р.В., Загордонський В.П., Солтыс М.М. Реологічна характеристика олігомерних композицій наповнених пірогенним кремнеземом. Вплив концентрації та природи поверхні наповнювача// Тези доповідей IX Української конференції з високомолекулярних сполук.- Київ -2000.-С.134.
11. Складанюк Р.В., Загордонський В.П. Кинетические и структурно-топологические аспекты влияния аэросилов на процесс отверждения эпоксидного олигомера// Тезисы докладов VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров.-Пермь -2000.-С.232
12. Загордонський В.П., Складанюк Р.В. О роли физического структурирования в процессах формирования наповненого просторово зшитого епоксидного полімера // Высокомолекул. соед.-2001.- сер. А, Т.43, №7.- С.1173.
13. Zakordonskii V.P., Skladanyuk R.V. Rheokinetics of Epoxy Cure in the Presence of Aerosils with High Structuring Ability// Polymer Science-2001.- Ser. A, Vol. 43, №7.- p.727.
14. Складанюк Р.В., Загордонський В.П., Солтыс М.М. Реологічна характеристика олігомерних композицій, наповнених пірогенним кремнеземом // Вісник Львів ун-ту.-2001.-Сер. Хім.- Вип.40.- С.1.
15. Zakordonskii V. P., Skladanyuk R. V. Rheology and Kinetics of Epoxy -Amine Reactions during Epoxy Polymer Formation // Polymer Science. -1998.- Ser. A, Vol.40, № 7.- С.669.

Skladanjuk R. Kinetics of the process of filled epoxide polymers formations. The investigation on kinetic regularity of process of formation of cross-linked epoxyamine polymer in the presence of high dispersion fillers - aerosils with different nature of surface has been performed by the methods of differential thermal analyse, IR-spectroscopy and rotational viscosimetry. Correlation between consumption of the functional groups and cure has been found. It was shown, that insertion of filler leads to effect of acceleration of process of the epoxide groups consumption at initial stages independently on nature of surface. It was shown, that it is possible to separate a few aspect of effect filler, which is connected with the mechanism, velocity and boundary depth consumption of functional groups. The kinetic model of epoxide-amine reaction in the filled systems was obtained. The basic kinetic parameters of the have been computed considering content and nature surface of filler. Fig.6, Tabl.4, Litr.15.

Наталія Луцишин

ПЕРФТОРПОЛІЕФІРИ І ЇХ ЕФЕКТИВНІСТЬ, В ПОРІВНЯННІ З ТЕРМОСТІЙКИМИ СИНТЕТИЧНИМИ РІДИНАМИ, ЯК ОСНОВА ДЛЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Вступ

Сучасні умови експлуатації висувають високі вимоги до конструкційних матеріалів: висока міцність, негорючість, теплостійкість, стійкість до корозії, тощо. Хімічна природа фторвуглеводнів відкриває широкі можливості для одержання таких властивостей. Фторорганічні сполуки володіють низкою властивостей, які роблять ці речовини незамінними конструкційними матеріалами. До їх переваг відносяться негорючість, пластичність маси і покриття, стійкість до високої температури і агресивних середовищ, вогнестійкість. Вищі фторвуглеводні сполуки з успіхом застосовуються в авіації і ракетній техніці як чепцеві і прокладочні матеріали [1, с.5; 2, с.8].

У даній роботі дано оцінку властивостям перфторполіефірів і рідких мастил на їх основі в порівнянні з органічними та органічними термостійкими мастилами. Перфторполіефіри – найбільш термостійкі синтетичні рідини, температура розкладу яких перевищує 450⁰С, вони не утворюють твердих залишків у результаті термоокисних і термічних процесів. Ці рідини негорючі і хімічно інертні, а також стійкі до дії всіх звичайних розчинників. У статті [3, с.5] приведено результати стендових випробувань мастил на вальцях при питомому навантаженні 1600 МПа при ударних режимах. Доведено, що перфторполіефіри і мастила на їх основі стабільні в зоні тертя при високих температурах.

Рідкі мастила на основі перфторполіефірів (ПФПЕ) різної хімічної природи, що переважають інші мастильні матеріали за протизносними властивостями, використовуються як дисперсійні середовища для створення пластичних композицій. Мастила можуть працювати при температурах до 200-300⁰ С. Критичне навантаження заїдання таких мастил набагато вище по відношенню до їх дисперсійного середовища [4, с.18].

Працездатність пластичного мастила в контакті з агресивними середовищами досягали введенням в його склад речовин (дисперсійного середовища і загусника), які хімічно інертні до кислот та лугів, і створенням

такого колоїдного мастила, яке не руйнується під дією цих реагентів. У роботі [11, с.10] показано, що фторорганічні сполуки і мастильні матеріали на їх основі мають високу хімічну інертність до дії концентрованих лугів і хромової, хлорної, хлорсульфенової, азотної та інших кислот. В якості загущуючого компонента використовують силікагель, алкілгалогенпохідні силану, спирти-теломери, вищі спирти жирного ряду. В результаті були створені два мастила: ВНИИ НП-264 і ВНИИ НП-279 [11, с.10]. Мастила ВНИИ НП-264 і ВНИИ НП-279 знайшли застосування як антифрикційні і ущільнювальні матеріали для вальниць електромоторів, палив, які перекачують кислоти, кранів, вентилів і нарізних сполучень при роботі в агресивних середовищах в інтервалі $\pm 50^{\circ}\text{C}$ [12, с.100].

Пластичні мастила на основі перфторалкілполієфірів, одержаних фотеоокисленням перфторолефінів при -30°C і загущених високодисперсним порошком політетрафторетилену, знайшли широке застосування в якості мастил ракетних двигунів космічних апаратів. Цьому сприяла їх стійкість до дії більшості застосовуваних в ракетній техніці палив і окисників. Недоліком цих мастил є низькі антикорозійні властивості. З випробуваних рядів сполук, що дозволяють покращити антикорозійні властивості мастил, найкращі результати показали комплексні матеріали – диметилотгтадец-і-бензили в суміші з NaNO_2 . При внесенні 1-3% комплексів в перфторполіалкілефіри мастила одержали продукти, які задовільняли специфікаціям МЖ-г-23827, МЖ-г-25013, МЖ-г-21164, МЖ-г-81322 [5, с.100].

Відомі пластичні мастила [8, с.10] на основі перфторполієфірів (мол. маса 3000-13.000, випаровуваність при 204°C $\Delta p < 50\%$), які одержані із оксидів гексафторпропілену. Таке дисперсійне середовище загущують від 5 до 50 % порошком ПТФЕ з молекулярною масою 35.000-50.000. Мастила працездатні при температурах $t > 204^{\circ}\text{C}$, інертні до етилового спирту та інших агресивних середовищ. Застосовують 30-40 % мастила у вигляді дисперсії в дибром-, тетрафтор-, трихлор- та трифторетані. Мастило мало penetрацію до перемішування 276, після перемішування (60 ходів мішалки) 292, механічна стабільність за методом Shell Roll після 6 год. механічного впливу становило 325.

У статті [6, с.18] описані наукові розробки фторованих мастил для космосу, авіації та індустрії, і дана оцінка властивостей базових олив перфторполіалкілефірів. Технологія приготування таких пластичних мастил значно впливає на їх властивості. Вміст і природа загущувача, в'язкість та

молекулярна маса базової оливи визначають загущуючий ефект пластичного мастила. Мастила на основі ПФПЕ, загущених порошком політетрафторетилену (ПТФЕ) з молекулярною масою 140.000 – 500.000, мають високу механічну стійкість, стабільність при зберіганні, хімічну стійкість до цілого ряду агресивних середовищ, у тому числі ракетного палива і окисника. Випаровуваність їх залежить від температури і визначається леткістю базової оливи. Антикорозійні властивості їх є достатньо високими і без присадок, але цей показник можна покращити введенням аморфного вуглецю, NaNO_2 та NaNO_3 .

Властивості олив та пластичних мастил на основі простих перфторованих алкільних полієфірів (ПАПЕ) дозволяють застосовувати їх для ракетних двигунів. Так, ПАПЕ марок РД-837 і РД-852 мають температуру кипіння 168°C і 115°C при 0,1 мм. рт. ст., кінематичну в'язкість 308 і 66 сСт при 38°C та температуру застигання -30 і -40°C , густину d_4^{25} (густина при 25°C по відношенню до густини води при 4°C і нормальному тиску) 1,9 і 1,81/см³ відповідно. Пластичні мастила одержують загущенням ПАПЕ порошком ПТФЕ з розміром частинок $d < 30\text{мкм}$, який має молекулярну масу 10.000-50.000. Технологія загущення, що передбачає використання ПТФЕ, дозволяє випускати пластичні мастила у вигляді 7,5% суспензії в 3-хлор- і 3-фторетані. Пластичне мастило РД-838 містить 85 %, РД-837-15 %, РД-853-88 %, РД-852-12 % ПТФЕ. Пластичні мастила РД-838 і РД-853 мають температуру краплепадіння 138 і 119°C , penetрацію до перемішування 283 і 305 і після перемішування (500 ходів мішалки) 290 і 312 відповідно, а виділення оливи (при дослідженні за методом федерального стандарту США 321,2) складає 5,4 і 2,4% відповідно. При випробуванні на чотирикульовій машині тертя (1200 об./хв., 75°C) мастильні матеріали на основі ПАПЕ показали високі протизносні властивості. Мастильні матеріали на основі ПАПЕ мають низьку випаровуваність при 204°C , не впливають на звичайні еластомери і стійкі при ударі в присутності рідких окисників [7, с.5].

В якості синтетичних мастил з покращеною адсорбцією, антикорозійними властивостями і стійкістю до різних навантажень застосовують сполуки формули R_nZ , де $n = 1-3$, Z – залишок триазину, замінення по NH_2 -групам, R – групи з молек. масою 200-15000 формул $X(\text{C}_2\text{F}_6\text{O})$, CF_2CO , $X(\text{C}_3\text{F}_8\text{O})(\text{CF}_2\text{O})_m$, CF_2CO і $X(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})(\text{CF}_2\text{O})_m$, CF_2CO , $i=3-150$, $m=1-50$, $X = \text{H}$, F , CF_3 , C_2F_5 , C_4F_9 , C_6F_{13} , $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}$, $\text{Y} = \text{F}$, CF_3 і C_2F_5 , Z – радикал 2,4,6-триаміно-1,3,5-2,4-діаміно-6-феніл-1,3,5-2,4-діаміно-

6-[2'-метилімідазил-(I)] етил-симм-, 2,4-діаміно-6-[2'-унденцилімідазил-(I)]-етил-симм-триазину [18, с.12].

Фторовані та перфторовані вуглеводні, які служать основою для створення холодагентів чи робочих рідин теплових насосів з низькою одноруйноюю і кородуючою активністю. Наприклад авторами [19, с.115] виділена суміш 20-99 (60-99)% 1-хлоро-1,1,3,3,3-пентафторпропана I чи 3-хлоро-1,1,1,2,2-пентафторпропана (I) і 1-80 (1-40)% 2,2-дихлоро-1,1,1-трифторетана (II), і чи 1,2-дихлоро-1,2,2-трифторетана.

Композиції (КМ), які застосовуються в якості холодагентів, містять насичені фреони із груп 1,1,1,2-, 1,1,2,2-тетрафторетана і пентафторетана, а також гомополімерачи поліакрилів, де $n=3-20$, чи фторалкіл $C_{1-18}(1-4)$. Як сомомери використовуються перфторалкілакрилати формули $CH_2=CHCOO(CH_2)_nR_1$, де R_1 - перфторалкіл C_{1-20} , $x=1-4$. Кількість полімерних мастил в КМ 10-50%. Наприклад КМ містять в якості холодагенту 1,1,1,2-тетрафторетан, в якості мастила 0,6%-поліетилакрилата [21, с.15].

В якості мастильного матеріалу для компресорів холодильних машин, які працюють на холодагенті HFC-1349, патентуються сполуки формули $FCI(OCF_2Cl(R)F)_n(OX)_3$, де $X=CF_3$, C_2F_5 , CF_2OCF_3 , $R=F$, CF_2Cl , $CFCl_2$, CCl_3 , перфторалкіл, $n=1-50$, з молекул.масою 1000-5000 і в'язкістю 0-200 сСт при 40° , індексом в'язкості ≥ 20 і змішуванням з холодагентом при температурах від -18 до 100° . Мастильний матеріал змішується з холодагентом у співвідношенні 1:20 - 20:1 і в композицію додають протизадирні і протизношувальні присадки, антиоксиданти, інгібітори корозії, в'язкісні і миючі присадки [24, с.10].

Суміші, які використовуються при одержанні печатних плат, а також в якості розчинників при обробці печатних плат чи холодагентів в охолоджуючих системах, містять (%) 51-56 перфтор-1,2-диметилциклобутана (I), 1-3 метанола (II) і 37-47 1,1-дихлор-1-фторетана (III) чи 29-39 I, 0,7-1,7 II, 60-70 1,1-дихлор-2,2,2-трифторетана, можливо містить як домішки ≤ 5 1,2-дихлор-1,2,2-трифторетана [22, с.5].

Відоме [23, 19с] Фтороване мастило на основі ПТФЕ, перфторалкілполіефіра (ПФАПЕ), і метод її отримання полімеризацією тетрафторетилена (I) в розчині ПФАПЕ і ПТФЕ в співвідношенні від 50:50 до 90:10. Фторовмісні мастила характеризуються доброю однорідністю, мастильною здатністю і стабільністю при зберіганні [23, с.19].

Серед фторованих мастильних матеріалів виділяють групу високотемпературних, які працюють при температурах, вищих за $350^\circ C$, авторами [9, с.15] виділена група перфторполіефірів, яка складається із перфторованого ефіру (ФЕ) з домішками 0,5-2 % інгібітора корозії - заміщеного фосфіну формули $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nR'$, де n - ціле число від 5 до 50, R' - перфторалкільна група C_2-C_3 і працює за температур від -73 до $+371^\circ C$.

Високотемпературне мастило, що стійке до $260-316^\circ C$, яке забезпечує тривалій ресурс роботи високошвидкісних вальниць, складається із перфторполіефірів, які містять в молекулі 2-35 мономерів, загушених 10-25 % фталоціаніну. Для збільшення ресурсу роботи вузлів тертя додають 0,2-2,0 % $NaNO_2$. Мастило може бути приготоване з використанням будь-якого типу механічної обробки і диспергатора. [10, с.120].

Перфторполіефірні рідини можуть використовуватися в умовах еластогідродинамічного режиму тертя. Для оцінки їх граничних мастильних властивостей була використана чотирикульова машина тертя. Експериментальні дані досліджень на ЧКМТ при кімнатній температурі і навантаженні 400Н і швидкості обертання верхньої кульки 1200 об/хв. зведені в табл. 1 [13, с.85].

Таблиця 1
Мастильні властивості перфторполіефірів [13, с.85]

Показники	ПЕФ (фракції 374- 554 ⁰ С при 1 мм.рт.ст)	ПЕФ (фракції >550 при 1 мм.рт.ст)	Мінеральна олива
Кінематична в'язкість при 20 ⁰ С, сСт	250	1500	350
Статичний (динамічний) коефіцієнт тертя	0,32 (0,32)	0,27 (0,27)	0,13 (0,12)
Протизношувальні властивості на ЧКМТ - діаметр плями зносу (сталь по сталі):			
за 2 год.	0,86	1,28	1,10
за 4 год.	0,93	1,32	1,26

Перфторполіефірні рідини практично інертні при високих температурах [14, с.95]. Вони інертні і до агресивних середовищ, таких як органічні і неорганічні основи, кислоти, галогени і окисники. Вони сумісні з ракетними паливами і окисниками, гідрокарбонатними паливами, несиметричним диметилгідразинном, диетилтриаміном, пероксидом водню, азотною кислотою і рідким киснем. Стійкість до окисників (особливо киснем) є найбільш важливою властивістю перфторполіефірних рідин. Вони використовуються в системах рідкого кисню, кисню при високій температурі спалаху, а також для визначення критичних умов дії перфторполіефірних рідин в кисневих установках.

Єдиними реагентами, які викликають розклад кислот при 100⁰С, є кислоти Люїса, а також трихлористий алюміній і п'ятихлориста сурма [15, с.85]. Перфторполіефірні рідини не робляться густішими при використанні звичайних загущувачів, але можуть утворювати пластичні мастила з 10 до 20% високотемпературними фторвуглеводними теломерами. Такі мастила поєднують хороші мастильні властивості з широким температурним інтервалом використання з пониженою розчинністю [16, с.15].

Важливою властивістю перфторполіефірів в інертному середовищі [17, с.5] є їх термічна стабільність у порівнянні з перфторвуглеводневими полімерами. Коефіцієнт втрати маси в нейтральному середовищі і в кисні високої молекулярної маси приводиться в табл. 2

Таблиця 2

Коефіцієнт розкладу перфторполіефірів фракції 150-230⁰С в інертній і повітряній атмосферах при ізотермічному термогравіметричному аналізі [13, с.85]

Температура, °С	Втрата маси в %	
	Повітряна атмосфера	Інертна атмосфера
310	0,005	-
320	0,006	-
330	0,01	-
340	0,018	0,002
350	0,035	0,006
360	0,069	0,014
370	0,115	0,030
380	-	0,070
390	-	0,145

Поріг термічної стабільності – температура, при якій коефіцієнт втрати маси досягає величини $1 \text{ і } 2 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$, – для перфторполіефірів сильно залежить від хімічної стабільності кінцевих груп і від молекулярної ваги олігомерів. Для рідких перфторполіефірів фракції >550⁰С ця величина в нейтральній атмосфері дорівнювала 380⁰С. Механізм розкладу перфторполіефірних рідин представляє собою вільно-радикальний механізм. В кисневій атмосфері основним продуктом є COF₂. Фізичні властивості нерозкладеної частини залишаються практично незмінними [17, с.15]. Газоподібні продукти розпаду токсичні і корозійно-активні в присутності вологи.

