СИНЕРГІЧНІ ЕФЕКТИ У СУМІШАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПІД ЧАС МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛІВ

С. В. ЛЕВЧЕНКО, В. М. ЛЕДОВСЬКИХ

Національний авіаційний університет, Київ

Досліджено вплив окремих поверхнево-активних речовин (ПАР) та їх сумішей на поверхневий натяг нейтральних водно-сольових розчинів і мікротвердість сталі. Для визначення залежності зазначених чинників від співвідношення молярних концентрацій компонентів сумішей застосовано метод ізомолярних серій. Показано, що для композицій ПАР з різною полярністю функціональних груп характерним є явище синергізму з вираженим екстремумом за певного співвідношення концентрацій складників. Його розташування на межі поділу рідина–повітря і рідина–метал має симбатний характер, що можна пояснити взаємним притяганням функціональних груп на різних межах поділу фаз.

Ключові слова: *поверхнево-активні речовини, адсорбція, мікротвердість металів, метод ізомолярних серій.*

Поверхнево-активні речовини (ПАР) отримали широке застосування в усіх галузях господарства. Їх використовують як миючі засоби різного призначення, флотоагенти, піноутворювачі, стабілізатори емульсій, інгібітори корозії металів у розчинах електролітів тощо. Важливим напрямком застосування ПАР є створення на їхній основі мастильно-охолоджувальних рідин (МОР) для механічної обробки і різання металів та подальшого нанесення на їхню поверхню лакофарбових, металічних, полімерних та інших покривів. Адсорбція ПАР на металах сприяє видаленню з їхніх поверхонь різного типу забруднень та викликає зниження поверхневої енергії, що полегшує деформування деталей під час механічної обробки (ефект Ребіндера) [1–6].

Застосування окремих ПАР та їхніх промислових аналогів з однаковою полярністю та зарядом функціональних груп зазвичай характеризується помірною ефективністю. Це зумовлено насамперед тим, що вони нездатні забезпечувати на межі поділу фаз високих концентрацій і щільних адсорбційних плівок. Найчастіше утворюються “ажурні” шари внаслідок взаємного електростатичного відштовхування одноіменно заряджених частинок адсорбованих ПАР [2].

У зв’язку з цим заслуговує на увагу розробка і використання спеціально підібраних сумішей ПАР, які здатні виявляти ефекти нададитивності – синергізм. Так, під час застосування ПАР як адсорбційних інгібіторів кислотної корозії сталі високоефективними виявилися комбінації речовин з катіонними і аніонними функціональними групами. В їхньому поверхневому шарі виникають сили взаємного притягання між різноіменно зарядженими частинками, що призводить до значного підвищення концентрації ПАР на межі поділу фаз і це підтверджується електрокапілярними вимірюваннями адсорбції речовин на ртуті у кислих розчинах за потенціалів, рівних корозійним потенціалам сталі, виражених у приведеній або φ-шкалі потенціалів Антропова. Подібні синергічні ефекти спостерігали і для сумішей ПАР на основі промислових побічних продуктів і відходів [2, 7–10].

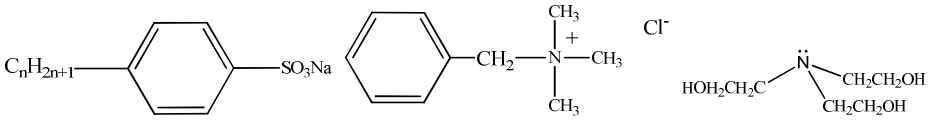
Контактна особа: В. М. ЛЕДОВСЬКИХ, e-mail: uchneftexim@bigmir.net

Показано, що за кислотної корозії сталі під час її травлення інгібіторні ПАР здатні не тільки зберігати, але й поліпшувати механічну тривкість металів, пластифікувати їхні поверхневі шари і знижувати мікротвердість [2, 11–13]. Ефекти миючої і пластифікувальної дії ПАР спостерігали і в системах сталь–нейтральні водно-сольові середовища [3–6, 14], причому на окремих прикладах виявлено, що ефективність їхнього впливу суттєво зростає за переходу від окремих додатків до композицій ПАР синергічної дії [14–16].

