

Неорганическая химия

УДК 544.015.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

И.А. Макарова, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова, Е.С. Климов

Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

Проведено модифицирование смазочно-охлаждающей жидкости функционализированными многостенными углеродными нанотрубками с привитыми на поверхности карбоксильными группами и четвертичными аммониевыми солями. Модифицирование приводит к повышению устойчивости жидкости к биопоражению.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, функционализация, многостенные углеродные нанотрубки, биопоражение.

Введение

Большинство современных технологических процессов обработки металлов в машиностроительных и металлургических производствах невозможно без применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), способствующих существенному увеличению стойкости инструмента, повышению производительности и качества обработки. СОЖ в виде водных эмульсий применяется на операциях точения, сверления, шлифования углеродистых и легированных сталей.

Основой для СОЖ служат минеральные масла различного строения. В качестве добавок используют синтетические эфиры, растительные и животные масла, эмульгаторы, спирты, бактерициды, высокомолекулярные адгезивы. В процессе использования СОЖ теряет свои технологические свойства: загрязняется инородными маслами, соединениями металлов, продуктами разложения, подвергается биопоражению [1]. Отработанные СОЖ остаются одним из главных источников загрязнения окружающей среды – концентрация нефтепродуктов в них достигает 90–100 г/дм³.

Недостатками СОЖ являются невысокие антикоррозионные свойства в отношении черных металлов, низкие трибологические свойства. К основному недостатку следует отнести невысокую стойкость эмульсии, в результате чего при хранении и в процессе эксплуатации СОЖ расслаивается, подвергается биологическому поражению. При этом образуется огромное количество опасных нефтесодержащих отходов.

Защита смазочно-охлаждающих жидкостей от микробиологического поражения является чрезвычайно острой проблемой. Бактерии разрушают поверхностно-активные вещества, СОЖ становится непригодной для дальнейшего использования. При этом поражаются все виды СОЖ, но особенно водомасляные эмульсии.

Выходом из сложившейся ситуации может быть повышение устойчивости СОЖ введением в эмульсию углеродных нанотрубок, которые имеют большую удельную поверхность и малые размеры частиц, что позволит связать на молекулярном уровне компоненты СОЖ в устойчивую коллоидную систему.

Углеродные нанотрубки стоят в ряду наиболее перспективных наноматериалов благодаря своим уникальным свойствам, обеспечивающим возможность их применения в различных областях науки и техники [2]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования как по изучению физико-химических свойств нанотрубок, так и по поиску областей их применения.

В связи с этим представляется перспективным получение бактерицида с улучшенными свойствами на основе функционализированных углеродных нанотрубок. Публикации, посвященные модифицированию эмульсий СОЖ наноматериалами, в настоящее время немногочисленны, хотя имеющиеся в литературе сведения позволяют считать это направление актуальным и необходимым [3].

Экспериментальная часть

Синтез углеродных нанотрубок

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений (метод МОСVD) на разработанной нами экспериментальной установке, которая включала две горизонтальные трубчатые печи (испаритель ферроцена и печь для осаждения МУНТ с изотермической зоной 200 мм) [4]. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен. Осаждение МУНТ проводили в цилиндрическом кварцевом реакторе с размещенными внутри цилиндрическими кварцевыми вкладышами.

Для всех операций с МУНТ их предварительно размельчали в механическом гомогенизаторе. При необходимости проводили ультразвуковую обработку (лабораторная установка «ИЛ 100-6/4», частота 22 кГц) в изопропиловом спирте или воде.

Функционализация МУНТ в присутствии сильных кислот

В колбу помещали 4,0 г МУНТ, приливали 200 мл смеси концентрированных серной и азотной кислот в объемном соотношении (3:1). Смесь при постоянном перемешивании нагревали при 90 °С в течение 70 мин. Полученную суспензию отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате реакции на сульфат-ионы. После высушивания масса вещества составила 2,8 г.

Прививка на поверхности МУНТ полярных групп (–ОН, –С=О, –СООН) обработкой кислотами обычно проводится по максимальному накоплению карбоксильных групп на поверхности трубок.

Количество химически привитых на поверхности карбоксильных групп определяли потенциометрическим титрованием. Количество карбоксильных групп составило 4 % [5].

Функционализация МУНТ прививкой азотсодержащих групп

К 1,0 г функционализированных МУНТ (ф-МУНТ) добавляли 0,5 г триэаноламина, смесь перетирала до получения однородной массы, добавляли 50 мл воды. Суспензию при перемешивании нагревали в течение часа при температуре не более 80 °С. После окончания реакции полученную смесь отфильтровывали, промывали водой, высушивали при 100 °С.

Для использования в качестве бактерицидной присадки 0,1–1,0 г сухого продукта диспергировали под действием ультразвука (5 мин) в 50 мл воды. Для введения в композицию СОЖ брали из расчета 5 мл суспензии на 1000 мл эмульсии СОЖ, что соответствует массовой концентрации 0,01–0,1 %.