Інертність перфторполіефірів при температурах, які перевищують 300⁰С, сильно змінюються в присутності деяких металів. Деякі сплави Al і Ti викликають розклад рідини при 250⁰С. Сумісність ПЕФ з металами вимірювалась за допомогою мікро-окислювального аналізу (табл. 3).

Таблиця 3

Мікро-окислювальне корозійне дослідження при температурі 600⁰С за 24 год.

Зразок - перфторполіефір фракції >550⁰С (в'язкість при 20⁰С 278 сСт)

Метал	$\frac{\Delta W}{W} \%$ рідина	$\frac{\Delta \eta_{\text{в.к.}}}{\eta}$ при 20 ⁰ С	$\frac{\Delta W}{S}$ (мг/см ²)	
			до поліровки	після поліровки
Олива без металу	0,94	0	-	-
Алюміній	0,82	0	0	-0,04
Титан	0,86	-0,5	+0,35	+0,3
Ti сплав (Al-V)	0,9	0	+0,11	-0,05
Ti сплав (Al-V)	1,27	0	+0,22	-0,02
Нержавіюча сталь	1,3	0	+0,1	+0,1

Висока ланцюгова гнучкість перфторполіефірів, обумовлена ефірними зв'язками, забезпечує великий температурний діапазон рідкого стану з хорошими показниками в'язкості. Велика кількість фізично рівноцінних конформацій в перфторполіефірних рідинах гальмує кристалізацію при дуже низькій температурі. Сдине фізичне перетворення при низькій температурі – це склування, яке для олігомерів і полімерів низької молекулярної маси залежить від довжини ланцюга.

Експериментальна частина

При дослідженні основних закономірностей тертя, зношування полімерних матеріалів, оцінки мастильної здатності рідин застосовуються машини тертя [18, с.75]. Необхідно врахувати, що прилади різняться за параметрами PV, геометрією контакту, коефіцієнтом перекриття і наявністю чи відсутністю мастильного середовища. Дослідження антифрикційних властивостей мастил проведені на модифікованій чотирикульовій машині тертя ХТІ-72М типу ЧКМТ з використанням методики оцінки вантажності, стійкості до заїдання і антізноних властивостей згідно ГОСТ 9490-85.

Робочі тіла - підшипникові кульки діаметром $12,7 \pm 0,02$ мм із сталі ШХ-15 (HRC 60-62). Стійкість до заїдання (вантажність) мастил визначали через критичну навантагу, яку визначали за різким збільшенням моменту тертя, що відбивалося на стрічці потенціометра ЕПП-09 або КСН-4 та на кривій залежності діаметра плями зносу від нормального навантаження. При цьому навантаження на кулі збільшували ступінчато через 100-200 Н (доблизу заїдання-через 20-50 Н); час досліду на одному ступені становив 60 с, кількість обертів верхньої кулі 1152 ± 12 за хвилину (частота обертання $19,2 \pm 0,2$ с⁻¹); лінійна швидкість 0,07 м/с.

Температура мастила при дослідах протизадірних властивостей не перевищувала 90°C. Наявність вимірювального приладу двокоординатного потенціометра дозволяла одержати термотрибограму.

Протизносні властивості мастил визначали за діаметром плями зносу на нижніх кулях за 4 год випробувань при кількості обертів верхньої кулі 1472 ± 12 за хвилину (частота обертання $24,5 \pm 0,2$ с⁻¹); лінійній швидкості 0,09 м/с; нормальному навантаженні на одну нижню кулю 82 Н і температурі мастила не більше 45°C.

Результати та обговорення

У результаті досліджень було з'ясовано поведінку мастильних матеріалів, в тому числі перфторполіефірних рідин, за протизношувальними властивостями.

В якості досліджуваних матеріалів нами було використано ПЕФ різних фракцій і мастила на основі ПЕФ-180 – ВНИИ НП-280 та для порівняння

гліцерин, фторхлорвуглеводневу оливу №8, Д-3000 та рицинову оливу та поліорганосилоксани.

Таблиця 4

Порівняльні властивості перфторполіефірів і термостійких синтетичних рідин

Матеріал	Протизадірні властивості		Протизношувальні властивості	
	Критичне навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту p_c , Н	Середній діаметр плями зносу, мм	Гідродинамічний ефект у кінці тертя S_n (10^{-14}), м ²	
Перфторполіефіри				
ПЕФ-70/60	677	0,58		0,12
ПЕФ-130/50	718	0,60		0,41
ПЕФ-130/110	902	0,48		0,43
ПЕФ-180	1107	0,54		0,72
ПЕФ-240	1476	0,53		2,90
Синтетичні оливи				
Фторхлорвуглеводнева №8	246	0,73		-
Поліметилдихлорфеніл	316	0,84		2,9
Силоксанова ХС-2-1				
Поліметилтрифторпропіл-силоксанова ФС-58	281	0,51		21,4
Полідиметилсилоксанова олива ПМС-500	-	0,71		-
Полідиетилсилоксанова ПЕС-С-1	-	2,0		-
Поліметилфенілсилоксанова кополімер-5	-	3,2		-
Поліметилдихлорфеніл	316	0,84		2,9
Силоксанова ХС-2-1				
Поліметилтрифторпропіл-силоксанова ФС-58	281	0,51		21,4

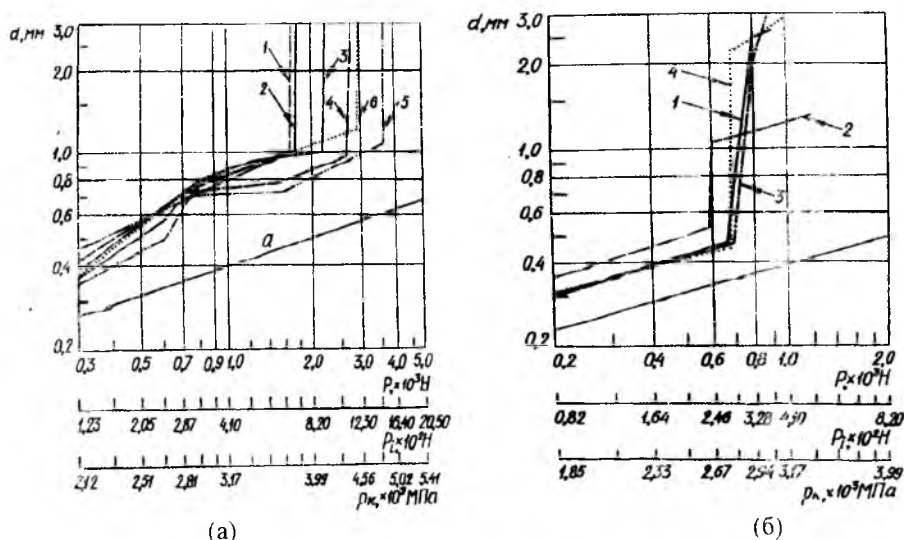


Рис. 1 Залежність діаметра плями зносу від навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту (p), при машинні перфторполіефірами (а) і гермотривкими оливами (б):

(а) 1 – ПЕФ-70/60; 2 – ПЕФ-130/50; 3 – ПЕФ- 130/110; 4 – ПЕФ-180; 5 – ПЕФ-240; 6 – ВНИИ НП-282; (б) 1 – Гліцерин (чда); 2 – фторхлорвуглеводнева олива №8; 3 – Д-3000; 4 – рицинова олива;

а – лінія пружної деформації за Герцем; p – осьове навантаження на 3 кульки; p_k – початковий тиск у місці контакту

Результати випробувань олив приведені на рис. 1 і 2 та в табл. 4. Як видно з рис.1 і табл.4, перфторполіефіри переважають за навантажувальною здатністю фторхлорвуглеводневу і рицинову оливи, Д-3000, гліцерин близької в'язкості. Лише при навантаженнях $p \geq 1650$ Н і вище проходить різке зношування металевих кульок при машинні ПЕФ і діаметр плями зносу складає $d \geq 1$ мм, в той же час при машинні синтетичними оливами кульки зношуються при значно нижчих навантаженнях, а саме $p \leq 700$ Н і $d \geq 0,5$ мм. Проте перфторполіефіри певною мірою програють їм за протизношувальними властивостями при підвищених навантаженнях ($p > 400$ Н). Перфторполіефіри

за навантажувальною здатністю і протизношувальними властивостями при $p < 300$ Н порівняні з низькомодульним калієвим рідким склом близької в'язкості.

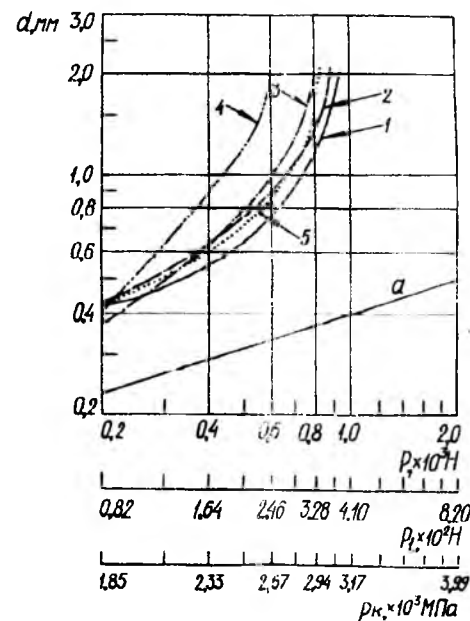


Рис. 2 Залежність діаметра плями зносу (d) від осьового навантаження (p) навантаження на одну кульку в теоретичній точці контакту (p) і середнього початкового тиску в місці контакту (p_k) для поліорганосилоксанів: 1 – полідиметилсилоксан ПМС-500; 2 – полідиметилсилоксан ПМС-200; 3 – полідиетилсилоксан ПМС-С-1; 4 – поліметилфенілсилоксан ПФМС-4; 5 – поліметилфенілсилоксан кополімер-5

а – лінія пружної деформації за Герцем; p – осьове навантаження на 3 кульки; p_k – початковий тиск у місці контакту

На рис.2 приведені результати дослідження термостійких синтетичних олив – поліорганосилоксанів. Як видно з рис.2 і табл.4, зношування сталевих кульок при мащенні полідиметилсилоксанами, полідиетилсилоксанами та поліметилфенілсилоксанами наближене до зношування без мащення, тобто сухого тертя. І лише введення в структуру поліорганосилоксана фтору або хлору приводить до характерної залежності і виявленню критичного навантаження заїданню.

Висновки

Перфторполіефіри за термічними, термоокисними, в'язкісними та антифрикційними властивостями можуть служити основою для створення рідких і пластичних матеріалів, які контактують з рідкими і твердими окисниками, та для важконавантажених вузлів тертя.

1. Саймонс Дж. Фтор и его применения.-М.: Издат-ство иностр. Литературы.- 1953.- С.5.
2. Чегодаев Д.Д. Фторопласти. – М.: Госхимздат.- 1960. – С.8.
3. Никаноров Р.И., Островская Т.К.,Климов К.И.// Химия и технология топлив и масел. – 1977, №8. С.31-33
4. Кобзова Р.И., Выбойченко Е.И., Михеев В.А. Противозадирные свойства смазок на основе политетрафторэтилена // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. Реф. сб.,1978. С.16-17.
5. Messia Joserh. Rustinhibited nonreactive perfluorinated polymer greases // «Lubric. End.», 1973. – № 10. – P.449-453.
6. Shekman J.T. development of fluorinated greases for aerospace, military and industrial application// «NLCI Spokesman», 1970. – №7.– P.252-259
7. Messia Fosern. Perfluorinated lubricants for liuidfueled rocket motor systems// «Lubricat Engug.» 1967.–23.– №11.– P.459-463.
8. Lubricant composition/ Пат США С10М 3/24 №4043926/ С Snyder, С/ Tomberski.– Заявлено 30.04.76. Опубликовано 23.08.77.
9. Perfluoropolyether greases thickened with metal – free phthalocyanine/ Dreher John – № 3432432. Заявлено 10.02.67. Опубликовано 11.03.69.
10. – Опарина Е.М. и др.//Теория смазочного дествия и новые материалы. Изд АН СССР.– 1965.– С. 134.
11. Sianessi D., Fontanelli R. Makromol. Chem.– P. 115.–1967.

12. – Crease composition/ Skenain John Tevlin.- №3505229. Заявлено 5. 12.67. Опубликовано 7.04.70.
13. Perfluoropolyethers: their physical properties and behaviour at high and low temperatures /D/ Sianesi, V.Zamboni, R.Fontanelli, M Binaghi//Wear.–1971. №18.– P.85.
15. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора.– М.: Госхимздат.– 1961.– С. 134.
15. Bundesanstalt fur Materialprufung – Berlin – Abteilung 4
16. Madorsky S. Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience New York.– 1964 – P. 134.
17. Gumprecht W.H. 4th Intern. Fluorine Symp. – Estes Park – 1967. – P. 134
18. Synthetic lubricant: Пат 5034525 США, МКИ С 10 М 105/70/Decuga Takatern – №245728; Заявл 19.9.88. Оpubл 23.7.91. НКИ 544/196.
19. Холодагенти і робочі ридини для теплових насосів: Заявка 2308889 Японія МКИ⁵ С09 К 5/00/Омуре Юкио, Касиваги Хироси.–№1-132474; Заявл 24.5.89., опубл. 21.12.90.// Коккай токке кохо. Сер. 3(3).– 1990. 140.– с.789-792. Яп.
20. Nichtspreitende Schmiermittel: Пат. 295657 ГДР, МКИ⁵ С10 М 131/10, С10 Т 30/06/ Lehms Indeburg, Kaden Reinfried, Hamann Horst, Buchoid Klaus, Weinholdt Michael; Chemiewerk Nunchritz.– №2937891; Заявл.22.08.86; Оpubл 7.11.91
21. Kaitamaschinenole fur moderne Kaltmittel /Strofer Woldgang, Synela Vladislav// Mineraloitedinik – 1991 – 36, №10 – с.1-29.
22. Azeotropic compositions of perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane with methanol and 1,1-dichloro-1-fluoroethane or dichlorotrifluoroethane: Пат. 5026497 США МКИ⁵ С 11 В 2/30, С 11 В 2/50/ Merchant Abid N., E.I. Du Pont de Nemours and Co. – №491576; Заявл. 12.3.90; 25.7.91; НКИ 252/171.
23. Fluorine-containing grease and its preparation. Пат. 4985161 США, МКИ⁵ С10 М 107/38/ Tohzuka Takashi, Kataoka Yoshiaki, Ishikawa Sueyoshi; Dakin Ind.Ltd.–№525303; Заявл. 17.05.90; Оpubл. 15.01.91; Приор. 6.5.88, №63-110979 (Японія); НКИ 252/54, 252/58
24. Use of chlorofluoropolyethers as lubricants for refrigerants: Пат. 4931199 США, МКИ⁵ С 10 М 105/54, С 10 М 108/38/ Bierschank T.R., Juhlck T.J., Lagow R.J., Kawa H.: Evfluer Research Carp. №355771; Заявл.23.05.89; Оpubл. 05.06.90; НКИ 252/68
25. Синтетичне мастило з антикорозійними властивостями: Заявка 2-49097 Японія, МКИ⁵ С10 М 107/38, С 10 М 107/42/ Идекура Такатеру, Марува

буссан к.к.– №69-201749; Заявл. 11.08.88; Опубл. 19.02.90// Кожий токс кохо. Сер. 3(3).– 1990.–24.–с.845-854.–Яп.

Lutsyshin N. Perfluoropolyether and their efficiency, in matching with thermostability by synthetic liquids, as a basis for lubricant materials. The review has been devoted to liquid and plastic lubricant materials on a basis of perfluoropolyether with a different chemical structure in comparison with another plastic lubricant oils for rocket engines of space vehicles, for aggressive environments, and high-temperature lubricant oils. Tabl.4, Fig 2, Litr.25.

Огляди. Рецензії

Геннадій Сіренко, Оксана Сав'як

РОСЛИННІ ОЛИВИ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНІ МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ І ПРИСАДКИ

Сировинна база

Сучасний стан використання рослинних олій як мастильних матеріалів — машинних олів, пластичних мастил, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), мастильних паст, брикетів і покриттів — періодично висвітлюється в публікаціях [1, с.152; 2, с.929; 3, 47с.; 4, с.733]. Дослідження хімії і технології рослинних олів як антифрикційних матеріалів та створення композиційних мастил на їх основі стимулює прогнозована вичерпаність розвіданих покладів вугілля, нафти та газу. Окрім того, мінеральні і синтетичні мастила, що використовує сучасна техніка, є потужними забруднювачами навколишнього середовища.

Базові мінеральні і синтетичні оливи, їх загущувачі і добавки спеціального призначення мають низьку швидкість біологічного розкладу і часто-густо токсичні [5, 248с.; 6, 376с.]. За даними [7, с.12] країни Західної Європи використовують — 5 млн. т мастильних олів, з яких ~ 50% перебувають в експлуатаційному режимі (кінцевий стан їх — викиди відпрацьованих токсичних газів). ~ 14% піддають вторинній переробці, ~ 15% використовують як паливо, ~ 21% попадає у повітря, воду і землю у вихідному стані. Рослинного і тваринного походження оливи і жири як основи мастильних матеріалів стають конкурентноздатними до мастильних матеріалів, що отримані з нафти, газу, вугілля, з-за відновлюваності сировини, їх не токсичності і майже 100% біорозкладу.

Рослинні оливи є перспективними як самостійні мастильні матеріали, так і як дисперсійне середовище для композиційних рідких і пластичних мастил та рідких палив. За останні 10-15 років різко зросла зацікавленість науковців і споживачів практичним застосуванням рослинних олів, продуктів і відходів їх переробки як базових мастил і присадок до мінеральних олів [7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 16, с.188; 17, с.1; 18, с.143; 19, с.34].

Систематичні дослідження, які присвячені антифрикційним та іншим властивостям рослинних олив, присадок та пластичних мастил на їх основі, вельми не чисельні, і до того всього майже не вивчені механізми їх дії, процеси хімічної модифікації металевих поверхонь тертя та властивості плівок, що утворюються на таких поверхнях.