Можна вважати, що зазначені уявлення щодо природи синергізму мають загальний характер у сумішах адсорбційних ПАР з різними функціональними групами і реалізуються на різних межах поділу фаз.

Мета роботи – дослідити поверхневу активність та механізм дії комбінованих складів аніоно- з катіоно-активними ПАР, виявити її залежність від природи і співвідношення концентрацій компонентів сумішей, необхідних для досягнення синергічних максимумів на межі поділу рідина–повітря і рідина–метал та відповідного зниження мікротвердості поверхневих шарів металу.

Матеріали та методики. Застосовували ПАР аніонного (сульфонол, середня молярна маса 360 g/mol), катіонного (тетраніл ВС-80, середня молярна маса 185 g/mol) типів та триетаноламін:



Сульфонол Тетраніл Триетаноламін

Поверхневу активність окремих ПАР та їх бінарних сумішей визначили на межі поділу водно-сольовий розчин (містить по 0,3 g/l NaCl, $NaHCO_3$, Na_2SO_4)–повітря, використовуючи прилад Ребіндера, який вимірює максимальний тиск бульбашки на кінці капіляра. Метод забезпечує високу точність вимірювання поверхневого натягу водних розчинів. Він є статичним і враховує повільне встановлення рівноваги між об'ємною і поверхневою концентраціями ПАР. Під час експериментів швидкість утворення бульбашок на кінці капіляра зменшували доти, доки перепад тиску на манометрі-тягомірі переставав залежати від швидкості утворення бульбашок, що наближувало умови у поверхневому шарі до рівноважних [17, 18].

Мікротвердість сталі 20 визначали за допомогою мікротвердоміра марки ТД-42 і виражали за шкалою Брінеля (в N/mm^2). Зразки сталі у вигляді пластин розміром 6×3 cm (завтовшки 1 cm) з класом чистоти 7 знежирювали, промивали спиртом, водою та фіксували на металевій станині за допомогою вакуумної замазки. Визначали мікротвердість металу у стані постачання та після витримування у розчинах окремих ПАР та їх сумішей упродовж 30 min. Кожного разу виконували по 5–10 замірів і результати усереднювали.

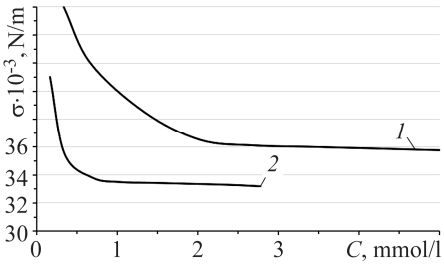


Рис. 1. Вплив концентрації поверхневоактивних речовин на поверхневий натяг водно-сольового розчину:
1 – тетраніл; *2* – сульфонол.

Fig. 1. Influence of surface-active substances concentration on the surface tension of water-salt solution:
1 – tetranil; *2* – sulfonol.

Результати та їх обговорення. Індивідуальні ПАР здатні знижувати поверхневий натяг водних розчинів і їхня поверхнева активність зростає зі збільшенням об'ємної концентрації до критичної концентрації міцелоутворення. Ізотерми досліджуваних речовин наведені на рис. 1.

Сульфонол порівняно з тетранілом має більшу поверхневу активність, але обидва ПАР характеризуються помірною ефективністю. Причиною цього можна вважати однакову у межах окремих ПАР полярність функціональних груп, що спричиняє взаємне відштовхування їх сорбованих на міжфазній межі молекул і виключає досягнення максимальних поверхневих концентрацій.

Використані сульфонол і тетраніл належать відповідно до ПАР аніонного і катіонного типів. Це дало змогу припустити, що в їхніх сумішах слід очікувати ефектів взаємного посилення адсорбційної здатності внаслідок виникнення міжмолекулярного притягання додатків з різною полярністю функціональних груп.

