

УДК 621.91

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ МИКРОКАПСУЛЫ С ЯДРОМ ОЗОНСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ НА СТОЙКОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИНСТРУМЕНТА ПРИ ЛЕЗВИЙНОМ РЕЗАНИИ

© 2023 г. А. Г. Наумов^{1, *}, С. А. Сырбу^{1, 2}, Н. А. Таратанов¹

¹Ивановская пожарно-спасательная академия, ГПС МЧС РФ, Иваново, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*E-mail: agn8@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2023;

после доработки 13.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Методом коацервации получены микрокапсулы с желатиновыми оболочками. В процессе микрокапсулирования произведена обработка озоном оболочек микрокапсул и введение озонированной воды в их ядро. Для придания магнитных свойств в оболочку микрокапсул вводили магнетит. Исследовано влияние состава и концентрации микрокапсул в водной эмульсии на стойкостные показатели инструмента при лезвийном резании металлов. Показано, что смазочно-охлаждающее технологическое средство, полученное путем введения озонированной воды в ядро желатиновой микрокапсулы, более эффективно для повышения стойкости инструмента при лезвийном резании, чем традиционно используемые средства.

Ключевые слова: желатиновые микрокапсулы, озон, магнетит, смазочно-охлаждающие технологические средства, ИК-спектроскопия, лезвийное резание, износостойкость.

DOI: 10.31857/S0207401X23110079, **EDN:** VEKLOB

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы – одни из самых многочисленных и разнообразных видов материалов, применение которых в различных областях дает значительный экономический эффект. В настоящее время активно используют композиционные материалы авиация, космонавтика, наземный транспорт, химическое машиностроение, медицина.

В литературе [1, 2] описаны различные способы получения новых перспективных полимерных композитов. Кроме того, показано влияние наполнителей и их концентраций на физико-химические свойства композитных материалов [3–5].

В последние годы интерес исследователей привлекают биоразлагаемые (“зеленые”) композиты, матрица которых способна к биоразложению. С одной стороны, это полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов, карбоновых кислот, лактонов и др. С другой стороны, биоразлагаемыми могут стать композиты с матрицей из синтетических полимеров с добавками, вызывающими их разложение [6].

Дальнейшее развитие металлообрабатывающей промышленности тесно связано с разработкой новых высокоэффективных смазочно-охлаждающих жидкостей, позволяющих в 1.2–4 раза повысить стойкость режущих инструментов, на 20–60% форсировать режимы резания, уменьшить энергозатраты при механообработке. При оптимальном выборе состава и концентрации компонентов, входящих в состав смазочно-охлаждающих жидкостей, можно увеличить стойкость режущего инструмента от 2 до 6 раз [7].

Однако современные жесткие нормативы защиты окружающей среды и обслуживающего персонала (станочников) от техногенных воздействий металлообработки требуют повышения экологической безопасности смазочно-охлаждающих жидкостей посредством применения новых способов их подачи в зону контакта (резания), исключения из их состава вредных компонентов с заменой на безвредные вещества сходного действия, создания новых экологически чистых систем, в том числе путем использования наноразмерных добавок к смазочным материалам [8].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния специфики формирования полимерной оболочки микрокапсулы с ядром озонсодержащего соединения на стойкостные показатели инструмента при лезвийной обработке поверхности металлов. Микрокапсулы представляют собой смазочно-охлаждающее технологическое средство (СОТС) или его отдельные компоненты, заключенные в оболочку из непроницаемого для них материала, которая вскрывается в процессе взаимодействия контактирующих поверхностей. Декапсулирование с известными физико-механическими характеристиками микрокапсул, позволяет прогнозировать их поведение при различных условиях контактного взаимодействия металлорежущего инструмента и обрабатываемого материала. В настоящее время создание новых микрокапсулированных смазочно-охлаждающих технологических средств, основным трибологическим компонентом которых является озон и его аллотропные модификации, применение которых может позволить улучшить характеристики процесса резания и обеспечить выполнение экологических требований, является актуальной задачей.