Сировинна база для отримання рослинних олив у світі, зокрема в Україні, дуже широка. З цією метою використовують плоди, кісточки, насіння олійних рослин і дерев, які належать різним ботанічним родинам. До олійних деревинних порід, які дають рідкі оливи, належать: маслинні (оливки), тунгове дерево, сибірський кедр, грецький горіх і горіх лещю, мигдальник, і які дають тверді оливи з температурою плавлення $t_{пл} \geq 20^{\circ}C$ – кокосова та олійна пальми, дерево какао, воскове дерево, дерево авокадо тощо [3, 47с.]. Рідкі оливи отримують з однолітніх олійних рослин: соняшника, ріпаку, рицини, суріпиці, льону-кучерявця, льону-межеумка (проміжного), гірчиці, рижю, сафлори та прядивних культур комплексного використання: бавовни, льону-довгунця (прядивного), коноплі тощо [2, с.929; 3, 47с.] Можливе використання оливи з лещю, арахісу, сої, насіння кунжуту, а також з відходів сільськогосподарської сировини: плодів кісточок сливи, вишні, абрикосу, персика та з насіння томатів, винограду тощо [2, с.929; 3, 47с.]

До жирних олив рослинних відносять [10, 448с.; 12, с.3; 39, с.3; 40, с.8; 41, с.3; 42, с.440]: абрикосову, арахісову, бавовняну, букову, виноградну, вишневу, гірчичну, горіхову оливи, оливу з насіння дині, кавуна і гарбуза, рицинову, кедрову, кокосову, конопляну, коріандрову, кукурудзяну, кунжутну, лляну, макову оливи, оливу какао, крамбе, ляллеманцеву, мигдальну, молочайну, оливкову, пальмову, пальмоядрову, перилову, перикову, ріпакову, рисову, соняшникову, сафлорову, сливову, соєву, суріпну, томатну, тунгову оливи та оливу з рижю тощо.

За [3, 47с.] вміст жирів у плодах та насінні олійних рослин складає (у %):

кокосової пальми	65-72
оливкового дерева	23-49
коноплі	30-38
соняшника	29-65
бавовни	17-29
рицини	58-70
льону	29-48
кунжуту	35-58
ріпаку	36-40

За [3, 47с.] структура світового виробництва рослинних олив складає (у %):

соєва	28,8
пальмова і пальмоядрова	17,8
соняшникова	15,1
ріпакова	15,1
бавовняна	6,9
арахісова	5,5
кокосова	5,5
оливкова	2,7
рицинова, кукурудзяна, кунжутова та інші	2,7

За [16, с.188] об'єм світового виробництва рослинних олив у 1989 році досяг (млн. т):

соєва	15,5
пальмова	8,5
соняшникова	7,8
ріпакова	7,8
кокосова	2,7
пальмоядрова	1,2
інші	12,8

Прогноз виробництва показує, що на 2000 рік цей об'єм виріс у 1,5 рази.

На першому місці за виробництвом соєвої олії знаходяться Китай, США, Бразилія; значний об'єм ріпакової олії припадає на Україну, Західну Європу, Індію, Туреччину, а соняшникової олії – на Україну, Західну Європу та ПАР; 60 % світового виробництва пальмової, пальмоядрової та кокосової олій припадає на Малайзію, Філіппіни, Сінгапур і Таїланд [3, 47с.; 20, с.10, 12, 14, 17].

На продукти харчування і кормові добавки припадає 86% всього світового виробництва рослинних олій і лише 14% - на технічне використання, при цьому ~ 10% використовуються як спеціальні мастильні матеріали та рідке паливо [3, 47с.]

За можливостями отримання, фізико-хімічними властивостями і цінами оптимальною як базовий мастильний матеріал є ріпакова олива [7, с.12; 9, с.1; 11, с.174]. Починаючи з 1987 року використання ріпакової оливи зростає ~ на 300 тис. т на рік, а її кількість для технічних цілей зросла від 4 до 12% [3, 47с.]. При отриманні ріпакової оливи ~ 1000 – 1200 л/га можна очікувати у найближчі 20 – 30 років заміни ~ 40 – 50%

нафтових олів на продукти з ріпакової оливи [9, с.1]. Виробники прагнуть вирощувати ріпак із мінімальним вмістом ерукової кислоти.

Рослинні оливи виробляють холодним або гарячим пресуванням насіння, екстракцією або комбінованими методами [3, 47с.] Для виробництва мастильних матеріалів використовують як вихідні оливи, так і після дистиляції жирних кислот, продукти хімічної переробки (складні ефіри, полімерні і сульфидовані сполуки, мила) та відходи рафінації – жирові гудрони і соапстоки [3, 47с.]. Для антифрикційних матеріалів використовують рафіновані і нерафіновані рослинні оливи. Механічну рафінацію здійснюють відстоюванням, центрифугуванням і фільтрацією (осади – фузи теж використовують як мастильні матеріали при металообробці і прокатці сталей) [3, 47с.].

Хімічну рафінацію рослинних олів здійснюють або водою при 40 – 50°C (гідратація), або слабким розчином лугу (лужна рафінація) [3, 47с.].

Рафінади піддають адсорбційній очистці за допомогою активованого вугілля, бентонітів, кремнеземів тощо. Так, технологія рафінації ріпакової оливи включає [8, с.1]:

- видалення домішок (шламу – фосфатидів, слизу тощо) обробкою водою з додаванням лугу або кислоти при 90°C;
- нейтралізацію лугом з видаленням мила;
- адсорбційне очищення і фільтрація через активоване вугілля;
- дезодорацію водяною парою.

Фізико – хімічні властивості

Рослинні оливи класифікують на рідкі:

- невисихаючі (рицинова олія);
- напіввисихаючі (ріпакова, бавовняна, соняшникова, оливкова, кукурудзяна і соєва олії);
- висихаючі (лляна, конопляна, тунгова олії), та тверді: кокосова, пальмова, какао [3, 47с.].

Рослинні оливи являють собою складні ефіри гліцерину та вищих одноосновних карбонових кислот. У рослинних олів тригліцериди завжди з парним числом вуглецевих атомів в ацилатній групі.

У табл.1 приведений хімічний склад рослинних олів за насиченими жирними кислотами, а в табл.2 – за ненасиченими жирними кислотами [1, с.152; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с., 14, с.25; 15, с.40]. Як видно з табл. 1 і 2, основний хімічний склад олів складають пальмітинова, стеаринова,

олеїнова і лінолева кислоти. Крім того, пальмоядрова і кокосова оливи містять каприлову, капронову, лауринову і міристинову кислоти, а рицинова оліва – рицинову кислоту, ріпакова оліва – ерукову, ліноленову і гадолейнову кислоти, лляна і соєва оливи – ліноленову кислоту.

У табл. 3 зведені фізико – хімічні властивості рослинних олів [1, с.152; 2, с.929; 3, 47с.; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с., 11, с.174; 12, с.3; 13, с.5]. Як видно з табл. 3, температура плавлення рослинних олів коливається від -23 до +30°C (для ріпакової оливи від -15 до -4°C); густина при 15°C – від 905 до 974 кг/м³ (для ріпакової оливи від 911 до 918 кг/м³); температура деструкції – від 240 до 310°C (для ріпакової оливи в межах 240-250°C); число омилення від 170 до 258 мг КОН/г (для ріпакової оливи від 170 до 196 мг КОН/г); йодне число від 7,7 до 200 мг I₂/100г (для ріпакової оливи 94-106 мг I₂/100г); дистиляційне число – 25-54 (для ріпакової оливи 36,5). Рослинні оливи мають достатньо високу молекулярну масу в межах 850-940, що визначає їх низьку леткість навіть при глибокому вакуумі [12, с.3]. Для порівняння високов'язкий полібутен для сукцинімідних присадок має молекулярну масу 860, полібутен «тредкат-99» - 463 [23, с.210], а авіаційна оліва МС-20 – 664 і вазелінова оліва для приладів – 270 [24, с.113].

У жирах олів, окрім 95-97% гліцеридів, присутні воски, вільні жирні кислоти, спирти, мила, фосфатиди, вітаміни, барвники, ліпохроми, токоферолі тощо [8, с.1; 9,с.1; 10, 448с.; 11, с.174; 42, с.440]. Рослинні оливи нерозчинні у воді, малорозчинні у спиртах і добре розчиняються у хлороформі, чотирихлористому вуглеці, ацетоні, бензині, діетиловому ефірі, бензолі, сірковуглеці [3, 47с.].

Такі характеристики рослинних олів дають підстави для синтезу ефективних дисперсійних середовищ композиційних мастильних матеріалів [14, с.25, 15, с.40; 18, с.143; 25, с.100; 26, с.2] та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів і наст для механічної обробки металів [19, с.34; 27, с.2; 28, с.95].

Експлуатаційні властивості

Екологічні властивості

Екологічним властивостям мастильних матеріалів дають оцінку за біорозкладом і розчинністю у воді. Цим вимогам задовольняють синтетичні складні ефіри і рослинні оливи, а полігліколі, незважаючи на 90-100% біологічний розклад, мають 100% розчинність у воді. Рослинні оливи значно переважають нафтові оливи за екологічними властивостями

(табл.4) [3, 47с.; 8, с.1; 16, с.188], які оцінені за розчинністю у воді, біорозкладом за 7 діб і за 21 добу, хімічним (ХПК) і біологічним (БПК) поглинанням кисню, співвідношенням ХПК/БПК тощо. Ці оцінки доповнюються перевіркою токсичності по відношенню до водних організмів і впливу на вищі рослини в ґрунтах.

Антифрикційні властивості

У роботі [2, с.929] на чотирикульовій машині тертя (число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань на одному огудені навантаження 10с, кульки з сталі ШХ-9; HRC 60-62; температура до 21⁰С)

Таблиця 1

Хімічний склад рослинних олив за насиченими жирними кислотами [1, с.152; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, с.448; 14, с.25; 15, с.40; 50, с.34]

Олива	Кислота, %									
	апр онова	Капр илова	Капр инова	Лаур инова	Мири стино ва	Паль Митин ова	Стеар инова	Арахі нова	Бегс цова	Лігн оцер инов а
Ріпакова	-	-	-	-	0,5	2-4	1	0,5	1	1
Рицинова	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-
Пальмова	-	-	-	-	2	40-42	4-6	-	-	сліди
Пальмояд рова	0,5	4	5	50	15	7	2	сліди	-	-
Арахісова	-	-	-	-	-	10	3	3	2	2
Бавов няча	-	-	-	-	1	21	2	0,5	-	-
Соева	-	-	-	-	сліди	7-10	3-5	0,5	-	-
Соняшни кова	-	-	-	-	сліди	4-9	3-6	0,5	0,5	-
Ляна	-	-	-	-	-	6-7	3-5	сліди	-	сліди
Оливкова	-	-	-	-	-	7-16	1-3	-	-	-
Кукуру дзяна	-	-	-	-	-	9-19	1-3	-	-	-
Кокосова	0,5	8	7	48	17	9	2	-	-	-
Сурпва	-	-	-	-	-	4-4,5	2	<1,8	0,5- 0,6	0,6- 1,0

досліджено протизадирні та антифрикційні властивості рослинних олив: оливкової, кукурудзяної, соняшникової, рицинової, а також з плодів кісточок сливи, вишні, абрикоса і насінні арахісу, ріпаку, томатів і винограду.

Таблиця 2

Хімічний склад рослинних олив за ненасиченими жирними кислотами

[1, с.152; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с.; 14, с.25; 15, с.40; 50, с.34]

Олива	Кислота, %						
	Пальмі толева	Олеїнов а	Гадолей нова	Ерукова	Рицино лева	Лінолев а	Ліноле нова
Ріпакова	сліди	15-60	2-7	5-60	-	15-20	7-9
Рицинова	-	7	-	-	80-88	3	-
Пальмова	-	38-41	-	-	-	8-12	-
Пальмо ядрова	0,5	15	-	-	-	1	-
Арахісова	сліди	50	-	-	-	30	-
Бавов няча	0,5	29	-	-	-	45	1
Соева	0,5	22-31	-	-	-	43-58	6-11
Соняшни кова	сліди	14-35	-	-	-	50-75	0,1
Ляна	-	20-26	-	-	-	14-20	51-54
Оливкова	-	64-86	-	-	-	4-15	0,5-1
Кукуруд зяна	-	26-40	-	-	-	40-55	1
Кокосова	0,2	7	-	-	-	1,3	-
Сурпва	-	15-32	-	38-50	-	15-21	8-10

Виконаний нами графічний аналіз результатів дослідження дозволив виявити деякі закономірності, які не були висвітлені авторами [2, с.929].

На рис. 1 показана залежність навантажувальної здатності – діаметра плями зносу d від осевого навантаження на 3 кульки N одинадцяти рослинних олив. Як видно з рис. 1, величезні за формою є обернені Z- криві, що дозволяє виділити два навантаження задання N_I і N_{II} і, відповідно, дві ділянки, що характеризують антифрикційні та протизадирні властивості, що пов'язані з в'язкістю, сорбційною активністю та хімічною взаємодією 1-го порядку в об'ємі самого мастила (1) та з хімічною взаємодією

мастила з металевою поверхнею, завдяки чому утворюються полімери тертя, а на поверхні формуються багаточарові плівки (II). ЗаDIR I в

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості рослинних олив

[1, с.152; 2, с.929; 3, 47с.; 7, с.12; 8, с.1; 9, с.1; 10, 448с.; 11, с 174; 12, с.3; 13, с.5; 50, с.34]

Олива	Температура плавлення (застигання), °C	Густина при 15° C, кг/м³	Температура деструкції, °C	Молекулярна маса	Число омилення, мг КОН/г	Йодне число, мг і₂/100г	Дистильційне число
Ріпакова	-15...-4	911-918	240-250	850-940	170-196	94-106	36,5
Рицинова	-18...-10	959-974	240-250	850-940	175-191	80-90	33,5
Лляна	-20...-18	930-936	-	-	188-192	170-200	-
Соняшникова	-19...-8	921-926	240-250	850-940	188-194	119-136	25
Соева	-23...-20	922-934	-	-	191-194	114-137	-
Завовняна	-2...+2	905-930	-	-	191-198	100-116	-
Оливкова	-6...+4	914-919	240-310	850-940	189-196	75-88	54
Пальмова	+22...+30	921-947	-	-	196-206	34-61	-
Кокосова	+20...+28	923-938	-	-	253-258	7,7-10	-
Кукурудзяна	-15...+2	922-926	240-250	850-940	-	-	-
Арахісова	-3...+3	911-929	240-250	850-940	-	83-108	53
Виноградна	-20...-10	909-956	240-250	850-940	-	-	-
Томатна	-12...-7	920-929	240-250	850-940	-	-	-
Абрикосова	-22...-12	915-921	240-250	850-940	-	-	-
Сливовая	-8...-5	915-920	240-250	850-940	-	-	-
Вишнева	-20...+16	921-929	240-250	850-940	-	-	-
Суріпна	-8...-6	-	240-250	850-940	-	105-122	-

присутності рослинних олив відрізняється від задиру при мащенні сталевих кульок мінеральними олівами: для перших діаметр плями зносу змінюється від 0,35-0,55мм до 0,65-0,85мм, коефіцієнт тертя від 0,06-0,10 до 0,09-0,14, а для других діаметр плями зносу – від 0,45-0,55мм до 3-4мм,

коефіцієнт тертя – від 0,07- 0,09 до 0,48-0,55 [29, с.42], що характеризує вже настання металевого контакту.

У табл. 5 зведені результати розрахунків за рис. 1 і роботи [2, с.929]. Навантажувальній здатності олив дано оцінку за критичним навантаженням на одну кульку в теоретичній точці контакту N_{II} і N_{III} (H) та навантаженням на одну кульку при зварюванні N_{Iz} (H); протизносним властивостям дано оцінку за індексом зношування кульок з сталі ШХ-15, який являє собою середній діаметр плями зносу від N_I до N_{II} (\bar{d}_I , мм) та від N_{I+II} до N_{III} (\bar{d}_{II} , мм) при ступінчатому підвищенні навантаження; антифрикційним властивостям дано оцінку за індексом антифрикційності – середнього коефіцієнта тертя (μ_I, μ_{II}) за попередньою схемою.

Таблиця 4

Екологічні характеристики олив [3, 47с.; 8, с.1; 16, с.188; 49, с.36]

Характеристики	Нафтова оліва	Синтетичний складний ефір	Поліетиленгліколь (M=300)	Рафінадріпакової оливи
Розчинність у воді, %	0,01	0,01	100	0,1
Біорозклад (%): через 7дб через 21 добу	25 45	82 94	- 100	98 100
Поглинання кисню (10 ⁶ , мг/л) хімічне біологічне	2,0-2,9 0,45	2,5 -	1,9 -	2,6-2,7 1,5
ХПК:БПК	4,4-6,4	-	-	1,7-1,8

Таблиця 5

Антифрикційні, протизносні та протизадирні властивості рослинних олив

№ лінії на рис.1	Олива	Навантажувальна здатність, Н			Індекс зношування, мм		Індекс антифрикційності	
		N_{II}	N_{III}	N_{Iz}	\bar{d}_I	\bar{d}_{II}	μ_I	μ_{II}
1	ріпакова	258	517	820	0,39	0,82	0,087	0,076
2	вишнева	258	648	730	0,43	0,93	0,108	0,122
3	соняшникова	205	578	648	0,41	0,91	0,102	0,107

Продовження таблиці 5

№ лінії на рис 1	Олива	Навантажувальна здатність, Н			Індекс зношування, мм		Індекс антифрикційності	
		N_{II}	N_{III}	N_{IV}	\bar{d}_I	\bar{d}_{II}	μ_I	μ_{II}
4	томатна	164	517	578	0,37	0,90	0,098	0,122
5	рицинова	205	459	578	0,43	0,96	0,068	0,105
6	оливкова	205	517	578	0,43	0,87	0,085	0,100
7	кукурудзяна	205	517	578	0,41	0,82	0,089	0,103
8	абрикосова	164	517	578	0,43	0,80	0,106	0,120
9	сливова	324	459	578	0,46	0,95	0,093	0,105
10	виноградна	258	459	578	0,47	0,81	0,108	0,117
11	арахісова	258	459	517	0,44	0,83	0,089	0,106

Комплексна оцінка цих властивостей олив дозволяє виділити такі ряди:

за N_{II} сливова > ріпакова, вишнева, виноградна, арахісова > соняшникова > рицинова > оливкова, кукурудзяна > томатна, абрикосова;

за N_{III} вишнева > соняшникова > ріпакова, томатна, оливкова, кукурудзяна, абрикосова > рицинова, сливова, виноградна, арахісова;

за N_{IV} ріпакова > вишнева > соняшникова > томатна, рицинова, оливкова, абрикосова, сливова, виноградна > арахісова;

за \bar{d}_I томатна < ріпакова < соняшникова, кукурудзяна < вишнева, рицинова, оливкова, абрикосова, арахісова < сливова, виноградна;

за \bar{d}_{II} абрикосова, виноградна < ріпакова, кукурудзяна, арахісова < оливкова < томатна, соняшникова < вишнева, сливова, рицинова;

за μ_I рицинова < оливкова, ріпакова, кукурудзяна, арахісова < сливова < томатна < соняшникова < вишнева, абрикосова, виноградна;

за μ_{II} ріпакова < оливкова < кукурудзяна, рицинова, сливова, арахісова, соняшникова < виноградна, абрикосова, вишнева і томатна.