Для систематичного дослідження залежності поверхневої активності сумішей ПАР і їх впливу на мікротвердість сталі від співвідношення молярних концентрацій компонентів у розчині, а також механізму дії застосували метод ізомолярних серій, який полягає у використанні композиції ПАР з різними співвідношеннями молярних концентрацій складових за сталої сумарної концентрації у розчині. Такий підхід отримав розповсюдження під час визначення складу комплексних сполук і створення ефективних синергічних сумішей інгібіторів корозії металів у кислих [8, 19] та нейтральних [20, 21] середовищах. Результати досліджень сумішей ПАР сульфонолу-тетранілу наведені на рис. 2.

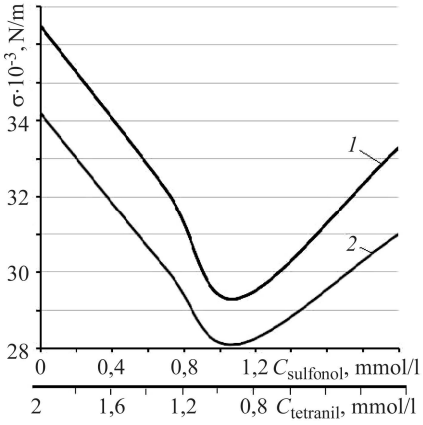


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу водно-сольових розчинів сумішей поверхнево-активних речовин – тетранілу і сульфонолу від молярного співвідношення їх концентрацій за сталої сумарної концентрації 2 mmol/l (ізомолярна серія): *1* – *T* = 25°C; *2* – 40°C.

Fig. 2. Surface tension of water-salt solutions of surface-active substances in the mixtures – tetranil and sulfonol as a function of components concentrations ratio with constant overall concentration of 2 mmol/l (isomolar series): *1* – *T* = 25°C; *2* – 40°C.

Композиції аніонної і катіонної ПАР показують значно більшу поверхневу активність, ніж окремі компоненти. Залежність поверхневого натягу розчинів від співвідношення концентрацій компонентів сумішей має екстремальний характер і вказує на синергізм, де у максимумі спостерігаємо найефективнішу дію. Він досягається за молярного співвідношення концентрацій сульфонал–тетраніл 1:1 і зберігається за підвищених температур.

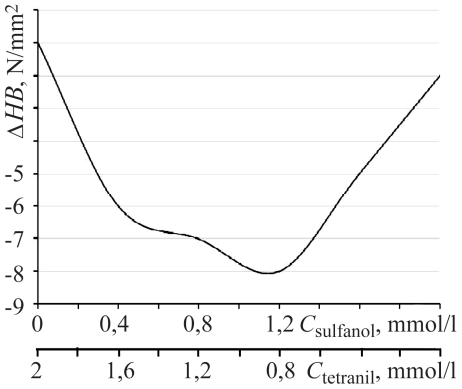
Відповідно до ефекту Ребіндера адсорбція ПАР на металах призводить до зниження їх поверхневої енергії, що супроводжується зменшенням мікротвердості зовнішніх шарів твердих тіл [6]. Як показали дослідження, суміші різнополярних ПАР створюють значно сильніший (синергічний) вплив на зазначений чинник, причому його залежність від співвідношення концентрацій анінного і катіонного компонентів, форма кривої та її максимум (рис. 3) відповідають результатам дослідження впливу додатків на поверхневий натяг їх розчинів (рис. 2).

Це може свідчити про визначальну роль притягальної міжмолекулярної взаємодії у поверхневих шарах різнополярних молекул сумішей ПАР на різних межах поділу фаз, особливо за переважно фізичного типу їх адсорбції. У зв'язку з цим подібне притаманне також іншим сумішам аніоно- з катіоноактивними ПАР, наприклад, дослідженим композиціям сульфонолу з триетаноламіном, що свідчить про близькість механізмів дії синергічних сумішей такого типу ПАР. За за-

стосування ж сумішей ПАР з однаковим типом полярності функціональних груп подібних ефектів не спостерігаємо. Наприклад, у системі триетаноламін–поліакриламід відбувається антагонізм як на межі поділу водний розчин–повітря, так і водний розчин–метал, що можна пояснити посиленням взаємного відштовхування між молекулами ПАР в їх адсорбційному шарі. Водночас у сумішах сульфонал–поліакриламід спостерігаємо взаємне посилення дії.