Исходя из вышесказанного, перед нами стояла задача повышения износостойкости инструмента, изготовленного из быстрорежущей стали, путем применения экологически безопасных озонсодержащих микрокапсулированных СОТС с оболочкой из биоразлагаемых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение микрокапсул с полимерными оболочками

Для получения микрокапсул использовался метод простой коацервации. Процесс микрокапсулирования методом разделения фаз условно можно разделить на три стадии.

На первой стадии капсулирования в реакторе объемом $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ с помощью магнитной мешалки готовили исходный раствор пленкообразующего материала. В данных экспериментальных исследованиях в качестве материала оболочки использовали фотожелатин марки “А” (ОСТ 6-17-421-84) в виде 14%-ного водного раствора. Растворение желатина производилось при температуре выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$ в дистиллированной воде. Для усиления конформационного перехода “клубок—глобула” и создания некоторого электростатического заряда у макромолекул желатина в полученный раствор полимера вводили 2.0–3.0% от массы исходного раствора 15%-ной процентной уксусной кислоты. Для придания микрокапсулам магнитных свойств в раствор вводили

[9] магнетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ в количестве 50% от веса используемого желатина.

На второй стадии в исходный раствор полимера при непрерывном перемешивании вводили 20%-ный раствор сульфата натрия в количестве, необходимом для видимого образования коацервата желатина размером 10–30 мкм. Контроль качества полученного коацервата проводили оптическими методами с помощью фотометра ЛМФ-72.

На третьей стадии для отверждения полимерной оболочки и снижения ее вязкости температуру смеси понижали до 5–10°C и полученную дисперсию подвергали термостатированию в течение 10–15 мин при плавном перемешивании. Далее полученные микрокапсулы промывались в дистиллированной воде и дубились (для стабилизации оболочек) в 2.5%-ном растворе елового экстракта при температуре 20–25°C в течение 3–4 ч.

Для насыщения микрокапсул кислородом и соединениями на его основе на первой и второй стадиях процесса микрокапсулирования исходный раствор подвергался действию озонированного кислорода. Концентрация озона составляла 2%. Для сохранения продуктов распада озона в состав микрокапсул на первой стадии в качестве сильного адсорбента вводили порошок активированного угля в количестве 50% от веса желатина.

ИК-спектроскопия

Исследование состава образующихся полимерных микрокапсул проводилось на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, VSA). Микрокапсулы спрессовывали в таблетки с оптическим KBr.

Исследование износостойкости режущего инструмента

Исследования влияния воздействия озонированных микрокапсул в составе смазочно-охлаждающих технологических средств на работоспособность быстрорежущего инструмента проводились на операциях точения. При точении в качестве обрабатываемых материалов использовались: хромоникелевая нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т, хромистая сталь марки 40Х, титановые сплавы марок ВТ5-1 и ВТ-6, а в качестве материала режущего инструмента — сталь марки Р6М5. Режимы резания выбирались согласно рекомендации из работы [10]. Для изучения динамики износа режущего инструмента испытания проводили до начала “критического” износа резцов. За критерий начала “критического” износа было принято значение ширины площадки износа на главной задней поверхности резца, равное 0.6 мм, согласно методике, изложенной в работе [11].

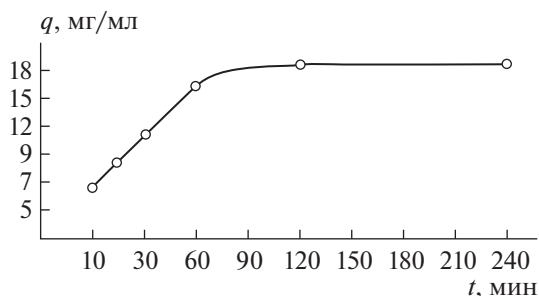


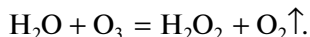
Рис. 1. Зависимость концентрации (q) пероксида водорода в воде от времени озонирования (t).