Оцінки (в балах) за місцем оливи в ряду ефективності дали такі результати:

ріпакова	13
кукурудзяна, арахісова	22
соняшникова, оливкова	23
вишнева	24
рицинова, сливова	25
виноградна, томатна	26
абрикосова	28

Таким чином, ріпакова олива є явним лідером серед рослинних олив за антифрикційними властивостями.

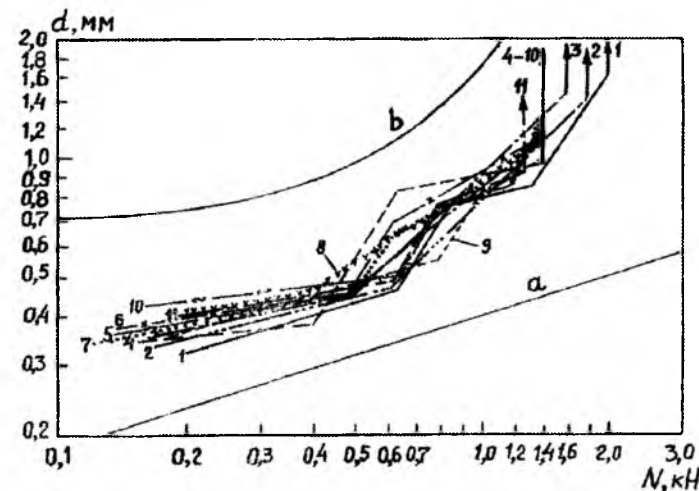


Рис. 1. Навантажувальна здатність рослинних олив при випробуваннях на ЧКМТ:

1 – ріпакова (— — —); 2 – вишнева (— · — · —); 3 – соняшникова (— · — · —); 4 – томатна (— — —); 5 – рицинова (— · — · —); 6 – оливкова (— · — · —); 7 – кукурудзяна (·····); 8 – абрикосова (□□□□□); 9 – сливова (- - -); 10 – виноградна (— ~ —); 11 – арахісова (— — —); а – лінія пружної деформації за Герцем; б – лінія зношування без масення

Дослідженнями [3, 47с.; 15, с 40] показано, що ріпакова олива за навантажувальною здатністю до заїдання і зварювання переважає такі рослинні оливи, як соняшникова, кукурудзяна, рицинова, оливкова і арахісова (табл. 6). У роботі [3, 47с.] приведені порівняльні антифрикційні

характеристики рафінаду ріпакової оливи та нафтової оливи SN 150: при відношенні в'язкостей при 40 і 100°C 4,4 для ріпакової оливи і 5,6 для нафтової оливи навантажувальна здатність становила 533 і 410 Н, а навантаження зварювання 574 і 451 Н відповідно. Механізм мастильної дії рослинних олив автори [3, 47с.] пояснюють утворенням на поверхнях тертя міцних плівок з вільних жирних кислот, спиртів, складних ефірів, що входять у склад олив.

Таблиця 6

Антифрикційні властивості рослинних олив

Олива	Навантаження заїдання на 1 кульку, N ₁ , Н		Навантаження зварювання на 1 кульку N ₂ , Н		Індекс задиру J _z	
	[3]	[15]	[3]	[15]	[3]	[15]
Ріпакова	324	322	820	820	43,5	44,7
Соняшникова	324	322	648	648	35,4	36,3
Кукурудзяна	324	322	578	578	35,0	35,9
Рицинова	258	257	578	578	34,7	36,1
Оливкова	324	-	578	-	33,1	-
Арахісова	324	-	578	-	32,0	-

Тут виявлені певні закономірності:

- реологічні властивості олив визначаються їх молекулярною масою і ступенем ненасиченості молекул тригліцеридів;
- температура плавлення кислот і їх гліцеридів зростає з молекулярною масою і зменшується із збільшенням ступеня ненасиченості їх молекул;
- в'язкість зростає з молекулярною масою і знижується із збільшенням ступеня ненасиченості їх молекул.

Все це впливає на механізми мастильної дії рослинних олив.

Автори [21, с.105; 22, с.101] стверджують, що за теплотами адсорбції як характеристиками енергії зв'язку адсорбованих молекул з металевою поверхнею тертя (досліджені нафтова, рицинова оливи, олеїнова, рицинова і стеаринова кислоти, цетиловий спирт і цетиламін) можна визначити ефективність протизносної дії присадок. За даними цих авторів нами розрахований коефіцієнт кореляції між теплотами адсорбції і злосом на ЧКМТ, який становив $r_{12} = -0,681$, що менше критичного [30, с.36]:

$$|r_{12}| < r_{кр} \{ \alpha=0,05; f=N-2=7-2=5 \} = 0,754,$$

що не дає підстав прийняти нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції, тобто надійного лінійного зв'язку між цими величинами не існує з ймовірністю $p=1-\alpha=0,95$. Що знаходить пояснення в адсорбції ПАР при терті на металевих поверхнях, покритих оксидами і адсорбційною водою.

В'язкісно - температурна характеристика

Рослинні оливи мають добрі в'язкісно-температурні властивості і не потребують додаткового введення в'язкісних присадок типу полібутенів, поліізобутиленів і поліметакрилату тощо. Так, індекс в'язкості ріпакової оливи сягає 167 [14, с.25], рафінаду ріпакової оливи 214, а нафтової оливи SN 150 [3, 47с.]. Щоби такої нафтової оливи досягнути індексу в'язкості 214, необхідно додати до 7% в'язкісної присадки.

У табл. 7 приведена кінематична в'язкість ріпакової і мінеральних олив. Як видно з табл. 7, в'язкісно-температурні характеристики ріпакової оливи і її хімічної модифікації наближені до мінеральних.

Таблиця 7

В'язкісно - температурна характеристика олив [14, с.25; 52, с.173]

Олива	Кінематична в'язкість (мм ² /с) при температурі (°C)		
	20	60	100
Ріпакова	101	22	6,5
Сульфидована ріпакова олива:			
3,5% S	751	120	30
6% S	1030	135	40
Авіаційна МС-20	1105	91,35	20,7
Приладна МВП	33,6	9,0	4,3
Авіаційна МС-14	672	61,0	14,9
Індустріальна І 20А	84,1	12,8	4,7
Турбінна Т-22	100,8	14,9	5,0

Хімічна модифікація

Зниження ненасиченості молекул рослинних олив досягають димеризацією, відома реакція полімеризації, яка приводить до отримання двоосновних кислот [3, 47с.], реакцією переестерифікації [10, 448с.] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміною ацильних груп складного ефіру (ацидоліз). Можливі обмінні реакції між гліцеридами.

Підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олів можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та окисленням її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [3, 47с.].

Окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка рослинних олів з утворенням складних ефірів, моно- та дикарбонових кислот тощо.

Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олів є введення в їх структуру трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окислення [3, 47с.; 5, 248с.].

У роботах [4, с.733, 14, с.25; 15, с.40, 18, с.143, 19, с.34; 25, с.100; 26, 28, с.95; 51, с.49] розглянута технологія сульфидування ріпакової оливи, властивості отриманих продуктів та створення композиційних матеріалів на їх основі.

На рис. 2 приведені результати дослідження [55, с.926] зношування кульок з сталі ШХ-15 при випробуваннях на ЧКМТ (діаметр кульок 12,7 мм, число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань 10с) при мащенні аргонем (1), вазеліновою оливою (2), повітрям (3), розчином сірководню (4), сірководнем (5), порошком елементарної сірки в атмосфері аргону (6), розчином ди-трет-бутилтетрасульфиду (7), фтористим воднем (8), суспензією елементарної сірки (9). Як видно з рис. 2, зношування сталі в аргоні і повітрі наближено до зношування у вакуумі; зношування сталі у присутності сірки залежить від її агрегатного і хімічного стану: сірководень > розчин сірководню > розчин ди-трет-бутилтетрасульфиду > суспензія елементарної сірки > порошок елементарної сірки в аргоні.

У роботі [56, с.60] розглянуто вплив трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl ефірів фосфорної та тіофосфорної кислот у нафтенівій оливі (6 ммоль на 100г оливи) на зношування сталі ШХ-9 на ЧКМТ (діаметр кульок 12,7 мм, число обертів верхньої кульки 600 за хв.).

На рис. 3 показані збірні криві діаметра зношування кульок від навантаження (властивості досліджених ефірів фосфорної і тіофосфорної кислот та результату трибовипробувань на ЧКМТ приведені в табл. 8).

Як видно з рис.3 та табл.8, критичне навантаження, що витримує нафтенова олива, значно зростає у присутності ефірів фосфорної кислоти. Ще більше навантаження витримує олива з ефірами, що містять трихлорметильну групу, при цьому зміна довжини алкільних радикалів в алкоксигрупах або в трихлоралкогрупах практично не впливають на навантажувальну здатність. Аналогічні результати спостерігаються і з

ефірами тіофосфорної кислоти, що містить тіольну та тіонну сірку. Різниця полягала в тому, що введення трихлорметильної групи в ефіри

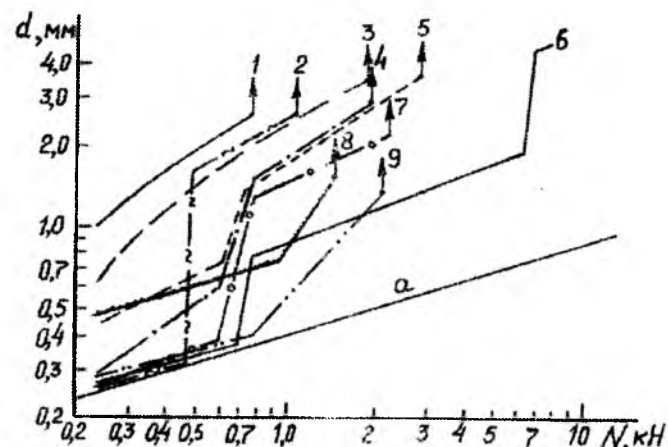


Рис.2. Залежність середнього діаметру шиями зносу кульок зі сталі ШХ-15 при випробуванні на ЧКМТ у середовищі:

- 1- аргон; 2- вазелінова олива; 3- повітря; 4- розчин сірководню;
- 5- сірководень; 6- порошок елементарної сірки в аргоні;
- 7- розчин ди- трет-бутилтетрасульфиду; 8- фтористий водень;
- 9- суспензія елементарної сірки. а- лінії пружної деформації за Герцем

кислоти дають менший ефект, ніж у випадку ефірів фосфорної кислоти. При зростанні вмісту сірки в триалкілфосфітах і триалкілфосфатах критичне навантаження знижується. Кращі результати були отримані в ефірах з тіольною сіркою, ніж з тіонною. Ще більше зниження ефекту спостерігається для ефіру, що містить обидва типи сірки.

Механізм дії протизадирних присадок, що містять фосфор, пояснюють утворенням на поверхнях тертя проміжних плівок з фосфату заліза [57], а тих, що містять сірку, - утворенням плівок меркаптиду заліза [57, с.1] з наступним утворенням сульфиду заліза [58, с.104]. Дослідження антифрикційних властивостей сульфідів показало, що протизадирні властивості зростають з пониженням міцності зв'язку S-S, а протизадирні властивості зростають з пониженням міцності зв'язку C-S [58, с.104].

Протизадирні присадки, що містять хлор, утворюють при терті з металом проміжні плівки хлористого або хлорного заліза, кристали яких мають шарову будову, що зменшує тертя в контакт і збільшує навантажувальну здатність поверхонь тертя [59, с.369].

Стримані результати необхідно врахувати при введенні елементів S, P, Cl в молекулу рослинних олів.

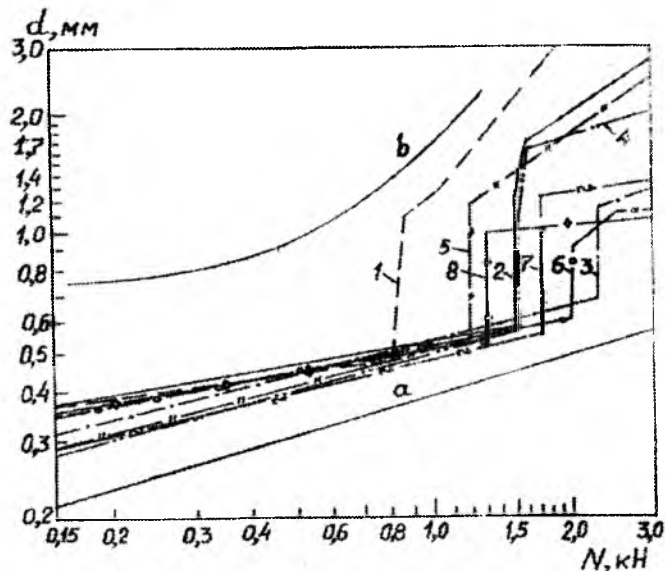


Рис.3 Залежність середнього діаметру плями зносу куляк зі сталі ШХ-9 від осьового навантаження при випробуваннях ефірів з фосфорної та тіофосфорних кислот у нафтенівій оліві [56, с.60]:

1- без добавки;

2- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; 3- $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;

4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; 5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;

6- $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{SPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; 7- $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{OPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;

8- $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{SPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; а- лінія пружної деформації за Герцем;

б- лінія зношування при сухому терті

Властивості досліджених ефірів фосфорної і тіофосфорної кислот [56, с.60]

№ кривої на рис.3	Сполука (добавки до нафтенівій оліви)	Критичне навантаження на ЧКТМ, Н	Температура кипіння, С° (мм рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	-	800	-	-	-
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1500	85-88(3)	1,0164	1,4150
3	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2270	155-156(2)	1,2685	1,4580
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1500	145-146(6)	1,0434	1,4575
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1200	135-136(3)	1,0412	1,4505
6	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{SPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2000	165-167(2)	1,2892	1,4940
7	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{OPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1700	153-154(4)	1,2647	1,4873
8	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_4\text{SPS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1300	-	-	-

Використання олів

Загальні питання використання рослинних олів як мастильних матеріалів розглянуто в роботах [36, с.4; 44, с.275; 46, с.22, 47, с.12Е, 48, с.4; 49, с.6; 50, с.34].

У роботі [1, с.152], наведені приклади використання рослинних олів як мастильних матеріалів:

- пальмової оліви у складі МОГЗ – для прокатки металів;
- рицинової оліви після дегідратації та обробки P_2O_5 – для синтезу антифрикційної і протизносної присадки для черв'ячних передач;
- ріпакової оліви і оліви з суринці у сульфидованому вигляді – для антифрикційних присадок;
- бавовняної оліви у вихідному, гідрованому або сульфидованому вигляді – для багатофункціональних присадок;

* соєвої оливи – для протизносних і антифрикційних присадок

У роботі [37, с.741] приведені порівняльні з нафтовими оливами показники мастильних властивостей, в'язкісно-температурної характеристики, холодостійкості та низької корозійної активності ріпакової оливи, що дозволили її рекомендувати для вузлів тертя. Разом з тим відзначається низька стабільність при гідролізі та дії тепла на ріпакову оливу.

У патенті [31] для безперервного лиття виробів з алюмінію і його сплавів запропонована мастильна композиція на основі 65-95% гліцеринтриолеату, 5-35% рослинної оливи (ріпакової, кукурудзяної, ріцинової, соняшникової, лляної, тунгової, оливкової, кунжутної), 0,05-1% інгібітору окислення 2,6-ди-трет-бутил-п-крезолу або його суміші з пропілгаллатом, 0,01-2% інгібітору корозії міді – 2-меркаптобензолтазолу та бактеріцидних речовин – суміші 4-(2-нітробутил) морфоліну і 4,4-(2-етил-нітрометилену).

У роботі [32, с.685] дана порівняльна оцінка антифрикційних властивостей нафтової оливи HD 90, що застосовується для коробки передач, та рослинних олив. Виявлено, що за протизадірними, протизносними та противтомними властивостями пальмова, кокосова, соєва оливи та олива земляного горіха у 1,8-2,9 рази перевищують нафтову оливу HD 90. Особливу ефективність виявлено для легкої фракції пальмової оливи з антиоксидантами.

У роботах [33, с.132; 48, с.7] дана порівняльна оцінка антифрикційних властивостей гудрону соняшникової, кісточкової та бавовняної олив та кісткового жиру з нафтовою оливою И-12А. Виявлено, що досліджені гудрони рослинних олив мають кращі протизносні і протизадірні властивості у всьому діапазоні досліджених навантажень порівняно з мінеральною оливою И-12А. Додавання у малов'язке мінеральне масло суміші жирних гудронів суттєво знижує коефіцієнт тертя і поліпшує якість металевих поверхонь контакту [48, с.7].

У якості протизадірних і протизносних присадок та композицій мастильних матеріалів досліджені антифрикційні властивості рослинних олив [34, с.174].