Смазочно-охлаждающая жидкость

Для практических исследований использовали СОЖ марки «АРС-21» (г. Сызрань). Свежеприготовленная СОЖ представляет собой 3 % водную эмульсию, содержащую минеральное масло, эмульгатор, ингибитор коррозии, бактерицидную и другие присадки.

Основные характеристики СОЖ изучали согласно нормативной документации: ГОСТ 2917-76. Масла и присадки. Метод определения коррозионного воздействия на металлы; ГОСТ 9.085-78. Методы испытаний на биостойкость смазочно-охлаждающих жидкостей; ГОСТ Р 51779-2001. Жидкость смазочно-охлаждающая. Стабильность; ТУ 0258-142-057-44685-95. Масла и присадки. Методы определения рН.

Определение степени микробиологического поражения СОЖ проводили с помощью индикатора 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого (ТТХ) по интенсивности окраски (ГОСТ 9.085-78).

В пробирки отбирали по 9 мл эмульсии, добавляли по 1 мл 0,5 % раствора ТТХ, перемешивали, выдерживали в термостате при 30 °С в течение 24 ч. По наличию и интенсивности окраски определяли балл микробиологического поражения.

Физико-химические методы анализа

Топологию поверхности МУНТ изучали на сканирующем электронном микроскопе Phenom pro X с высоким разрешением.

Результаты и обсуждение

В ходе синтеза МУНТ осаждаются на цилиндрическом кварцевом вкладыше в виде макроцилиндра, поверхность которого состоит из жгутов, сформированных из длинных нитей, образованных многостенными углеродными нанотрубками (рис. 1).

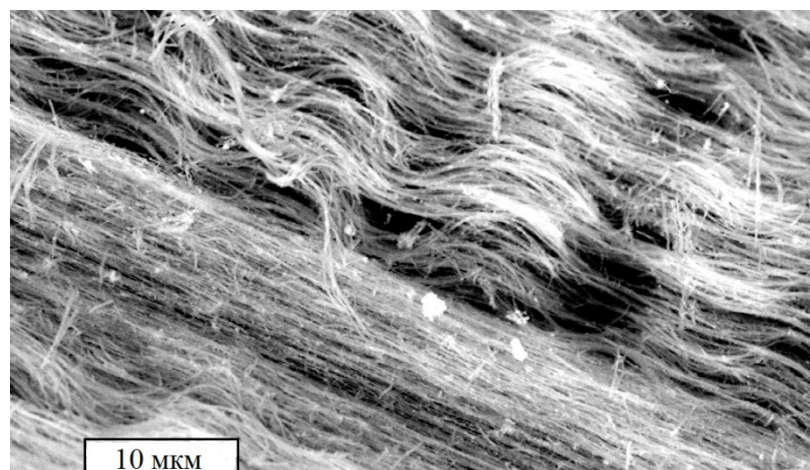


Рис. 1. СЭМ-микрофотография жгутов многостенных углеродных нанотрубок

Диаметр большей части нанотрубок 40–90 нм, длина составляет десятки нм. При ультразвуковой обработке происходит расщепление жгутов и дробление нитей на более короткие фрагменты.

Углеродные нанотрубки склонны к образованию агломератов, что затрудняет их введение в композиционные материалы. Для придания необходимых технологических свойств (совместимость с матрицей материала, образование устойчивой дисперсии) МУНТ модифицируют различными способами. Наиболее эффективным приемом является функционализация МУНТ при обработке сильными кислотами, приводящая к прививке на поверхности трубок полярных карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, $-\text{OH}$). В результате модифицирования образуется микродисперсная однородная поверхность с более короткими фрагментами ф-МУНТ.

Водоэмульсионная смазочно-охлаждающая жидкость «АРС-21» представляет собой сбалансированную смесь, содержащую минеральное масло, эмульгатор, ингибитор коррозии, бактерицидную и другие присадки, придающие рабочему раствору СОЖ необходимые свойства (табл. 1).

Компонентный состав СОЖ марки «АРС-21»

Таблица 1

№ п/п	Наименование компонентов «АРС-21»	Содержание в 3 % эмульсии, г/л
1	Масло индустриальное И-12	10,0
2	Кислота олеиновая	3,0
3	Карбомол	3,6
4	Триэтаноламин	3,0
5	Присадки	0,5
	Вода	Остальное до 1 л

В качестве бактерицида в состав СОЖ вводится карбомол (производное мочевины), остальные присадки – противоизносные, антикоррозионные, антипенные и другие.

Основные технологические свойства СОЖ представлены в табл. 2.