Износ рабочей поверхности резцов контролировался с помощью микроскопа МПБ-2 (Россия).

В качестве режущего инструмента предварительно подвергнутого стандартной термической обработке (закалке и многократному отпуску) применялись упорно-проходные резцы из быстрорежущей стали марки Р6М5. Выбор этой марки стали обусловлен тем, что она более чувствительна к адгезионным взаимодействиям с обрабатываемыми материалами и проявлениям химического изнашивания по сравнению с другими инструментальными материалами, что позволяет более достоверно определить эффективность действия СОТС. Для предотвращения структурных изменений в быстрорежущей стали при заточке, согласно рекомендациям из работы [12], затачивание велось с поливом инструментальным маслом марки И-12А. Исследования при точении проводились на токарно-винторезном станке модели 16К20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные ингредиенты микрокапсул, а именно вода и желатин, подвергаются действию озонированного кислорода, в результате чего они обогащаются кислородом и соединениями на его основе. В работах [13, 14] показано, что при взаимодействии озона с различными веществами он проявляет себя как сильный окислитель. Результатом взаимодействия озона с водой является образование пероксида водорода в соответствии со следующей реакцией:



Для определения количества образовавшегося пероксида водорода в воде в результате озонирования был использован метод титриметрического анализа (перманганатометрия).

Определение количества пероксида водорода основано на реакции

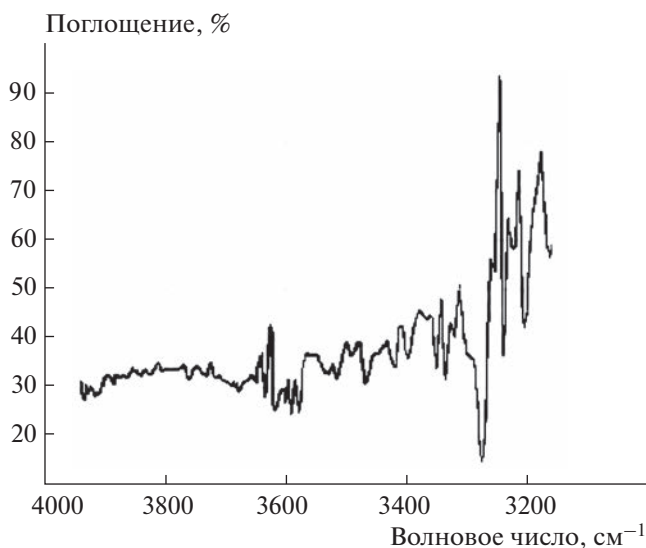
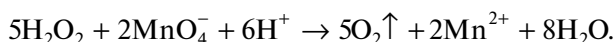
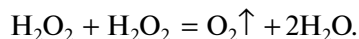


Рис. 2. ИК-спектр исходных желатиновых микрокапсул.

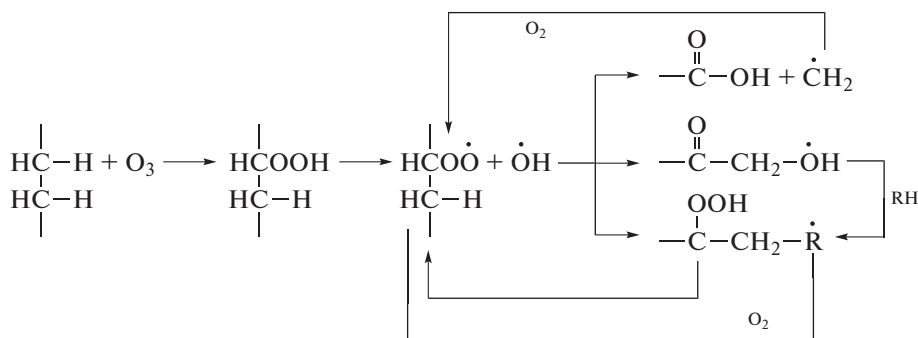
Результаты исследования приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что возрастание концентрации пероксида водорода от 6.8 до 18.4 мг/мл наблюдается при увеличении времени озонирования от 10 мин до 2 ч. Дальнейшее увеличение времени озонирования не приводит к повышению концентрации H_2O_2 , что вызвано, по всей видимости, реакцией распада по типу диспропорционирования:



Как указывалось в экспериментальной части, при изготовлении микрокапсул рассматриваемый выше раствор пероксида водорода в воде адсорбировали с помощью активированного угля, а затем капсулировали. Для определения наличия пероксида водорода в полученных микрокапсулах использовали метод ИК-спектроскопии.

На рис. 2 приведен ИК-спектр желатиновых микрокапсул, изготовленных без воздействия озонированного кислорода, а на рис. 3 — с его использованием. Анализ ИК-спектров на этих рисунках показывает изменение характера спектра микрокапсул, полученных при действии озонированного кислорода. В области 3390 см^{-1} наблюдается появление полосы поглощения, характерной для пероксида водорода.

Процесс взаимодействия озона с полимерными материалами, как показано в работах [15, 16], сопровождается уменьшением их молярной массы и образованием соединений с кислородсодержащими функциональными группами:



Так, например, в результате реакции озона с группами С–Н возможно образование промежуточного комплекса, впоследствии изомеризующегося в тригидропероксид, который при высоких температурах распадается на перокси- и оксирадикалы. Конечными продуктами распада последних являются соединения с карбоксильными, пероксидными, гидропероксидными и гидроксильными группами.

Рассмотрим влияние озонированных микрокапсул в составе СОТС на работоспособность быстрорежущего инструмента. Предварительные эксперименты показали, что замена вещества, придающего оболочке микрокапсулы пластичность и прочность, согласно рекомендациям из работы [9], на хромокалиевые квасцы приводила к резкому ухудшению стойкости инструмента. Такое уменьшение работоспособности, по-видимому, связано с повышенной вероятностью образования оксидов хрома, в значительной степени интенсифицирующих абразивный износ.

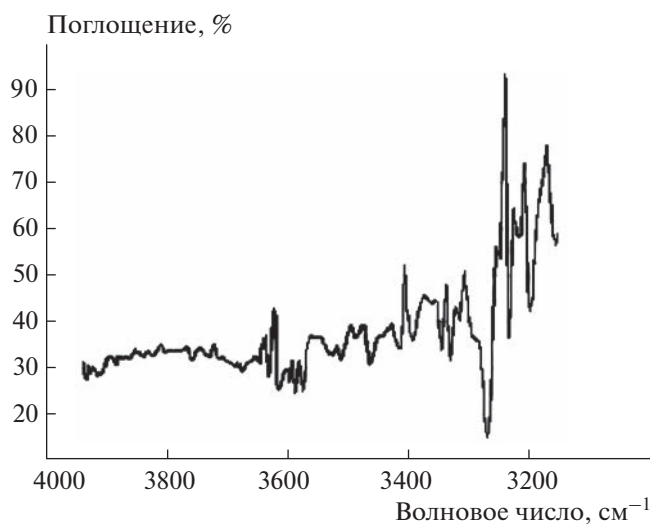


Рис. 3. ИК-спектр желатиновых микрокапсул, полученных при воздействии озонированного кислорода.

Проведенная оптимизация состава микрокапсулированных СОТС при точении нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т показала, что основными факторами, влияющими на стойкость резцов, изготовленных из быстрорежущей стали марки Р6М5, являются концентрация пероксида водорода, зависящая от времени озонирования исходных компонентов микрокапсул, а также концентрация микрокапсул в жидком носителе. Максимальное значение стойкости резцов было достигнуто при времени озонирования в течение 2 ч и концентрации микрокапсул в жидком носителе, составляющей 3.5%.