У роботі [35, с.891] досліджені властивості ріпакової оливи з присадками, що підвищують її антиокислюючу стабільність, що дозволило розробити мастильні композиції, які значно підвищили (порівняно з нафтовими мастилами) строк роботи гідравлічних систем, трансмісійні і ланцюжкові передачі

В якості антифрикційних присадок до мастильних олив запатентована присадка на основі сульфатованої суміші 25-75% тригліцеридів рослинних олив і 25-75% ненасичених складних ефірів парафіну, наприклад ефіри ненасиченої кислоти C₁₈₋₂₂ і ненасиченого спирту C₁₈₋₂₂ або складного ефіру рослинних олив (переважно ріпакової оливи) [38].

У патенті [43] запропонована екологічно чиста базова олива для гідравлічних рідин з покращеними в'язкісними і низькотемпературними характеристиками. Базова олива містить сурипну або соєву оливу, 0,5-5% антиоксиданту, вибраного з групи метоксифенолу, етоксифенолу, бутилгідрокситолуолу, метоксигідрохінону та інші або неопентилгліколей з монокарбоновою кислотою C₅-C₁₀ або жирних кислот сурипної і соєвої олив, а в роботі [45, с.70] – вихідні рослинні оливи (переважно ріпакова олива) або їх синтетичні ефіри. При порівняльних випробуваннях нафтових та рослинних олив в гідравлічних системах при 50⁰С, тиску 20-36 МПа і часі випробувань 1800 год. відмічено зниження в'язкості (індекс в'язкості знизився від 180 до140) і зростання зносу для нафтових олив і відсутність цих змін для рослинних олив – індекс в'язкості залишився на рівні 210-220 [53, с.281]

У патенті [26] з метою підвищення антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі сульфидованої (1-20% сірки) ріпакової оливи за технологією [14, с.25] або її сумішей з мінеральними оливами у співвідношенні від 10:90 до 80:20 додатково введено 0,1-3,2% дифенілтіосечовини, 0,1-1,7% трифенілфосфіну, 0,1-1,7% бензтриазолу. В цій композиції оптимальний вміст сірки в хімічно зв'язаному вигляді в структурі сульфидованої ріпакової оливи складає 6,5-8,5%, дифенілтіосечовини 1,7-2,45%, трифенілфосфіну 0,1-0,9%, бензтриазолу 0,7-1,26% [15, с.40]. Органічні доданки, що містять трибохемоактивні елементи S, P, N добре розчинялися в сульфидованій ріпаковій оливі або її суміші з мінеральними оливами [19, с.4].

У патенті [3] запропонована концентрат-паста, яка отримана на основі неповного (30-65%) лужного гідролізу суміші ріпакової оливи і продуктів її сульфидування в межах 6-8% з додаванням мінеральної оливи. Концентрат-пасту запропоновано використовувати як мастило для обробки металів тиском (штампування, волочіння, прокатка тощо) і у вигляді водної емульсії – для обробки металів різанням [19, с.34].

У відкритих вузлах тертя сільськогосподарських, лісозаготівельних і будівельних машин і агрегатів використовують кальцеві пластичні мастила на основі ріпакової оливи, досягаючи їх ефективної роботи від -20 до +80⁰С при мінімальному зношуванні і захисту від корозії [9, с.1].

Рослинні оливи рекомендовані використовувати у виробництві пластичних мастил для реборд коліс і стрілкових переводів на залізничних дорогах і трамвайних лініях, для машення кабелів систем подачі в гірничій справі, вузлів підвісних канатних доріг, привідних агрегатів у тунелебудуванні [50, с.34].

Комбіновані мастильні матеріали готують на основі суміші рослинних і нафтових олив та синтетичних рідин при їх сумісності. Для відкритих зубчатих передач використовують мастильний матеріал на основі суміші рицинової і високов'язкої нафтової олив, риб'ячого жиру і ще низки добавок [50, с.34]. Така мастильна композиція стійка до дії вологи, працездатна у широкому діапазоні температур і має антикорозійні властивості. Масляні композиції на основі рослинних олив застосовують у якості консерваційних мастил [50, с.34].

Рослинні оливи широко використовують в MOT3 і технологічному машенні для металообробки. Відомий мастильний матеріал для витягування металевого дроту зі сплавів Ti, Nb, Ta, який містить рослинну та нафтову оливи з добавкою 1-10% порошку графіту [50, с.34].

Як протизносні і протизадирні присадки використовують 3% порошок сірки та 2,5-5% сульфидованої рицинової олив, які додають до пластичних мастил на основі нафтових олив, загущених літєвими і натрієвими милами та силікагелем [5, с.69].

На відміну від нафтової олив у системах рослинна олива – наповнювач виявлено взаємний вплив дисперсійного середовища і наповнювача: додавання до рицинової олив 5-30% порошку слюди, графіту, дисульфиду молібдену приводить до збільшення навантаження до задіру і зменшення зносу при зростанні концентрації наповнювача, при цьому ефективність наповнювача зменшується в рядах:

- * при концентрації 5%: слюда > MoS₂ > графіт;
- * при концентрації 30% : MoS₂ > слюда > графіт [5, 248с.].

Мастила для приладів з покращеними протизносними властивостями готують на полярних оливах, наприклад на рициновій олив [5, с.64], а добавка олеїнової кислоти до нафтової олив зменшує коефіцієнт тертя, а збільшує зношування сталі [5, с.59].

Для отримання пластичних мастил застосовують продукти переробки рослинних олив: саломаси, технічний стеарин, олеїн, 12-оксистеаринову кислоту, частіше – рицинову, ріпакову і бавовняну оливи. Для суміші нафтових і рослинних олив найбільше придатні для загущення літєві мила, при цьому мастила, що отримані на рициновій і соєвій оливах, мають кращі властивості, ніж на пальмовій і бавовняній

оливах [3, 47с.]. Для нафтових дисперсійних середовищ ефективні загущувачі – кальцієві мила, що отримані з дистильованих жирних кислот бавовняної олив [54, с.144].

Висновки

1. Застосування рослинних олив та їх відходів і хімічних модифікації як альтернативи нафтовим оливам і синтетичним рідинам для виробництва рідких олив, присадок, пластичних мастил та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів дозволяє вирішувати складні технічні та екологічні проблеми.
2. Найбільш раціональним є використання рослинних олив (і в першу чергу ріпакової олив) як дисперсійні середовища, їх мила – як загущувачі, а їх хімічні модифікації – як ефективні протизадирні і протизносні добавки. Перспективними в останньому є введення у склад жирних кислот і гліцеридів рослинних олив трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, N.
3. На базі ріпакової олив (вихідної або сульфидованої) та суміші її з мінеральними оливами можливе створення ефективних рідких і пластичних мастил, паст та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів.

1. Виноградова И.Е. Противозносные присадки к маслам. – М.: Химия, 1972. – С.152.
2. Крачун А.Т., Морарь В.Е., Крачун С.В. Исследование смазочных свойств некоторых растительных масел // Трение и износ. – 1990 - Т. 11. - №5. – С.929.
3. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Бандасорв Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1992. – 47с.
4. Дослідження триботехнічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової олив в контексті протизношувально – і протизадирних їх властивостей / В. Кириченко, Л. Кириченко, В. Свідерський, Г. Сіренко, В. Ковтун // Праці симпозиуму «Трибофатика». – 23-27 вересня 2002р., Тернопіль. – Тернопіль: Терноп. держ техн. ун-т ім. І. Пулюя, 2002. – С.733.
5. Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам. – М.: Химия, 1982. – 248с.
6. Синицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. – М.: Химия, 1969. – 376с.
7. Hadlington S // Chem. Brit. – 1991. – Vol. 27. - №1. - P.12.
8. Hubmann A // Mineralöltechnik. – 1989. – Bd. 34, Nr.10. – S.1.

9. Ihrig H. // Mineralöltechnik. – 1990. – Bd. 35, Nr. 8. – S.1.
10. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. – М.: Пищепром, 1974. – 448с
11. Bisht R.P.S., Sivasankaran G.A., Bhatia V.K. // J. of Scientific and Indust. Research. – 1989. – Vol. 48, N4. – С.174.
12. Щербачков В.Г. Биохимия и товароведение масличного сырья. – М.: Пищепром, 1974, 1991. – С.3
13. Краткая химическая энциклопедия. /Под ред. И.Л. Кнулянца. – М.: Химия, 1963. – Т.2. – С.5.
14. Кириченко Л.М., Сиренко Г.О., Кириченко В.І. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М. Міхновського «Хімія і хімічна технологія мастильних матеріалів». - №8. – 1998. – С.25.
15. Кириченко Л.М., Сиренко Г.О. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно - модифікованої ріпакової оливи // Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М. Міхновського «Хімія і хімічна технологія мастильних матеріалів». - №8. – 1998. – С. 40.
16. Von Möller U.J. // Tribologie und Schmierungstechnik. – 1990. – Bd. 37, Nr.4. – S.188.
17. Bhatia V.K., Alka Chandhry, Sivasankaran G.A. // JAOCS. – 1990. – Vol. 67, N1. – P.1.
18. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Сиренко Г.О., Свідерський В.П. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно – модифікованої ріпакової оливи // Зб. наук. праць Технол. ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування». – Хмельницький: Технол. ун-т Поділля, 1996. – С.143.
19. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун //Проблеми трибології. – № 1. – 2002. – С.34.
20. Vries R.J. // Perform. Chem. – 1988. – Vol.3, N2. – С.10, 12, 14, 17.
21. Groszek A.I. // ASLE Trans. – 1962. – Vol.5. – P.105.
22. Rowe C.N. // ASLE Trans. – 1966. – Vol.6. – P.101.
23. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – К.: Техніка, 1978. – С.210.
24. Антифрикционные свойства кремнийорганических жидкостей и нагрузочная способность граничных слоев при трении алифатических и ароматических полиамидов / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, Н.Д. Журавлев // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С.113.
25. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем /В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сиренко, В.В.Ковтун // Зб. «Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах». – Хмельницький: Технол. ун-т Поділля, 2002. – Т.1. – С.100.
26. Пат 18077А (Україна), МКИ С 10М1/28, С10М 1/18. Мастильна композиція / Г.О. Сиренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. - №95031240 Заяв. 20.03.95. Опубл. 17.06.97. – Оф. бюл. «Промислова власність». - №5 – 1997.
27. Пат 37362А (Україна), МКИ С10М1/28, С10М1/18 Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів. – Опубл. 5.03.99.
28. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування // Вісник Технол. ун-ту Поділля, 2001. Ч.1.- №3.- С.95.
29. Кутьков А.А., Сиренко Г.А., Щеголев В.А. Жидкое стекло как смазочный материал для подшипников качения и зубчатых передач // Труды Новочерк. политехн. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки».- 1969.- №215. –С.42
30. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. 280с.
31. Пат. №4775418 (США), МКИ В28В 7/36. Отделяющие составы, содержащие глицерин-триолеат и растительное масло / Bohaychick Sohn, Lansdale Willie. – Заяв. №893728, 06.08.86. – Опубл. 4.10.88.
32. Odi-Owec Steven. Tribological properties of some vegetable oils and fats //Lubric. Eng. – 1989. – Vol.45. –N11. –P.685.
33. Боледзюк М.В., Гологан В.Ф. Смазочные материалы на основе гудронов растительных масел и технических жиров // Матер. докл. всесоюз. науч.-техн. конф. «Трибология и повторные ресурсы». – Кишинев, 20-22.09.89. – Кишинев. – С.132.
34. Bisht R.P.S., Sivasakarrah G.A., Bhatia V.K. Vegetable oils as lubricants and adolitives // J. Sci and Ind. Res. – 1989. – Vol. 48. - №4. – P.174.
35. Lappö Mõki Eero, Stenmorie Cieri, Linden Karl – Erik. Lubricating oil from rapessed oil // Biomass Energy and Ind.: 8 –th Eur. Conf. – Lisbon, 9-13.10.89. – Vol.2. – London – New York, 1990. – P.891.

36. Natural oils to the rescue // *Ind. Lubr. and Tribol.* – 1990. – Vol.42. – N5. – P.4.
37. Schmierstoffe von Acker Einsafr und Eigenschaften von pflanzlichen Ölen und Fetten // *BD i Baumaschinendiensf.* – 1991. – Bd.27. – Nr.9. –S. 741.
38. Пат. №4970010 (США), МКИ С10М 135/06. Производные растительных масел как присадки к смазочным маслам / Erickson Frank, Anderson Robert E., Landis Phillips. – Заяв. №282014, 09.12.88. – Опубл.13.11.90.
39. Голдовский А.М. Теоретические основы производства растительных масел. – М., 1958. –С.3.
40. Белобродов В.В. Основные процессы производства растительных жиров. – М., 1966. –С.3.
41. Руководство по методам исследования, технохимическому и учету производства в масло-жировой промышленности. – Т.5. –Л., 1969. – С.3.
42. Белобродов В.В., Зайцев А.С. Масла растительных БСЭ. –Т.15. –1974. –С.440.
43. Заявка №3927155А (ФРГ), МКИ С10М 169/04, С10Н40/08. Экологически чистое базовое масло для гидравлических жидкостей / Bongardt Frank, Schmid Karl, Wüst Reinold. – Заяв.№Р39271552, 17.08.89. – Опубл.27.02.91.
44. Селезненко Л.В., Лендъел И.В. Растительные масла из семян, выращенных на экологически загрязненных территориях - сырье для смазочных материалов // Тез. докл. 7 нефтехим. симпозиума, Киев, 15-20 окт 1990. – Киев, 1990. –С.275.
45. Lustav Adolf. Rapsöl oder Synthetische Ester. Trend ru umweltschonenden Hydraulikölenl Horscheid // *Ind. – Ans* – 1991. – Bd.113. – Nr9. –S.70.
46. Worgetter Manfred. Schmierstoffe und pflam renölbasis // *Forderungsdienst.* – 1991. – Bd. 39. – Nr1. – S.22.
47. Pauve Ian I., Blasé Melvin G. Development, technical difficulties and economic flasibility of cramble Deseal high temperature erucic acid lubricants // *Amer. Inst. Chem. Eng. Summer Nat. Meet., Penver Colo.* – Aug. 21-24, 1988. – Extend. Abstr. – S.I., s. a. – P.12E.
48. Иванов В.Е., Золотовицкий Я.М. Структурирование смазочных композиций отходами переработки растительных масел // *Химия и технология топлив и масел.* – 1990. – №4. – С.7.
49. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения // *Химия и технология топлив и масел* – 1992. – №6. –С.36.
50. Растительные масла и животные жиры – сырье для приготовления товарных смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов, А. Лукса // *Химия и технология топлив и масел.* – 1992. – №4. – С.34.
51. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський // Тез. доп. Між нар. наук.-техн. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин». – 17-19.10.2001. – м. Хмельницький. – Хмельницький: Техн. ун-т Поділля, 2001. – С.49.
52. Чередниченко Г.И., Фройштетер Г.Б., Ступак П.М. Физико – химические и теплофизические свойства смазочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – С.173.
53. Lappalainen E., Vilenius M., Jokinen K. *Hydraul. Pneum. Mech. Power.* – 1984. –Vol.30. – N358. – P.281.
54. Теория и практика рационального использования горюче-смазочных материалов в технике / А.А. Джамалов, А.Ю. Евдокимов, М.Ю. Юнусов, Д.Д. Рузиева // Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. – 21-23.05.1991. – г. Челябинск. –Челябинск, 1991. – С.144.
55. Павенко Г.Ф. Смазывающие свойства химически активных продуктов, образующихся из органических сульфидов и галогенуглеродов в условиях граничного трения // *Трение и износ.* – 1990. –Т.11. –№5. – С.926.
56. Химическое модифицирование поверхностей трения / П.И. Санин, Е.С. Шепелева, А.О. Мянник, Б.В. Клейменов // *Новое о смазочных материалах.* – М.: Химия, 1967. – С.60.
57. Godfrey D. // *ASLE Trans.* – 1965. – Vol. 8. – P.1.
58. Allum K.G., Forbes E.S. // *J. Inst. Petrol.* – 1967. – Vol. 53. – P.104.
59. Furey M.I. // *Wear.* –1966. – Vol.9. – P.369.

Sirenko H., Savjak O. Vegetable oils as an alternative lubricants and additives. Investigation of lubricating properties of vegetable oils, rape-oil and sulphide rape-oil. It is shown, that the most effective is sulphide rape-oil. Fig 3, Tabl. 8. Litr.59.

Ольга Газришків, Олександр Завойко

ПИТАННЯ ВИБОРУ МАСТИЛ ДЛЯ ЕТИЛЕНОВИХ КОМПРЕСОРІВ НАДВИСОКОГО ТИСКУ

Вступ

До 60% поліетилену високого тиску використовується для виготовлення плівок, 20%- для виготовлення виробів методом лиття і наддуву – тари для харчової промисловості, виробів побутової хімії і дитячих іграшок, 20%- для виготовлення спеціальних плівок, які стійкі до термо- і фотоокисних процесів, конденсаторних плівок і кабельної ізоляції з підвищеними вимогами до теплового старіння і діелектричних властивостей.

У виробництві поліетилену високого тиску [27, с.51] одним із важливих завдань є вибір оливи високої якості для мащення ущільнень циліндрів або штоків етиленових компресорів. Підведення рідкого мастильного матеріалу до пари тертя здійснюють або впорскуванням його в газ на фазі всмоктування (при використанні ущільнення з поршневыми кільцями), або подачею його через отвори свердління ущільнювального елемента (при використанні сальникового ущільнення) [1, с.5; 3, с.3].

Згідно [1, с.5], в компресорах при стиску газів до 22-40 МПа литомі навантаження на ущільнювальні елементи досягають 7-10 МПа. В етиленових компресорах газ стискається від 25 до 120 МПа в першому ступені і від 120 до 250-350 МПа в другому ступені. Таким чином, ущільнювальні елементи цих компресорів зазнають при мащенні впливу граничних питомих навантажень від гідродинамічного до граничного режиму і навіть до заїдання [2, с.19].