Свойства 3% эмульсии СОЖ

Таблица 2

Показатель	Эмульсия «АРС-21»
рН	7,1
Стабильность на жесткой воде (мм)	3,0
Коррозионная агрессивность	2,0 (низкая)
Биопоражение, 48 ч (баллы)	0

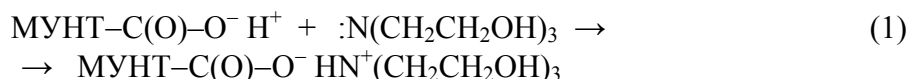
Для подавления роста микроорганизмов в СОЖ предложено довольно много методов – физических (ультрафиолетовое, электромагнитное и ионное облучение, термопастеризация, ультра-

Неорганическая химия

звуковая обработка), химических (биоцидная обработка), механических (фильтрование, центрифугирование). Наиболее распространены химические методы.

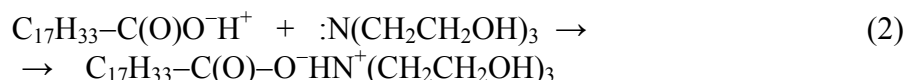
В качестве бактерицидных добавок в композицию СОЖ дополнительно вводятся химические соединения: амиды, амины, четвертичные аммониевые соли. В этом плане представлялось перспективным функционализировать МУНТ четвертичной аммониевой солью, образованной ф-МУНТ и триэтаноломином.

Поверхность функционализированных МУНТ способна за счет карбоксильных групп химически связываться с компонентами СОЖ, в частности – с триэтаноломином (схема 1):



Реакция образования четвертичной аммониевой соли на поверхности ф-МУНТ протекает за счет неподеленной пары электронов на атоме азота и протона карбоксильной группы.

Триэтанолмин вводится в СОЖ для образования эмульгатора. Он образует с олеиновой кислотой (компонент СОЖ) так называемое «этаноламинное мыло» – поверхностно-активный эмульгатор, обеспечивающий устойчивость эмульсии на границе раздела фаз «масло – вода» (схема 2):



Поверхность МУНТ с привитыми фрагментами триэтанолмина, входящего в состав СОЖ, должна выполнять одновременно и роль эмульгатора, и роль бактерицидного средства, поскольку четвертичные аммониевые соли являются хорошими бактерицидами. На рис. 2 представлено схематическое изображение ф-МУНТ с фрагментом четвертичной аммониевой соли, образованной триэтаноломином и карбоксильной группой (ТЭА-МУНТ).

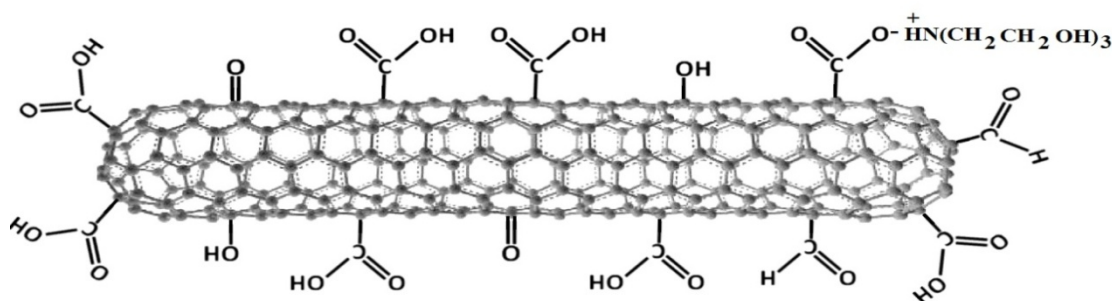


Рис. 2. Схематическое изображение ТЭА-МУНТ

Диспергирование МУНТ в СОЖ проводили при ультразвуковой обработке смеси в течение 1–5 мин в зависимости от концентрации МУНТ: 0,01; 0,05; 0,1 % (по массе).

За счет физического и химического связывания образуется устойчивая дисперсионная система с равномерным распределением углеродных нанотрубок в объеме СОЖ.

Действие бактерицидов основано на образовании кислой среды, наличие которой подавляет рост микроорганизмов. В частности, кислотность одного из эффективных бактерицидов «Софлекс», рН = 3,1.

Кислотный показатель эмульсии СОЖ «АРС-21», рН = 7,1 (нейтральная среда). Суспензия функционализированных смесью кислот МУНТ имеет рН = 3,7; с привитой четвертичной аммониевой солью рН = 3,2. При введении в СОЖ этих бактерицидов кислотность среды рН = 3,0–3,3.

Нами проведено сравнение бактерицидных свойств ф-МУНТ, ТЭА-МУНТ и бактерицида «Софлекс». Результаты представлены в табл. 3.

Эффективность воздействия бактерицидов на микроорганизмы уменьшается в ряду: ТЭА-МУНТ > ф-МУНТ > Софлекс.