На рис. 4 представлены результаты стойкостных испытаний, проведенных разными способами при точении титанового сплава марки ВТ6: с использованием масляных и водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей (МР-4 и Аквол-6 соответственно), принятых за эталонные вещества, точении всухую и с использованием дистиллированной воды, а также с использованием нескольких видов микрокапсул в воде в различных концентрациях. Проведенными исследованиями установлено, что при использовании капсул с желатиновыми оболочками без ядра (К), микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом (КМ) и микрокапсул с желатиновыми оболочками и озонированной водой в ядре (МК) стойкость инструмента (T – период стойкости) ниже по сравнению с другими – классическими СОТС. Однако использование микрокапсул с желатиновыми оболочками, обработанными озоном (КО), микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом, обработанными озоном (КМО) и микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом и озонированной водой в ядре (ММК) уменьшает величину изнашивания инструмента, но увеличивает его износостойкость при применении КМО в 1.18 раза по сравнению с МР-4 и в 1.33 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6. Применение капсул ММК позволило увеличить стойкость резца в 1.7 раза по сравнению с МР-4 и в 1.92 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6.

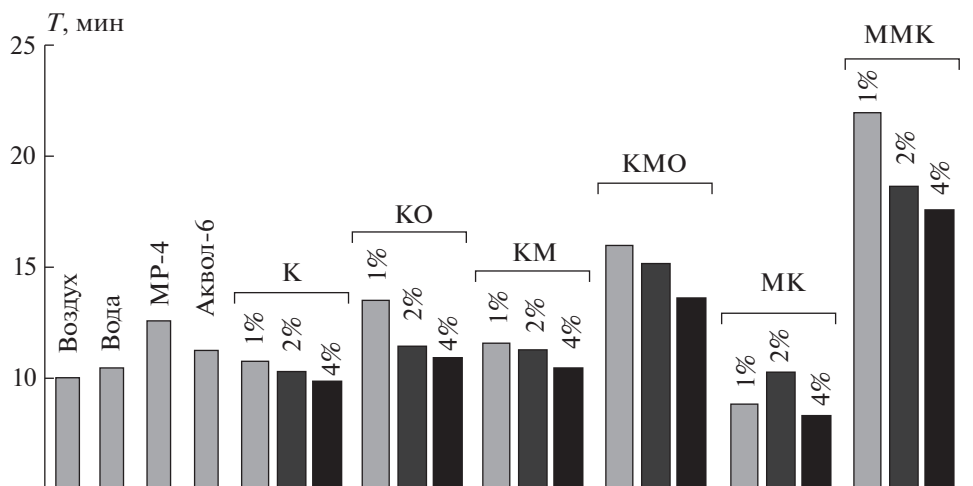


Рис. 4. Гистограмма стойкости, T (период стойкости), резцов из быстрорежущей стали марки Р6М5 при точении титанового сплава марки ВТ6 в режиме: скорость резания $v = 0.48$ м/с, подаче $s = 0.1$ мм/об, глубине резания $t = 0.5$ мм.