Рис. 3. Залежність зниження мікротвердості сталі 20 у водно-сольових розчинах сумішей поверхнево-активних речовин від співвідношення їх концентрацій за сталої сумарній концентрації додатків 2 mmol/l.

Fig. 3. Decrease 20 steel microhardness in the mixtures of surface-active substances as a function of the components concentrations ratio with constant total concentration of 2 mmol/l.



Показано, що, застосовуючи синергічні суміші поверхнево-активних речовин під час комбінованої електроіскрової і механічної обробки сталі обертовими щітками, можна досягти високого рівня адсорбційного пластифікування металів, що сприяє полегшенню виконання процесів, поліпшенню якості їхніх поверхонь та зниженню енергоємності виробництва. Наприклад, в одній серії експериментів завдяки застосуванню синергічної композиції різнополярних ПАР мікротвердість трубної сталі 20 у стані постачання із класом чистоти 7 становила $152 \cdot 10^{-3}$ N/mm^2, а після витримування у розчині ПАР – $121 \cdot 10^{-3}$ N/mm^2, що відповідає зниженню мікротвердості більш ніж на 20%. Профілографічні дослідження сталевих зразків показали, що електроіскрова і механічна обробка із застосуванням технологічних рідин, які містить комбіновані ПАР, дає можливість підвищувати клас чистоти металевих поверхонь на 3 і більше одиниць [22, 23]. Створені технологічні рідини (МОР-НАУ) за своєю ефективністю у процесах обробки металів знаходяться на рівні промислових зразків або перевищують їх (див. таблицю).

Результати вимірювання мікротвердості сталі 20 у присутності МОР-НАУ та деяких промислових зразків

Мастильно-охолоджувальні рідини	Мікротвердість сталі 20, N/mm^2		
	У стані постачання, HB_0	Після обробки розчинами МОР, HB	Зниження мікротвердості, $\Delta HB = HB - HB_0$
Orlen Microcut (Orlen oil, Польща)	175	168	–7
Orlen Unicool Micro (Orlen oil, Польща)	166	158	–8
Orlen Unicool WO (Orlen oil, Польща)	152	141	–11
Fuchs Ecocool 68 (Fuchs, Німеччина)	168	157	–9
МОР-НАУ	160	143	–17

ВИСНОВКИ

Суміші ПАР з різною полярністю функціональних груп здатні суттєво перевищувати поверхневу активність окремих компонентів та їх вплив на мікротвердість сталі. Залежності зазначених чинників від співвідношення молярних концентрацій компонентів сумішей (метод ізомолярних серій) мають екстремальний характер, де у максимумах виявлено найефективніший склад як на межі поділу розчин–повітря, так і розчин–метал. Встановлено симбатний характер між впливом сумішей ПАР на зменшення поверхневого натягу розчинів і мікротвердості металевих поверхонь, що можна пояснити виникненням притягальної взаємодії у поверхневих шарах між різнополярними ПАР. Завдяки високій ефективності синергічних сумішей ПАР різного призначення, у тому числі на основі побічних продуктів і відходів виробництв, їх розроблення є найперспективнішим напрямком створення засобів для промислового використання.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние отдельных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на поверхностное натяжение нейтральных водно-солевых растворов и микротвёрдость стали. Для определения зависимости указанных факторов от соотношения молярных концентраций компонентов смесей использован метод изомолярных серий. Показано, что для композиций ПАВ с разной полярностью функциональных групп характерно явление синергизма с выраженным экстремумом при определенном соотношении концентраций составляющих. Его положение на границах раздела фаз жидкость–воздух и жидкость–металл имеет симбатных характер, что можно объяснить взаимным притяжением функциональных групп на разных границах раздела фаз.

SUMMARY. The influence of certain surface-active substances (SAS) and their mixtures on the surface tension of neutral aqueous salt solutions and steel microhardness was studied. To determine these factors as a function of mixtures molar concentrations of components ratio isomolar series method was used. It was shown that the SAS compositions with different polarity functional groups are characterized by a phenomenon of synergy with a strong extremum at a certain ratio of the components concentrations. Its position at the interfaces of liquid-air and liquid-metal has a symbatic character that is explained by the mutual attraction of functional groups at the different interfaces.

1. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
2. *Антропов А. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техника, 1981. – 184 с.
3. *Абрамсон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.* Поверхностно активные вещества. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
4. *Смазочно* охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием / Под ред. С. Г. Энтелиса, Э. М. Берлинера. – М.: Машиностроение, 1986. – 352 с.
5. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979 – 384 с.
6. *Ребиндер П. А.* Взаимосвязь поверхностных и объёмных свойств растворов поверхностно-активных веществ. В ст. Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 9–29.
7. *Антропов Л. І.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
8. *Ледовських В. М., Приходченко П. Г.* Ефекти синергізму в сумішах поверхнево-активних речовин // Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ». – 2005. – № 16. – С. 100–103.
9. *Ледовских В. М.* Целенаправленный синтез ингибиторов на основе побочных продуктов переработки сахарного тростника // Защита металлов. – 1987. – **23**, № 6. – С. 968–979.
10. *Йофа З. А.* Эффекты синергизма и антагонизма при адсорбции и действии поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и коррозию железа // Защита металлов. – 1972. – **8**, № 2. – С. 139–145.
11. *Ледовских В. М., Домингес Х. А., Смирнов С. А.* О влиянии ингибиторов синергических комбинаций на механические свойства стали при кислотной коррозии // Защита металлов. – 1982. – **18**, № 4. – С. 633–635.
12. *Ледовських В. М., Кохановская Т. В.* Связь между поверхностной активностью, пластифицирующим и антикоррозионным действием синергических смесей поверхностно-активных веществ // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1993. – № 2. – С. 124–128.

13. *Антропов Л. И.*, *Бармашенко И. Б.*, *Козлов Е. И.* Влияние добавок катионного типа на пластичность малоуглеродистых сталей при травлении в 1н серной кислоте // Защита металлов. – 1974. – **10**, вып. 6. – С. 694–699.
14. *Копеина А. Д.*, *Леви С. М.*, *Руденко С. В.* Исследование свойств бинарных смесей поверхностно-активных веществ. – Ташкент: Фан, 1974. – С. 50.
15. *Демченко П. А.* Исследование физико-химических свойств растворов поверхностно-активных веществ при различных температурах. – Ташкент: Фан, 1974. – С. 14–15.
16. *Ледовських В. М.*, *Тороповская И. Н.* Применение органических поверхностно-активных веществ в процессах вибрационной обработки металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № 3. – С. 113–119.
17. *Практикум* по физической химии / Под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высш. шк., 1974. – 496 с.
18. *Нечаев Т. Н.*, *Гоменицкий О. И.*, *Бахарев Н. А*. Исследования поверхностной активности некоторых органических веществ в растворах неорганических солей // Вопросы общей и прикладной химии. – Челябинск: Южно-уральское книжное изд-во, 1967. – С. 119–124.
19. *Федоров Ю. В*. К вопросу о действии смесей ингибиторов // Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – **2**. – С. 150–162.
20. *Ледовських В. М.*, *Левченко С. В.*, *Тулаінов С. М.* Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових розчинах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – **49**, № 6. – С. 107–111.

    (*Ledovs'kykh V. M.*, *Levchenko S. V.*, *and Tulainov S. M.* Synergistic extrema of the mixtures of corrosion inhibitors for metals in aqueous salt solutions // Materials Science. – 2014. – **49**, № 6. – P. 827–832.)
21. *Inhibition* mechanism analytical prediction and purposeful design of highly efficient mixed-type corrosion inhibitors / V. Ledovskikh, Y. Vyshnevska, S. Pozniak, I. Braznyk, S. Levshenko // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. № 10. – С. 416–420.
22. *Левченко С. В.*, *Поляков С. Г.*, *Ледовських В. М.* Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхню трубної сталі при її електроіскровій обробці // Вестник Научн. техн. ун-та "ХПИ". – 2005. – № 16. – С. 96–99.
23. *Патент* України № 67694. Спосіб підготовки поверхні сталі / В. М. Ледовських, С. В. Левченко, М. Б. Степанов, С. Г. Поляков. – Опубл. 13.03.2012; Бюл. № 5. – 6 с.

Одержано 09.11.2016