Биологическое поражение СОЖ в присутствии бактерицидов. Концентрация МУНТ 0,05 % (масс.) Таблица 3

Бактерицид	Балл поражения					
	30 сут	60 сут	90 сут	120 сут	150 сут	180 сут
Без бактерицида	1	2	3	3	4	4
Софекс	0	0	1	1	2	3
ф-МУНТ	0	0	0	0	0	1
ТЭА-МУНТ	0	0	0	0	0	0

Биостойкость СОЖ определяется по окраске эмульсии в присутствии индикатора 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого. Связь между биостойкостью и баллом биопоражения представлена в табл. 4.

Степень биопоражения СОЖ Таблица 4

Характер и интенсивность окрашивания эмульсии с ТТХ	Балл	Биостойкость
Цвет эмульсии не изменился	0	Отсутствие микроорганизмов
Незначительное окрашивание в виде пятна или кольца	I	Удовлетворительная биостойкость
Ярко-красная окраска в виде пятна на дне пробирки	II	Неудовлетворительная биостойкость
Розовая окраска всей эмульсии в пробирке	III	Отсутствие биостойкости
Ярко-красная окраска всей эмульсии в пробирке	IV	Полное биопоражение

Таким образом, функционализированные МУНТ обладают высокой антимикробной активностью и значительно стабилизируют СОЖ по отношению к биопоражению.

Выводы

1. Проведена функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок карбоксильными группами и четвертичными аммониевыми солями для их использования в качестве бактерицидов при модифицировании смазочно-охлаждающей жидкости.
2. Получены новые бактерицидные технические средства с высоким стабилизирующим действием по отношению к биопоражению.

Литература

1. Булыжев, Е.М. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке / Е.М. Булыжев, Л.В. Худобин. – М.: Машиностроение, 2004. – 352 с.
2. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение / М.М. Томишко, О.В. Демичева, А.М. Алексеев и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 39–43.
3. Пат. 2417253 Российская Федерация. Синтетическая смазочно-охлаждающая жидкость с углеродными нанотрубками / А.А. Фомин, В.А. Мышкин. – № 2009143638/04; заявл. 26.11.09; опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12. – 6 с.
4. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1128–1132.
5. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 109–113.

Макарова Ирина Алексеевна – аспирант кафедры химии, Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru.

Бузаева Мария Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры химии, Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru.

Давыдова Ольга Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры химии, Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru.

Климов Евгений Семенович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru.

Поступила в редакцию 10 мая 2015 г.

THE MODIFICATION OF LUBRICATING COOLANTS BY FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

I.A. Makarova, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation, gorlovskaya.irin@bk.ru

M.V. Buzaeva, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation, m.buzaeva@mail.ru

O.A. Davydova, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation, olga1103@inbox.ru

E.S. Klimov, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation, eugen1947@mail.ru

A modification of lubricating coolants by functionalized multi-walled carbon nanotubes grafted on the surface carboxyl groups and quaternary ammonium salts is conducted. The modification leads to increased stability to biodegradation fluid.

Keywords: lubricating coolant, functionalization, multi-walled carbon nanotubes, biodegradation.

References

1. Bulyzhev E.M., Hudobin L.V. *Resursosberegayushchee primeneniye smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey pri metalloobrabotke* [Resource-saving Use Coolant-cutting Fluids in Metal-working]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 352 p.
2. Tomishko M.M., Demicheva O.V., Alekseev A.M., Tomishko A.G., Klinova L.L., Fetisova O.E. [Multilayer Carbon Nanotubes and Their Applications]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2008, vol. LII, no. 5, pp. 39–43. (in Russ.)
3. Fomin A.A., Myshkin V.A. *Sinteticheskaya smazochno-okhlazhdayushchaya zhidkost' s uglerodnymi nanotrubbkami* [Synthetic Lubricant Coolant with Carbon Nanotubes]. Patent RF, no 2417253, 2011.
4. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Makarova I.A., Svetuhin V.V., Kozlov D.V., Pchelinceva E.S., Bunakov N.A. [Some Aspects of Multi-walled Carbon Nanotube Synthesis by Chemical Cooling from Vapour Phase and the Characteristics of Obtained Material]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 8, pp. 1128–1132. (in Russ.)
5. Klimov E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Makarova I.A., Bunakov N.A., Panov A.A., Pynenkov A.A. [Change of Surface and Some Technological Properties of Carbon Nanotubes at Their Modification]. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2014, vol. 21, no. 3, pp. 109–113. (in Russ.)

Received 10 May 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Модифицирование смазочно-охлаждающей жидкости функционализированными углеродными нанотрубками / И.А. Макарова, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова, Е.С. Климов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 5–10.

FOR CITATION

Makarova I.A., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Klimov E.S. The Modification of Lubricating Coolants by Functionalized Carbon Nanotubes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2015, vol. 7, no. 3, pp. 5–10.