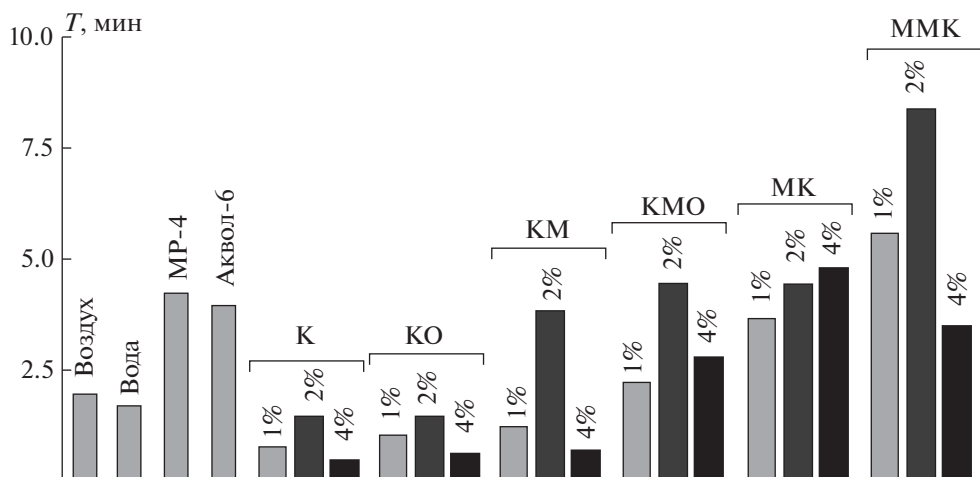


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но при точении титанового сплава марки ВТ5-1 в режиме: $v = 0.52$ м/с, $s = 0.1$ мм/об, $t = 0.5$ мм.

Наибольшая износостойкость наблюдается во всех случаях при 1%-ной концентрации микрокапсул в воде.

В случае обработки режущим инструментом титанового сплава марки ВТ5-1 в присутствии микрокапсул стойкость резцов также остается наибольшей при применении ММК и МК (рис. 5). Так, при использовании МК стойкость режущего инструмента увеличилась в 1.2 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.16 раза по сравнению с МР-4, при использовании ММК — в 2.1 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.95 раза по сравнению с МР4. Наибольшее значение стойкости резца наблюдается при 2%-ной концентрации микрокапсул в воде.

При точении нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и стали марки 40Х применение микрокапсул также позволило повысить износостойкость резца по сравнению с классическими СОТС (рис. 6 и 7). Так, в случае применения КМО при точении нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т стойкость режущего инструмента повысилась в 1.3 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.3 раза по сравнению с МР-4, а при точении стали марки 40Х — в 1.5 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.1 раза по сравнению с МР-4. При использовании ММК — в 1.6 раза при точении стали марки 12Х18Н10Т и в 1.8 раза для стали марки 40Х по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6, в 1.4 раза — при точении стали марки

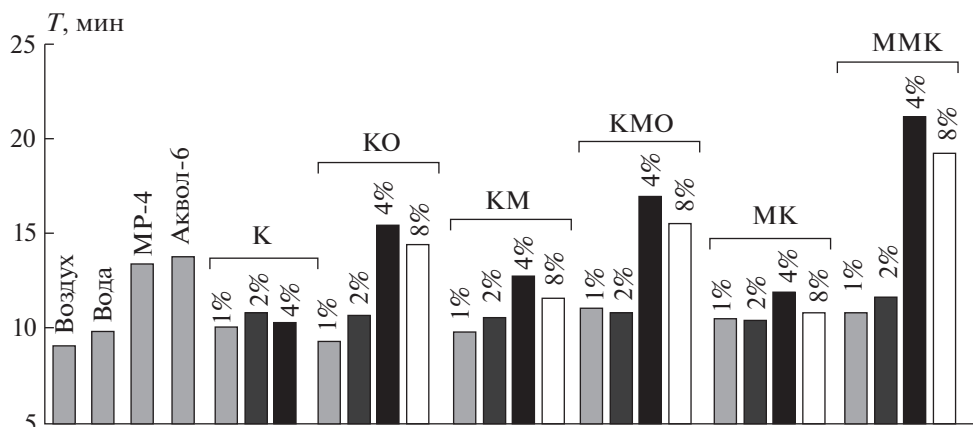


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, но при точении нержавеющей стали марки 12X18H10T в режиме: $v = 0.48$ м/с, $s = 0.1$ мм/об, $t = 0.5$ мм.