В етиленових компресорах використовують такі пари тертя:

- плунжер з азотованої сталі 38ХМЮА або з покриттям карбідом вольфраму, ущільнювальні елементи зі сплизу Бр ОСН 7-13-1;
- втулка циліндру з карбиду вольфраму типу ВК-6, ущільнювальні кільця із спеціального легованого чавуну або із сплизу Бр ОФ 10-1.

Висунуті вимоги до зносостійкості поверхонь тертя: інтенсивність зношування контртіла зі ступу ВК-6 не повинна перевищувати 0,02 мкм / год. або 0,05 мм за 2500 год. роботи компресора. Термін заміни ущільнювальних кілець повинен складати 15000-25000 год. проти досягнутих 2000-12000 год. на нафтових, полібутенових та

полігліколевих олив. Тиск нагнітання становить 200-300 МПа, температура газу в кінці процесу стиску в циліндрі досягає 100 °С, середня швидкість поршня – до 2,5 м/с.

Властивості і природа олив в основному визначають якісні показники кінцевого продукту – поліетилену та надійність роботи ущільнень поршнів і плунжерів етиленових компресорів. Для мащення пар тертя цих компресорів використовують мінеральні (в основному нафтові – «білі» оливи), полібутенові і полігліколеві оливи [3, с.3; 4, с.156].

До олив висунуті такі технічні вимоги: прозорість, безбарвність і відсутність осаду і механічних домішок, в'язкість близько до 450 сСт при 30 °С, 200 сСт при 50 °С, 50 сСт при 100 °С; температура спалаху повинна бути більша, ніж на 20 °С, від максимально допустимої (100-110 °С), але краще не менша 200 °С; температура застигання – не більше 0 °С; кислотне число – не більше 0,4 мг КОН/г; рН 5,5-7,5; число омилення 0 мг КОН/г; вміст води не більше 0,1%; зольність – 0%, точка покамування 1% водного розчину – не більше 80 °С.

За даними виробників нафтових і полігліколевих олив за переважаною кількістю показників задовольняють ці вимоги (табл. 1).

Фізико-хімічні властивості і кількість оливи, що попадає в кінцевий продукт, визначають властивості поліетилену і його застосування для кабельної ізоляції, виробів, що контактують з харчовими продуктами тощо.

Вміст оливи суттєво впливає на такі якісні показники поліетилену як стійкість до теплового старіння та розтріскування і фотоокисних процесів та тангенс кута діелектричних втрат, діелектричну проникність, пробивну електричну напругу, санітарно – хімічні (органолептичні) властивості. Вміст оливи в поліетилені визначають за ІЧ- спектроскопією (градування за розчином у ССl₄), тангенсом кута діелектричних втрат при частоті 10³, 10⁴, 10⁶ Гц, діелектричною проникністю при частоті 10⁶ Гц. Визначаються також показники текучості розплаву в г за 10 хв. (ПТР), зміни границь міцності і текучості при розтягуванні.

Вимоги до фізико-хімічних властивостей поліетилену визначають за ГОСТ 16337-77 (для поліетилену) і ГОСТ 16336-77 (для композицій поліетилену). Діелектричні властивості поліетилену та його композицій визначаються за:

- тангенсом кута діелектричних втрат – за ГОСТ 22372-77;
- електричною міцністю при змінній напрузі частотою 50 Гц – за ГОСТ 64333-71;

- діелектричною проникністю при частоті 10^6 Гц – за ГОСТ 22372-71;
- стійкістю до теплового старіння – за ГОСТ 16336-77

До якісних показників поліетилену варто віднести і блок-ефект (склеювання плівок) та вміст екстрагованих речовин, що знаходяться у первинному поліетилені і які виділяються з нього при вторинній термопереробці. Вміст цих речовин визначається надлишком органічних

Таблиця 1

Характеристика властивостей нафтових і полігліколевих олиव
(за даними виробника)

Показник	Risella - 33	НКМ -40	НКМ - 70	Лапрол 2502 – 2- 70	Солтес - 210 DS
Густина, кг/м ³ , при 20 ⁰ С	884	873	884	1078*	1080*
Коефіцієнт заломлення світла при 20 ⁰ С	1,4820	1,4794	1,4800	-	-
В'язкість динамічна, сПз, при 30 ⁰ С	104	-	-	353	423
В'язкість кінематична, сСт: при 30 ⁰ С	126	80,2	180	417	462
при 50 ⁰ С	42,4	39,3	70,4	182	186
при 100 ⁰ С	8,8	8,8	10,6	54,0	46,8
Кислотне число, мг КОН/г	0,007	0,006	0,006	0,019	0,016
Температура застигання, ⁰ С	-20	-13	-10	-	-
Температура спалаху в закритому тиглі, ⁰ С	202	195	205	216	220
Вміст води, %	0	0	0	-	-
Вміст механічних домішок, %	0	0	0	0	0

* при 30⁰ С

речовин при мащенні етиленових компресорів мінеральними оливами, а також використанням легких мінеральних олив у якості розчинників при перекичному ініціюванні полімеризації етилену.

Техніко-економічне обґрунтування забезпечення мащення ущільнювальних елементів пов'язано не лише із якістю поліетилену, але й з простим компресорного обладнання на ремонт (по 2-7 днів 2-3 рази на рік), що для виробництв високої виробності, яким с синтез поліетилену,

обергається значними економічними втратами. При цьому необхідно додати, що, після кожної заміни ущільнення, виникає необхідність 100-300 год. подавати через лубрикатори надлишок оливи для припрацювання пари тертя. Тоді поліетилен, що вироблений у цей період, містить значну кількість оливи і не відповідає вимогам, що висунуті до матеріалів кабельної ізоляції.

Розчинність рідких олив в етилені

Вихідний робочий газ при виробці поліетилену – сухий етилен (99,0-99,9%), ренга – домішки (пропілен, пропан, етан, метан, водень, азот та інші неагресивні гази). Жорстко контролюється вміст O₂, бо навіть сліди його викликають полімеризацію етилену до реактора.

При вирішенні проблеми мащення етиленових компресорів варто враховувати, що з підвищенням температури газу розчинність олив в етилені зростає, але мінімум розчинності при цьому зміщується у бік більш високого тиску [11, с.3; 12, с.5; 13, с.3]. Таким чином, досягаючи високої мастильної здатності олив, можна знизити температуру в зоні контакту, в якій буде й спостерігатися максимальна розчинність оливи в етилені.

Відомо [11, с.3; 21, с.3], що із збільшенням температури розчинність газу в оливах зростає, але при цьому мінімум розчинності зміщується у бік більших тисків. Крім того, згідно [3, с.3; 11, с.3; 13, с.3; 21, с.3] в загальному випадку із зростанням молекулярної маси олив інтервал тисків, в яких спостерігається мінімум розчинності R, розширюється (рис. 1). При цьому із зростанням молекулярної маси для одного гомологічного ряду вуглеводнів розчинність їх в етилені зменшується. Виходячи з цього, необхідно прагнути використовувати оливи з достатньо великою молекулярною масою.

Відомо [11, с.3], що ізомери розчиняються в газах краще, ніж речовини нормальної будови, а їх газна розчинність рідини і газу зростає із наближенням їх фізичних і хімічних властивостей (рис. 1). Так, в етилені

краще розчиняються оливи з етиленовим та іншим вуглеводневими ланцюгами.

Максимальна розчинність оливи в етилені при температурах до 50-100°C і тисках до 200-300 МПа досить значна і складає, в залежності від природи оливи від 300 до 3000 г/м³ етилену (в перерахунку на нормальні фізичні умови), що становить від 0,25 до 2,5 кг на 1 кг стиснутого етилену [11, с.3; 13, с.3; 22, с.5].

Таким чином, збільшена взаємна розчинність газу і оливи (наприклад, вазелінової, нафтенної, полібутенової) буде знижувати

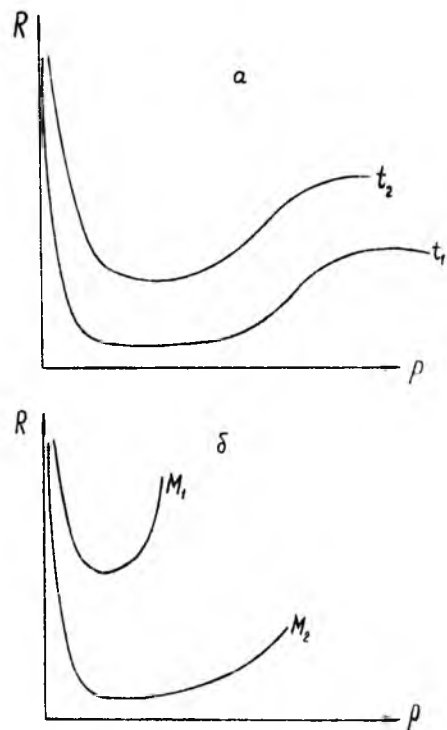


Рис. 1. Узагальнені залежності розчинності рідин у газі при сталій температурі і підвищенні тиску [11]: а- $t_1 < t_2$; б - $M_1 < M_2$

експлуатаційні властивості оливи, що приводить до малого терміну працездатності ущільнень.

Виходячи з цих даних, при виборі оливи для мащення етиленових компресорів необхідно застосовувати оливи з великою молекулярною масою нормальної будови, при цьому можна досягнути ефекту збільшення антифрикційних властивостей за рахунок підвищення в'язкості.

В'язкісно - температурні властивості

В'язкісно температурні властивості машинних, нафтових і поліліколевих оливи для етиленових компресорів надвисокого тиску оцінювали за:

- показниками динамічної η та кінематичної ν в'язкостей при 20, 30, 45, 50, 90 і 100°C (табл. 2);
- термічними коефіцієнтами – співвідношеннями в'язкостей при двох температурах t_1 і t_2 :

$$K_2 = \frac{\nu_{t_1}}{\nu_{t_2}}$$

де ν_{t_1} - кінематична в'язкість при 45 °C (K_1) або при 50 °C (K_2);

ν_{t_2} - кінематична в'язкість при 90 °C (K_1) або при 100 °C (K_2);

(*для полібутенів $K_1 = \nu_{45^\circ} / \nu_{100^\circ}$);

- температурним коефіцієнтом в'язкості

$$TKB_1 = \frac{\nu_{t_1} - \nu_{t_2}}{\nu_{t_2}} \quad \text{або} \quad TKB_2 = \frac{(\nu_{t_1} - \nu_{t_2})k}{\nu_{t_1}}$$

наприклад: для малов'язких і середньов'язких оливи

$$TKB_1 = \frac{\nu_{20^\circ} - \nu_{100^\circ}}{\nu_{100^\circ}};$$

для високов'язких оливи

$$TKB_2 = \frac{\nu_{20^\circ} - \nu_{100^\circ}}{\nu_{50^\circ}} \cdot 1,25;$$

в роботі використали коефіцієнт $TKB_2 = \frac{\nu_{40^\circ} - \nu_{90^\circ}}{\nu_{50^\circ}}$ і $K = 1$;

• інтервальним коефіцієнтом в'язкості

$$\Delta T = \frac{v_{t_1} - v_{t_2}}{t_2 - t_1};$$

в роботі використали коефіцієнт

$$\Delta T = \frac{v_{30^\circ} - v_{90^\circ}}{t_{90^\circ} - t_{30^\circ}}$$

• параметрами α і β кривої $\lg v = \alpha + \beta \lg t$, де β - тангенс тупого кута нахилу прямої $\lg v = \varphi(\lg t)$ до вісі абсцис, в роботі використали більш зручніше для визначення гострого кута прямої залежності в'язкості від зворотної температури:

$$\lg v_i = a_i + b_i \lg \frac{1}{t_i},$$

$$\text{де } b_i = \frac{\lg \frac{v_{t_1}}{v_{t_2}}}{\lg \frac{t_2}{t_1}}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$\text{для } t_1 = 30^\circ \text{C}, t_2 = 90^\circ \text{C} \quad b_1;$$

$$t_1 = 30^\circ \text{C}, t_2 = 60^\circ \text{C} \quad b_2;$$

$$t_1 = 60^\circ \text{C}, t_2 = 90^\circ \text{C} \quad b_3.$$

Меншим значенням показників K_1 , ТКВ і ΔT в'язкісно-температурним властивостям олиव дають високу оцінку.

За тангенсом гострого кута нахилу прямої $\lg \eta = f(\lg \frac{1}{T})$ до вісі абсцис визначили пологість в'язкісно-температурної характеристики оливи: чим менший коефіцієнт b , тим менша зміна в'язкості від температури. Цей параметр застосували на заміну менше визначеного індексу в'язкості.

Результати розрахунків коефіцієнтів K_1 , ТКВ₂, ΔT і b_1 , b_2 , b_3 для нафтових, полігліколевих і полібутенових олив та глицерину зведені в табл.3. Коефіцієнти K_1 , ТКВ₂, ΔT є умовними і застосовуються для оцінки і порівняння в'язкісно-температурних властивостей олив одного рівня в'язкості, а для коефіцієнтів b_1 , b_2 , b_3 цю оцінку можна застосовувати для більш широкого діапазону в'язкостей.

Аналіз результатів, приведених в табл. 2 і 3, показує, що для нафтових олив Vitorex-334, Esso-Christo, 5350, Risella-33, НКМ-40 близької в'язкості кінематична в'язкість дорівнює при 90 °С 10,4-11,3 сСт та при 45 °С 47,8-53,8 сСт; коефіцієнт K_1 коливається від 4,4 до 5,08;

Таблиця 2

Антифрикційні та в'язкісно-температурні властивості і температура спалаху мінеральних і синтетичних олив для етиленових компресорів надвисокого тиску

Олива	Антифрикційні властивості на ЧКМТ		Кінематична в'язкість (мм ² /с) при температурі		Температура спалаху, °С	
	N, H	d, мм	45°С	90°С	закритий тигель	відкритий тигель
1	2	3	4	5	6	7
Vitorex-334	238	0,60	49,7	11,3	206	-
Esso-Christo	213	0,69	53,8	10,6	212	-
5350	205	0,55	52,5	11,9	202	-
Risella-33	199	0,65	49,1	10,4	202	221
Risella-33+50% ПВБЕ	217	0,63	361	68,7	85	170
Risella-17	164	0,93	12,3	4,2	-	-
НКМ-40	203	0,66	47,8	10,7	195	-
НКМ-70	201	0,46	83,2	15,9	205	-
KPL-201	185	0,87	89	15,4	220	-
Witco CL-1000	190	0,45	143	23,0	230	>240
Witco CL-1200	195	0,46	184	26,0	250	>250
Witco CL-1500	220	0,46	215	29,5	250	>250
Компресорна-12(М)	278	0,92	110	11,5	-	-
Індустріальна-20	242	1,07	32,6	9,2	-	-
Авіаційна МС-20	281	0,57	414	20*	-	-
Вазелінова медична	201	0,65	44,6	10,0	-	-
Полі α-олефінова	287	0,61	235**	35,8*	306	-
Полі α-олефінова+4%СКЕІа	277	0,61	258**	39,1*	240	-
Полібутен для сукцинімідних присадок	320	0,45	5839	288*	285	-
Полібутен Тредкар-99	201	0,45	1074	53,7*	275	-

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
Полігліколева КСМ	398	0,77	232	61	218	-
Orites-210 DS	447	0,64	237	59	220	250
Лапрол 2502-2-70	402	0,68	230	60	216	
Лапрол-2002	238	0,62	163	40,5	234	
Лапрол-3003	308	0,41	176	41,8	-	-
Polyol LG-56	320	0,52	175	41,7	-	-
Syntheso D-201	287	0,61	245	62	242	>250
Syntheso D-201N	370	0,56	262	62,2	106	120
Syntheso D-202	451	0,67	265	57,9	238	270
Вгсох CG-1300	328	0,63	205	63,2	214	285
Вгсох CL-1400	369	0,66	222	58,2	247	290

• 100 °С; ** 50 °С

TKB₂ – від 2,6 до 4,57; ΔT – від 1,16 до 2,0 cCm⁰/°C; b₁ – від 1,838 до 2,245; b₂ – від 1,581 до 2,322; b₃ – від 1,997 до 2,903.

Зменшення в'язкості оливи Risella від 10,4 до 4,2 cCm (на ~60%) при 90 °С і від 49,1 до 12,3 cCm (на ~75%) при 45 °С приводить до зменшення коефіцієнтів: K₁ від 4,72 до 2,93 (на ~62%); TKB₂ – від 3,32 до 1,89 (на ~43%); ΔT – від 1,86 до 0,25 cCm⁰/°C (на ~87%); b₁ – від 2,245 до 1,379 (на ~35%); b₂ – від 1,861 до 1,274 (на ~32%); b₃ – від 2,903 до 1,555 (на ~46%).

Зменшення в'язкості оливи НКМ на ~33% при 90 °С і на ~43% при 45 °С приводить до зменшення коефіцієнтів: K₁ на ~15%; TKB₂ на ~31%; ΔT на ~62%; b₁ на ~20%; b₂ на ~22%; b₃ на ~18%.

А для статистичного кополімеру оксидів пропілену та етилену олив КСМ, Orites-210 DS і Лапрол-2502-2-70 [26, С.46] близької в'язкості ці коефіцієнти мало змінюються.

Для полібутенів і мінеральних олив коефіцієнти K₁, TKB₂, ΔT коливаються в широких межах, у той же час коефіцієнти b₁, b₂, b₃ є порівняльними з нафтовими і полігліколевыми оливами.

Таким чином, можна ввести середню суму всіх коефіцієнтів для узагальненої оцінки в'язкісно-температурної характеристики олив (табл. 3). За цією оцінкою отримаємо ряд олив за в'язкісно-температурними властивостями (в порядку високої оцінки):

нафтові > полігліколеві > полібутенові.