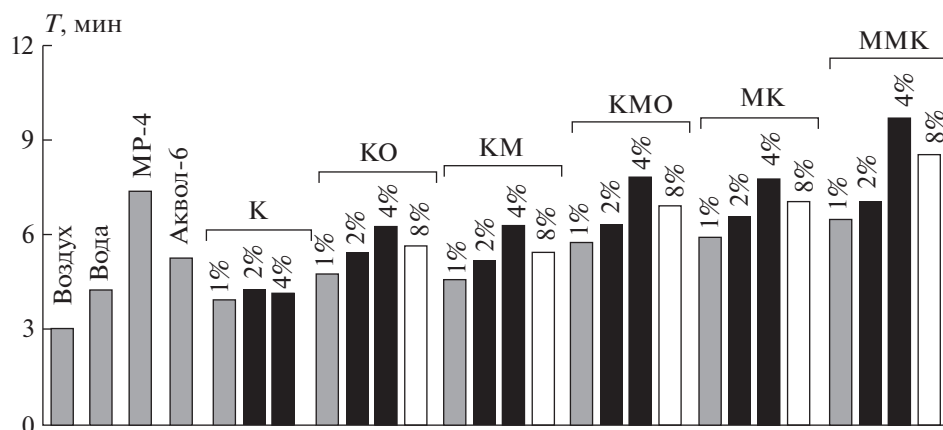


Рис. 7. То же, что и на рис. 4, но при точении стали марки 40X в режиме: $v = 1.00$ м/с, $s = 0.1$ мм/об, $t = 0.5$ мм.

12X18H10T и 1.2 раза при точении стали марки 40X по сравнению с МР-4. Наилучшая стойкость при точении обоих материалов наблюдалась в случаях применения 4%-ной эмульсии микрокапсул в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования методом коацервации были получены микрокапсулы с желатиновыми оболочками. В процессе микрокапсулирования произведена обработка озонном оболочек микрокапсул и введение озонированной воды в их ядро. Для придания магнитных свойств микрокапсулам вводили магнетит в их оболочку. Установлено, что использование хромокалиевых квасцов в качестве стабилизатора желатиновых оболочек микрокапсул приводило к резкому ухудшению стойкости инструмента.

Проведенная оптимизация состава микрокапсулированных СОТС при точении нержавеющей стали марки 12X18H10T показала, что основными факторами, влияющими на стойкость резцов, изготовленных из быстрорежущей стали, являются концентрация пероксида водорода, зависящая от времени озонирования исходных компонентов микрокапсул, а также концентрация микрокапсул в жидком носителе. Максимальное значение стойкости резцов было достигнуто при времени озонирования в течение 2 ч и концентрации микрокапсул в жидком носителе, составляющей 3.5%.

Показано, что использование водных эмульсий микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом и озонированной водой в ядре в качестве смазочно-охлаждающих технологических средств наиболее эффективно снижает процесс

изнашивания резцов из быстрорежущей стали марки Р6М5 при точении титановых сплавов марок ВТ6 и ВТ5-1, нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и стали марки 40Х по сравнению с масляной (МР-4) и водорастворимой (Аквол-6) смазочно-охлаждающими жидкостями.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом, грант № 23-29-00288.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканов Н.В., Ларина Т.С., Дремова Д.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 71.
2. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
3. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
4. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
5. Таратанов Н.А., Сырбу С.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2021. Т. 64. № 12. С. 76.
6. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 69.
7. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справ. 2-е изд. / Под ред. Энтелиса С.Г., Берлинера Э.М. М.: Машиностроение, 1995.
8. Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Паренаго О.П. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 10. С. 1371.
9. Латышев В.Н., Наумов А.Г., Чиркин С.А., Ключников С.В., Оношин Н.М. Способ подачи смазочно-охлаждающих технологических средств (варианты): Патент 2072291 РФ // Б.И. 1197. № 17.
10. Гуревич Я.Л. Режимы резания труднообрабатываемых материалов: Справ. М.: Машиностроение, 1986.
11. Лоладзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента. М.: Машиностроение, 1982.
12. Латышев В.Н., Наумов А.Г. // Трение и износ (Гомель, РБ) 2001. Т. 22. № 3. С. 342.
13. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
14. Орлов В.А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1984.
15. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
16. Климук А.И., Обвинцева В.Л., Кучаев В.А. и др. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 5. С. 102.