Таблиця 3

В'язкісно-температурні характеристики нафтових і полігліколевих олив для мащення етиленових компресорів надвисокого тиску

Олива	В'язкісно-температурні коефіцієнти					
	K ₁	TKB ₂	ΔT	b ₁	b ₂	b ₃
Нафтові:						
Risella-33	4,72	3,32	1,86	2,245	1,861	2,903
Risella-17	2,93	1,89	0,25	1,379	1,274	1,555
НКМ-70	5,23	3,74	3,07	2,303	2,022	2,783
НКМ-40	4,47	2,60	1,16	1,838	1,581	2,278
Esso-Christo	5,08	3,91	1,83	2,215	2,099	2,414
Vitorex-334	4,40	4,57	2,00	2,233	2,322	2,081
5350	4,41	4,11	1,99	2,187	2,176	1,997
Полібутенові:						
Полібутен для сукцинімідних присадок (M-860)	20,27*	8,18	265,8	3,443	3,065	4,070
Полібутен Тредкат 99 (M-460)	20,0*	3,56	27,55	2,283	1,956	2,844
Risella-33+50% полібутену (M-860)	7,02	5,64	13,05	2,693	2,572	2,900
Risella-33+30% полібутену (M-860)	4,87	5,05	1,99	2,214	2,468	1,781
Полігліколеві:						
КСМ	3,80	2,77	6,37	1,804	1,681	2,014
Orites-210 DS	4,02	2,60	6,72	1,873	1,574	2,384
Лапрол-2502-2-70	3,83	2,61	5,95	1,765	1,610	2,030
Гліцерин	8,27	6,61	6,25	2,931	2,783	3,190
Мінеральні:						
Компресорна 12 (M)	5,67	3,68	3,55	2,255	2,004	2,702
Вазелінова	4,47	2,86	1,13	1,872	1,715	2,140
Індустріальна-20	3,53	2,57	0,83	1,686	1,607	1,821
Авіаційна MC-20	6,44	3,75	14,9	2,448	2,009	3,197

Оцінка в'язкісно-температурних властивостей олив за середньою сумою коефіцієнтів b₁, b₂, b₃, які враховують пологість залежності $\nu = f(T)$ на різних температурних ділянках дає інший ряд олив за в'язкісно-температурними властивостями (в порядку високої оцінки):

полігліколеві > нафтові > полібутенові.

Залежності в'язкості від температури і тиску, що представлені на рис. 2-4 [3, с.3; 14, с.3], підтверджують переваги полігліколевих олиив. Так, на рис. 2 приведена залежність динамічної в'язкості η (сПз) для вихідної нафтової (1) і гліколевої (3) олиив і цих олиив у стані насичення етиленом (2 і 4 відповідно) від температури. Як видно з рис. 2, в'язкість полігліколевої олиив Orites 88 DS (сучасне позначення марки Orites

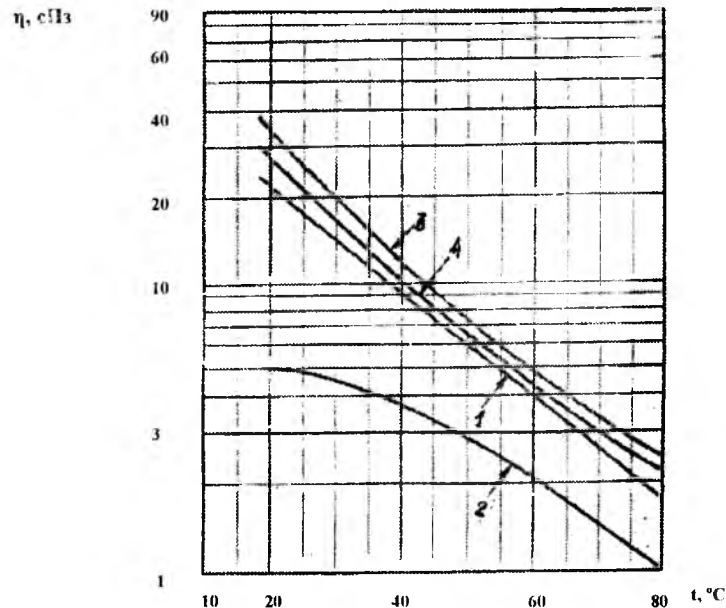


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості вихідної олиив (1,3) та олиив у стані насичення етиленом (2,4) від температури: 1,2 – нафтова олиив SAE-40 (Risella-33); 3,4 – полігліколева олиив Orites 125 DS (Orites 88 DS) [3; 14]

125 DS) мало зменшується при насиченні її етиленом, у той час як насичення етиленом нафтової олиив SAE-40 (типу Risella-33) значно

зменшує в'язкість і міняє саму залежність $\eta=f(t)$.

На рис. 3 і 4 показані залежності динамічної в'язкості від тиску нафтової Codex H23, полігліколевих Orites 88DS (сучасна Orites 125 DS), Ucon 75H 1400, Orites 210 DS (сучасна Orites 270DS) і полібутенових Orites L66 (сучасна Orites 125 MS) та Orites L100 (сучасна Orites 270 MS) олиив при температурах 50° і 80°С.

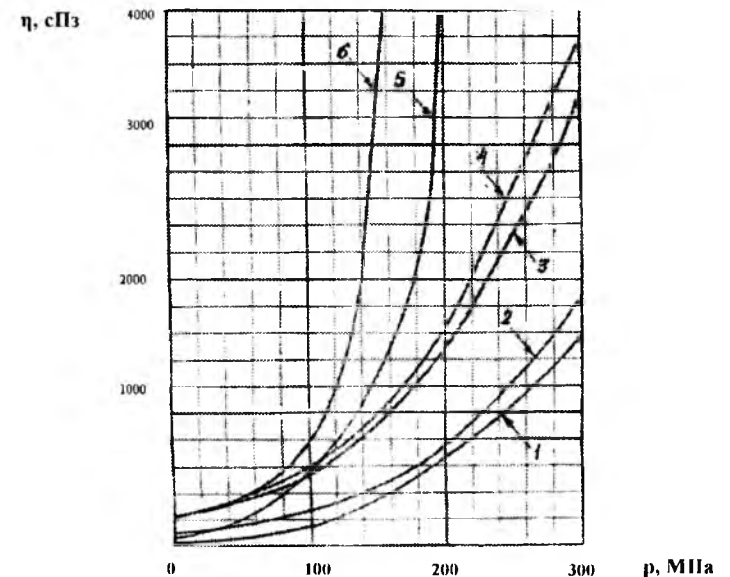


Рис. 3. Залежність в'язкості олиив від тиску при 50°С :

- 1 – нафтова олиив Codex H23; 2 – полігліколева олиив Orites 125 DS (Orites 88DS); 3 – полігліколева олиив Ucon 75H 1400,
- 4 – полігліколева олиив Orites 270 DS (Orites 210 DS);
- 5 – полібутенова олиив Orites 125MS (Orites L 66),
- 6 – полібутенова олиив Orites 270 MS (Orites L 100) [3; 14]

Як видно з рис. 3, для нафтової олиив Codex H23 і низькомолекулярної полігліколевої олиив Orites 125 DS ця залежність носить пологий характер, для високомолекулярних полігліколевих олиив Ucon 75H 1400 і Orites 270 DS в'язкість при збільшенні тиску зростає більш стрімко, а для полібутенових олиив Orites 125 MS і Orites 270 MS ця

стрімкість настільки значна, що виникає питання про можливість застосування полібутенових олиव для мащення при $t > 50^{\circ}\text{C}$ і $p > 150$ МПа.

Разом з тим, полібутенові оливи мають достатньо високі температури спалаху ($t_{сп}$)[20, с.3], які зростають із зростанням молекулярної маси (М):

М	660	700	780	940	1410	1520
$t_{сп}, ^{\circ}\text{C}$	280	325	360	>500	>500	>500

На рис. 4 показані залежності динамічної в'язкості від тиску для полігліколевих олив Orites 125 DS (Orites 88 DS) і Orites 270 DS (Orites 210 DS) при температурі 50 і 80 $^{\circ}\text{C}$. Як видно з рис. 4, збільшення температури приводить до меншої стрімкості залежності в'язкості від тиску, і тим значніший цей ефект зменшення в'язкості і стрімкості, чим більша молекулярна маса полігліколевої оливи.

Антифрикційні властивості

Навантажувальну здатність та протизносні властивості олив досліджували на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) [15, с.5; 16, с.3; 17, с.38; 18, с.33; 19, с.5]: кульки зі сталі ШХ-15 (HRC 52-54) діаметром 12,7 мм; час навантаження 1хв. і 4 год., а число обертів верхньої кульки 1140 і 1470 об. за хвилину при випробуваннях на навантажувальну здатність та протизносні властивості відповідно (в останньому випадку осьова навантага дорівнювала 200 Н).

Результати випробувань на ЧКМТ на навантажувальну здатність (навантаження заїдання на одну кульку N_i) та протизносні властивості (середній діаметр плями зносу d_i) зведені в табл. 2

Як видно з табл. 2, за навантажувальною здатністю оливи розташовані у ряд:

полігліколеві ($N_i=238-447$ Н) > полібутенові ($N_i=190-320$ Н) > мінеральні ($N_i=201-281$ Н) > нафтонові ($N_i=164-238$ Н),

а за протизносними властивостями:

полібутенові ($d_i=0,45 - 0,46$ мм) > полігліколеві (0,41-0,77 мм) > нафтонові ($d_i=0,46-0,93$ мм) > мінеральні ($d_i=0,57-1,07$).

Відомо, що підвищення вмісту вологи в полігліколевих оливах знижує протизносні властивості олив і якісні показники поліетилену.

Додавання до нафтонової (порівняйте Risella-33 і Risella-33+50%полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ) [5]), полі- α -олефінової (порівняйте цю оливу та її при додаванні 4% СКЕПа) та полігліколевої (порівняйте Syntheso D-201 та Syntheso D-201 N) оливе протизадирних,

протизносних і в'язкісних присадок приводить до значного зниження температури спалаху (табл. 2).

Сумісність олив з поліетиленом

Досліджували властивості поліетилену марки 10803-020, отриманого в автоклавному реакторі при мащенні компресорів нафтоною оливою Risella-33, та її штучних сумішей з 0,10 та 0,15% олив: полігліколевих Orites-210 DS та Syntheso-201 N, полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ) та суміші 70% ПВБЕ+30% Risella-33 без або з додаванням термостабілізаторів та 0,1-0,5% інгібіторів ланцюгового процесу окислення - іонол, нонокс, діафен.

Штучні суміші отримували на лабораторному змішувачі «Венбері» при змішуванні на протязі 5-7 хв. при 120-130 $^{\circ}\text{C}$. Дані готували пігулки, які піддавали вальцюванню при 160 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ і фрикції 1:1,2 на протязі 2-16 год.

Визначали такі показники:

- тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ при частоті 10 6 Гц за ГОСТ 22372-77;
- електричну міцність $U_{кр}$ при змінній напрузі частотою 50 Гц за ГОСТ 6433.3-71;
- діелектричну проникність ϵ при частоті 10 6 Гц за ГОСТ 22372-77;
- густину ρ , границю текучості σ_T , границю міцності σ_B та відносне подовження при розриві за ГОСТ 16337-77.

При цьому враховували методи визначення органолептичних, діелектричних, фізико-механічних властивостей і стійкості до термоокисного старіння [23, с.58, 24, с.55; 25, с.56]. Так, поліетилен для кабельної ізоляції за ГОСТ 16336-79 повинен мати такі показники:

- тангенс кута діелектричних втрат при частоті 10 6 Гц не більше $\text{tg } \delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$;
- діелектрична проникність при частоті 10 6 Гц не більше $\epsilon \leq 2,3$;
- електрична міцність при товщині зразка 1 мм і змінній напрузі 50 Гц не менше $U_{кр} \geq 40$ кВ/мм.

Результати лабораторних досліджень зведені в табл. 4. Як видно з табл. 4, стійкість до теплового старіння для поліетиленових композицій

Таблиця 4

Фізико-механічні та діелектричні властивості поліетилену марки 10803-020, синтезованого при попаданні нафтової оливи Risella-33, при додаванні 0,15% різних олив і термооксидантів 01 і 02

Рецептура	Добавки оливи	Час теплового старіння, год	ρ , кг/м ³	ПТР, г/10 хв.	tg δ , 10 ⁻⁴	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	$\sigma_{\text{т}}$, МПа	γ , %
-	-	0	918,5	2,05	1,0	12,65	9,91	630
-	Syntheso - D201 N	0	919,2	2,16	2,11	12,75	10,39	613
0,2	Syntheso - D201 N	0	919,5	2,07	1,95	13,54	10,89	595
0,2	Syntheso - D201 N	6	-	11,6	10,95	9,32	10,89	555
0,2	Syntheso - D201 N	8	-	не втр	16,8	8,50	9,90	430
0,1	Syntheso - D201 N	0	920	2,15	1,95	12,96	10,3	598
0,1	Syntheso - D201 N	6	-	2,21	1,99	12,85	10,2	574
0,1	Syntheso - D201 N	8	-	2,26	4,28	11,67	10,0	563
-	ПВБЕ	0	918,3	2,15	1,68	12,56	10,4	583
0,2	ПВБЕ	0	918,5	2,22	1,65	13,54	11,09	608
0,2	ПВБЕ	6	-	2,41	1,71	13,44	10,79	561
0,2	ПВБЕ	8	-	2,51	2,5	13,34	10,59	560
0,1	ПВБЕ	0	918,5	2,20	1,15	12,75	10,79	593
0,1	ПВБЕ	6	-	2,22	1,52	12,16	10,20	565
0,1	ПВБЕ	8	-	2,30	1,85	11,28	9,42	577
-	ПВБЕ+30% Risella-33	0	918,3	2,06	1,98	12,56	9,71	600
0,2	ПВБЕ+30% Risella-33	0	918,3	2,37	2,10	13,63	11,09	612
0,2	ПВБЕ+30% Risella-33	6	-	2,39	2,19	12,26	10,04	555
0,2	ПВБЕ+30% Risella-33	8	-	2,44	2,72	11,48	9,91	550
0,1	ПВБЕ+30% Risella-33	0	918,3	2,22	1,05	13,54	10,40	603
0,1	ПВБЕ+30% Risella-33	6	-	2,32	1,36	12,85	10,20	600
0,1	ПВБЕ+30% Risella-33	8	-	2,35	1,44	12,36	9,91	593

визначається природою оливи, її вмістом в полімері та активністю і вмістом термостабілізатора – антиоксиданта. Так, для рецептур із вмістом 0,05% оливи Orites-210DS і 0,1-0,2% стабілізатора нонокс WSP стійкість до теплового старіння визначається 8 год., що відповідає нижній толерантній границі за ГОСТ 16336-77, для етиленових композицій з вмістом 0,05% оливи полівінілбутилового ефіру складає більше 14 год.

Як видно з табл. 4, додавання 0,15% полігліколя Syntheso - D201 N з присадкою до вихідного та з термоприсадками (за рецептурами 01 та 02) поліетилену приводить до значних змін фізико-хімічних та діелектричних властивостей. Так, для рецептури 02 термічне старіння за 8 год. приводить до зниження: tg δ від 1,95 до 16,8 \cdot 10⁻⁴, $\sigma_{\text{н}}$ від 13,54 до 8,5 МПа, $\sigma_{\text{т}}$ від 10,89 до 9,9 МПа, γ від 595 до 430%, а для рецептури 01 ці зміни менші: tg δ від 1,95 до 4,28 \cdot 10⁻⁴, $\sigma_{\text{н}}$ від 12,96 до 11,67 МПа, $\sigma_{\text{т}}$ від 10,3 до 10,0 МПа, γ від 598 до 563%. Додавання 0,15% вихідного полівінілбутилового ефіру або у суміші з Risella-33 до вихідного та з термоприсадками поліетилену приводить до малих змін його властивостей (разом з тим ці зміни в деякій мірі менші для рецептури 01, ніж 02) для показників: tg δ від (1,05-2,1) \cdot 10⁻⁴ до (1,44-2,72) \cdot 10⁻⁴, $\sigma_{\text{н}}$ від (12,75-13,63) МПа до (11,28-13,34) МПа, $\sigma_{\text{т}}$ від (10,4-11,09) МПа до (9,42-10,59) МПа, γ від (593-612)% до (550-593)%.

Обмеження мащення і витрати олив

Одним із шляхів вирішення проблеми економії наливо-мастильних матеріалів і зниження кількості оливи, що потрапляє в кінцевий продукт, є обмеження витрат оливи при терті і зношуванні суміжних поверхонь.

Промисловий експеримент по визначенню оптимальної витрати олив Orites- 270 DS, Risella-33 і Лапрол-2502 (ТУ 6-05-1930-82) був проведений на етиленових компресорах установок фірми ІСІ з автоклавним ректором і "Полимир-50" з трубчатим реактором [2, с.19; 3, с.3]. Ці установки відрізнялися за конструкцією і виробністю етиленових компресорів: виробність установки "Полимир-50" у чотири рази вища за установку фірми ІСІ.

При заміні нафтової оливи Risella-33 на полігліколеву оливу Лапрол-2502 і зниження її подачі з 4,8 до 0,8 кг/год. на компресорах ІІ каскаду установки фірми ІСІ термін роботоздатності ущільнювальних елементів із спливу зменшився у два рази, при цьому в поліетилені містилося біля 0,05% оливи і він за стійкістю до теплового старіння, дії кисню, санітарно-хімічним, діелектричними та антиблокіровочними властивостями був близький до вимог ГОСТ 16337-77. В тому випадку,

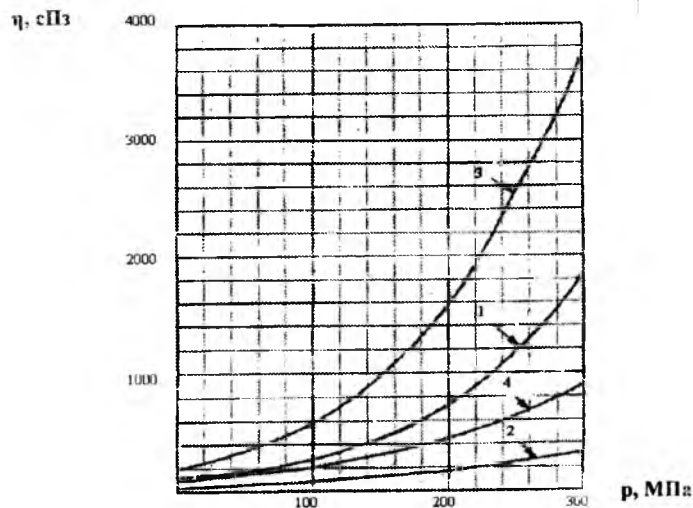


Рис. 4. Залежність динамічної в'язкості полігліколевої оливи від тиску при температурі 50°C (1,3) і 80°C (2,4):
1,2 – Orites 125 DS (Orites 88 DS); 3,4 – Orites 270 DS (Orites 210 DS) [3; 14]

коли вміст полігліколевої оливи Orites- 270 DS в поліетилені складав 0,02-0,04%, товарний поліетилен відповідав вимогам ГОСТу і світовим стандартам [2, с.19].

При зниженні подачі полігліколевих оливи Orites- 270 DS і Лапрол-2502 на компресорах II каскаду установки "Полімир-50" з 41,5 до 14 кг/год. і з 41,5 до 10-12 кг/год. відповідно вміст оливи у поліетилені знизився в 3-4 рази і становив 0,09-0,15% та 0,06-0,08 для Orites- 270 DS і 0,10-0,12% для Лапролу-2502, але це не вирішувало проблему отримання поліетилену для кабельної ізоляції (вміст полігліколевих оливи в поліетилені менше 0,02-0,04%). При цьому виробність установки зросла в 2,6 рази, а термін роботоздатності ущільнювальних елементів споживачів зменшився в 2-3 рази і становив 2-3 місяці за поршневыми кільцями компресорів I ступеня (до експерименту 6 місяців) і 6-8 місяців за сальниковими ущільненнями компресорів II ступеня (до експерименту 12 місяців) [2, с. 19].

Таким чином, при використанні нафтових оливи знижується коефіцієнт використання етиленових компресорів, а при застосуванні полігліколевих оливи – якісні показники кінцевого продукту – поліетилену.

У вирішенні проблеми мащення етиленових компресорів можна виділити такі напрямки:

- зменшення кількості полігліколевих оливи, що надходить в поліетилен;
- підвищення в'язкості і навантажувальної здатності і покращення в'язкісно-температурних характеристик нафтових оливи і полігліколевих оливи;
- заміна ущільнювальних елементів із споживачів високоякісними термогнучкими полімерними матеріалами типу графелон [7, с.44; 8, с.110, 9, с.179; 10, с.5].

Незважаючи на конструктивні розробки, що спрямовані на зниження забруднення оливами етилену і, відповідно, зниження їх вмісту в поліетилені, залишається актуальною робота по створенню нових синтетичних мастил і мастильних композицій, які забезпечували б підвищення надійності і строку служби ущільнень компресорів II каскаду і які не виявляють від'ємного впливу на властивості поліетилену, особливо для кабельної ізоляції.

Застосування оливи у промисловості

В промисловості застосовують нафтові оливи, які практично виготовлені за однією технологією і які мають близькі фізико-механічні і фізико-хімічні властивості і які відрізняються за торговими марками фірм-продуцентів: Risella-33 фірми Shell, ELF Aquitaine (Франція), Vitorex-334, Esso-Christo, 5350 фірми Mitsui (Японія), KPL-201 фірми British Petroleum (Велика Британія) і австрійське відділення фірми Technol (Велика Британія) і голандське відділення цієї фірми, НКМ-40 фірми НІЗ (м. Ярославль, Росія) тощо.

Нафтові оливи, попадаючи у кінцевий продукт, не знижують якісні показники поліетилену, але мають суттєві недоліки:

- значну розчинність етилену в оливі і пов'язане з цим явищем значне зниження в'язкості та інших гідродинамічних властивостей, примушує подавати на мащення значну кількість оливи,
- значну розчинність оливи в етилені, що приводить до значного

попадання оливи в поліетилен, наслідком чого є зростання екстрагованих речовин і «димлення» маси при переробці поліетилену на вироби, та до нагароутворення на поверхнях поршнів;

- низьку навантажувальну здатність, що примушує обмежуватись етиленовими установками малої і середньої виробності при терміні служби ущільнень 1000-4000 год.

З метою підвищення в'язкості у нафтові оливи додають низькомолекулярні поліізобутилені і полібутени Polyvis фірми Dresser Petroleum Co. з молекулярною масою від 400 до 1500 [20, с.3]. Використовують також високомолекулярні поліізобутилені [2, с.19, 3, с.3], низькомолекулярний поліетилен [3, с.3], метилові ефіри метакрилової або акрилової кислот [28, 14с.], полівінілбутиловий ефір [5]. Тут відкривається широкий діапазон зміни в'язкості.

Для мащення етиленових компресорів використовують також чисті полібутенові оливи Orites L 66 та Orites L100 (фірми ELF Aquitaine), фірми Witco і Houfix200 та білу оливу BP Olex WM2631, яка загущена комплексною присадкою: для підвищення в'язкості – поліізобутилен, інгібітор окислення – 0,1% розчин фенольної сполуки, для підвищення протизносних властивостей – 0,1% ефірна сполука.

Фірма Burckhardt для компресорів високої виробності використовує чисті полібутенові оливи Polybutene-8, Polybutene-12 (Chevron), Indopol L100 фірми Amoco-Fina або їх суміші з нафтовими оливами, наприклад мастило Sonneborn-1200 фірми Witco Chemical Sonneborn (аналог Orites L66) [3, с.3].

Загущені полібутенові оливи Witco CL 1000 PH LA 3, Witco CL 1200 PH LA 3 і Witco CL 1500 PH LA 3 фірми Witco (США, голандське відділення) широко використовують фірми Ingersoll-Rand (США), Dresser – Clark (США), Burckhardt (Швейцарія), Nuovo-Pignone (Італія), Esslingen (ФРН), Hitachi (Японія) при тисках етилену до 350 МПа.

При позитивній сумісності нафтових, полібутенових і загущених білих олив з поліетиленом нормується їх максимальний граничний вміст у товарному продукті – 0,1% з метою зменшення ефекту «димлення» при переробці поліетилену.

Синтетичним оливам – полігліколям віддають перевагу компресорні фірми Burckhardt, Esslingen, Clark, Nuovo-Pignone, Ingersoll тощо.

До цих олив відносять:

- низькомолекулярні Orites-88 DS (ELF, Франція);

- високомолекулярні Orites-210DS (ELF, Франція) із співвідношенням оксидів етилену і пропілену 72,8:27,2 (аналог цієї оливи Лапрол 2502-2-70);
- Breox CL 1300, Breox CL 1400, Breox CL 660 без присадки і з присадками Breox PC 1314, Breox PC 1315, Breox PC 1316 (British Petroleum Co);
- Syntheso D 201, Syntheso D 201 N(з присадкою), Syntheso D 202 (Bochaco, Klüber, ФРН);
- низьков'язкі Ucon 75 H1400, Ucon PE-159 і високов'язкі Ucon PE-320, Ucon PE-350 (Union Carbide, США);
- EXD 62/152H, EHD62/152 H із співвідношенням оксидів етилену і пропілену 48:52 (Mobiol-Oil, США);
- високов'язкі Polyol LG-56.

Полігліколеві оливи, порівняно з нафтовими, мають такі переваги:

- практично не розчинні в етилені, при їх насиченні етиленом в'язкість та інші гідродинамічні, протизадірні та протизносні властивості не змінюються;
- мають високі адгезійні і адсорбційні властивості до поверхні металів, добре змочують їх поверхні, утворюючи на них міцні граничні шари, що визначає їх високі протизадірні і протизносні властивості;
- мало змінюють в'язкість з підвищенням тиску;
- мають високу в'язкість і пологі в'язкісно-температурну характеристику.

Крім того, за даними фірми Esslingen строк роботи ущільнювальних елементів при мащенні полігліколевими оливами в 3-5 разів більший і зростає від 1000-4000 год. для нафтових і полібутенових олив до 5000-15000 год. для полігліколевих олив, а за даними фірми ELF витрати на 1 т товарного поліетилену при переході від мащення нафтовими оливами до полігліколевої Oirtes 210 DS знизилися від 3-4 до 1 кг/т.

Разом з тим від 0,02 до 0,15% полігліколевих олив, що попадає в кінцевий продукт – поліетилен, знижує стійкість поліетилену до теплового старіння і фотоокисних процесів, органолептичні показники і електроізоляційні властивості: при вимогах до кабельного поліетилену

тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta < 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ навіть при вмісті Orites 210DS 0,02-0,04% $\delta > 1 \cdot 10^{-4}$. Щодо за даними фірми ELF повністю виключає використання полігліколевих оливі для виробництва кабельного поліетилену. Так, для полігліколевої оливи Вгеох її вміст в поліетилені не повинен перевищувати 0,03-0,05% з-за сильного впливу на властивості поліетилену.

Висновки

1. При використанні нафтових і полібутенових оливі для мащення партертя етиленових компресорів надвисокого тиску значно знижується коефіцієнт використання компресорного обладнання, а при використанні полігліколевих оливі знижуються властивості поліетилену – діелектричні і санітарно-гігієнічні показники та стійкість до атмосферної та електромагнітної дії.

2. Легування компресорних мастил відомими в'язкісними, протизадирними або іншого призначення присадками значно знижує температуру спалаху оливи та знижує діелектричні властивості поліетилену.

3. Шляхами пошуку ефективних компресорних оливі є легування їх високотемпературними або в'язкісними присадками близької природи до відповідно нафтових і полігліколевих оливі.

1. Новиков И.И., Захаренко В.П., Ландо Б.С. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах. – Л.: Машиностроение, 1981. – С.5.
2. Определение оптимального расхода смазки цилиндров компрессоров установок полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – №1. – С.19.
3. К вопросу о подборе масел для производства полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А.Сиренко, А.Г. Платонов– М.: НИИТЭХИМ, 1987. – С.3
4. Сиренко Г.А., Гриневич Р.В., Новиков И.И. Проблема смазки этиленовых компрессоров высокого давления и работоспособность смазок при экстремальных условиях // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. – 27-29.05.80. – Новочеркасск: НПИ, 1980. – С.156.
5. Смазка для этиленовых компрессоров сверхвысокого давления: А.с. 1063105 СССР, МКИ С 10 М1/28 / Г.А. Сиренко, Новиков И.И., Захаренко В.П., Завойко А.М. И ДР. - №3263977; Заяв. 23.03.81; Опубл. 1983. – Бюл.№47.

6. Пономарев А.Ф., Гедык П.К. Смазка оборудования. – М.: Машиностроение, 1962. – С.3.
7. Сиренко Г.А. Антифрикционные материалы графелон и флубон // Машиностроение и металлообработка. – №20. – 1977. – С.44.
8. Сиренко Г.А., Свицерский В.П., Герасимов В.Д. Антифрикционные термостойкие полимеры. – К.: Техніка, 1978. – С.110.
9. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – К.: Техніка, 1985. – С.179.
10. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон. – Дис. на ... докт. техн. н., Ін-т пробл. матеріалознавства НАНУ. – 1997. – С.5.
11. Тарзиманов А.А., Маряшев А.В. Исследование теплофизических свойств этилена при высоких давлениях // Труды Казанского хим.-технолог. ин-та. – № 90-73. (Гос. рег. №76036195) – Казань, 1976. – С.3.
12. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. – М.: Госхимиздат, 1952. – С.5.
13. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители. – М.: Наука, 1974. – С.3.
14. Рекламная информация фирмы ELF Aquitaine (Франция) на выставке «Нефтегазэкспо-79». – Москва, 26.11-5.12.79. – М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1979. – №18 / 12. – С.3.
15. Матвиевский Р.М. Температурный метод оценки предельной способности машинных масел. – М.: АН СССР, 1956. – С.5.
16. Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д. Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание. – М.: АН СССР, 1962. – С.3.
17. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Вопросы теории трения, износа и смазки. – Т.215. – Новочеркасск: Новочерк. политехн. ин-т, 1969. – С.38.
18. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С.33.
19. Магвиевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. – М.: Наука, 1971. – С.5.

20. Polybutene – Polyvis // Bulletin «Cosden Petroleum Corporation». – Перевод № Р-121. – Л.: ВНИИНЕФТЕХИМ, 1964. – С.3.
21. Шагихметов Р.А. Исследование вязкости, плотности масел и влияние растворенного газа на величину вязкости при давлениях до 100-200 МПа // Автореф. канд. дис. – Казань, 1981. – С.3.
22. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. – М.: Госхимиздат, 1952. – С.5.
23. Гигиенические свойства ПЭНП, выпускаемого в трубчатых реакторах нового типа / Л.В. Сухарева, Б.Ю. Калинин, А.В. Подяков, И.Н. Андреева // Пласт. массы. – 1979. - №3. – С.58.
24. Корнеева Н.А. Экспресс-метод оценки токсичности полимерных материалов // Пласт. массы. – 1979. - №3. – С.55.
25. Сухарева Л.В., Калинин Б.Ю., Карасев А.Н. Влияние компрессорных масел на органолептические свойства ПЭНП // Пласт. массы. – 1979. - №7. – С.56.
26. Гладковский Г.А. Ассортимент простых олигоэфиров для получения полиуретанов // Пласт. массы. – 1979. - №8. – С.46.
27. Компрессоры каскада II для установок типа Полимир/ И.И. Новиков, М.И. Френкель, И.С. Данилов и др. // Пласт. массы. – 1979. - №8. – С.51.
28. Рогачева Л.М., Немков А.В. Разработка технологии получения присадок на базе нефтяного сырья и активных элементов. 5. Изучение свойств сополимеров молекулярного веса 2000-3500. – Куйбышев: ГОСНИИНП., 1961. 14с.

Zavoiko O., Havrischkiv O. Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. Investigation of properties of naphthene, polybutene, polyglycol lubricants for ethylene high - pressure compressors Fig. 4, Tabl. 4, Litr. 28.

ЗМІСТ

Неорганічна хімія

- Антон Полотай.** Структурологічні основи створення нанокристалічної кераміки на основі титанату барію-----3
- Наталія Оринчук, Семен Лісняк.** Кристалоквазіхімічні дослідження дефектів гематиту при введенні домішок оксиду магнію та вивчення механізму реакції розчинення дефектного оксиду заліза в кислоті-----15

Органічна хімія

- Михайло Хома, Тетяна Мандрика, Ірина Сулим, Єлизавета Дакс.** Дослідження процесу синтезу кремнійстийбійфосфорного катіоніту-----21
- Сергій Курта, Микола Хабер, Олександр Закржевський.** Дослідження способу утилізації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану—29
- Роман Вишневський, Борис Литвин, Сергій Рудий.** Алкілімідазоліни як інгібітори кислотної корозії-----35

Композиційні матеріали

- Тетяна Мосіна, Олег Григор'єв.** Отримання, структуроутворення та властивості композиційних матеріалів системи $tin-aln$ для вузлів тертя з підвищеною зносостійкістю-----40
- Геннадій Сіренко, Анатолій Будник, Олександр Шийчук.** Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками-----55

Високомолекулярні сполуки

- Руслан Складанюк.** Кінетика процесів формування наповнених епоксидних смол-----84
- Наталія Луцишин.** Перфторполієфіри і їх ефективність, в порівнянні з термостійкими синтетичними рідинами, як основа для мастильних матеріалів-----103

Огляди. Рецензії

- Геннадій Сіренко, Оксана Сав'як.** Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки-----117
- Ольга Гавришків, Олександр Завойко.** Питання вибору мастил для етиленових компресорів надвисокого тиску-----142

CONTENS

Inorganic chemistry

- Polotai A.* Structurological fundamentals of creation the nanocrystalline barium titanate ceramic-----3
Orinchuk N., Lisnyak S. Crystalquasichemical investigation of defects of Fe₂O₃ under influence of admixtures MgJ and investigation of mechanism of dissolving defective Fe₂O₃ in the acids-----15

Organic chemistry

- Khoma M., Mandrika T., Sylim I., Daks Ye.* Research of process of synthesis siliconstibium of phosphoric cation exchange resin-----21
Kurta S., Haber N., Zakrzhevsky A. Investigation of the method utilization of the chlororganic waste production 1,2-dichlorethane-----29
Vyshnevsky R., Litvin B., Rudji S. Alkylimidazolines as inhibitors of acid corrosion-----35

Composite materials

- Mosina T., Grigoriev O.* Fabrication, formation of structure and properties of composite materials of TiN - AlN system for friction parts with high wear resistance-----40
Sirenko H., Budnik A., Shyichuk A. The model of antiabrasive composite material on the basis polymers fill with spherical and ellipsoidal particles-----55

Polymer connections

- Skladanjuk R.* Kinetics of the process of filled epoxide polymers formations-----84
Lutsyshin N. Perfluoropolyether and their efficiency, in matching with repmostability by synthetic liquids, as a basis for lubricant materials-----103

Reviews and monographes

- Sirenko H., Savjak O.* Vegetable oils as an alternative lubricants and additives-117
Zavoiko O., Havrischkiv O. Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors-----142

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

ВІСНИК

Прикарпатського університету

ХІМІЯ
Випуск III

Видається з 1995 р.

Адреса редколегії: 76000 м. Івано-Франківськ
вул. Галицька, 201,
Прикарпатський університет
Природничий факультет, тел. 3-97-95

Видання
Українська видавнича спілка
01034 м. Київ вул. Ярославів вал, 9, кім. 5

Ministry of Education and Nature of Ukraine
Precarpathian University named after V. Stefanyk

NEWSLETTER
Precarpathian University named after V. Stefanyk

CHEMISTRY
2nd issue
Published since 2001

Publishers' address: Natural department,
Precarpathian University named after V. Stefanyk
201 Galytska street
76000 Ivano-Frankivsk city
Ukraine

Літературні редактори – Олександр Шийчук, Геннадій Сіренко
Комп'ютерний набір і верстка – Наталія Луцишин, Лілія Мідак,
Ольга Гавришків

Технічний редактор – Ірина Малахова

Здано до набору 25.12.2002 р. Підписано до друку 27.12.2002 р. Формат 60x84/16. Папір офсетн.
Літ.гарн Умовн. друк арк. 8,3.Видавничих арк. – 8,6. Наклад 300 прим.