

ЛЬВІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

КУРИЛЬОВА
Олена Франтишківна

УДК 666.1.053.65

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ
ОЛІГОМЕРВІСНИХ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУЮЧИХ
РІДИН З ПОВЕРХНЕЮ СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1993

Робота виконана на кафедрі технології переробки пластичних мас Львівського політехнічного інституту.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
Сошко Олександр Іванович

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор
Чучмарьов Сергій Касьянович,
- кандидат технічних наук, доцент
Племянніков Микола Миколайович

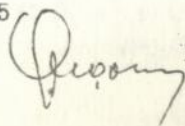
Ведуча організація - Виробниче об'єднання "Кінескоп",
м. Львів.

Захист відбудеться 25 10 1993 р. в ____ год.
на засіданні спеціалізованої ради Д 068.36.05 при Львівському
політехнічному інституті за адресою: 290646, м. Львів- 13,
пл. св.Юра, 3/4, аудиторія 339 УІІ учбового корпусу.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці інституту за адресою: Львів- 13, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий " ____ " _____ 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д 068.36.05
доктор хімічних наук, професор



В.О. Федорова

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00815270 (N)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність. Відомо, що застосування мастильно-охолоджуючих технологічних засобів /МОТЗ/ при механічній обробці твердих тіл неорганічної природи значно зменшує трудомісткість процесу та суттєво поліпшує якість одержаної поверхні.

Однак, композиції, що застосовуються у теперішній час в таких процесах, як правило, розроблені для машинобудівних підприємств, де вони використовуються при механічній обробці металів.

З багаточисельних результатів досліджень по даній проблемі слід відмітити напрямок по використанню у якості ефективних присадок до МОТЗ високомолекулярних сполук. Виробництво технологічних складів з використанням присадок полімерної природи з заданими фізико-хімічними властивостями у комплексі з різними добавками, які виконують антифрикційну та антикорозійну роль, забезпечують м'якші властивості дозволяє не тільки одержати високу ефективність МОТЗ, але й розширити сировинну базу і уникнути використання дефіцитних нафтопродуктів.

До теперішнього часу практично не проводилось досліджень в області вивчення закономірностей дії компонентів мастильно-охолоджуючих рідин /МОР/ на оброблювані силікатні матеріали. Тому вивчення фізико-хімічних особливостей та закономірностей взаємодії на границі розчин-силікатний матеріал, створення високоєфективних середовищ для вирішення питань підвищення продуктивності, покращення якості обробки та зменшення його трудомісткості, а також їх практична реалізація є актуальними і перспективними.

Дана робота виконувалась у відповідності з програмою, яку координувала Вчена рада по проблемі "Нові процеси одержання та обробки матеріалів" АН СРСР.

Метою роботи є вивчення фізико-хімічних особливостей взаємодії діамінів та олігомерів на їх основі з активними функціональними групами з поверхнею силікатних матеріалів різної структури у процесі механообробки, розробка на основі одержаних залежностей ефективною мастильно-охолоджуючої рідини для шліфування скла та дослідження технологічних властивостей розробленого складу.

Наукова новизна. В результаті дослідження фізико-хімічних процесів, які відбуваються на поверхні силікатних матеріалів під дією азотвмісних органічних сполук:

- встановлено, що використання діамінів як компонентів МОР приво-

дить до збільшення ступеня гідратації поверхні скла, що полегшує руйнування силікатного матеріалу і сприяє одержанню поверхні з високим класом чистоти. Встановлена кореляційна залежність між ступенем гідратації, якістю поверхні та інтенсивністю зйому скла. Показаний зв'язок між технологічними характеристиками - інтенсивністю шліфування, характером руйнування та рельєфом обробленої поверхні.

- Рентгенівськими, ІЧ-спектроскопічними та електронномікроскопічними методами аналізу показано, що присутність у процесі диспергування кварцу азотвмісних речовин з активними функціональними групами сприяє зміні характеру його руйнування від крихкого до пластичного. Встановлено, що азотвмісні сполуки, які використані при диспергуванні кварцу впливають на параметри кристалічної ґратки поверхні подрібненого матеріалу - розмір блоків, величину мікрODEформацій, густину дислокацій.

Практична цінність. На основі проведених досліджень розроблена композиція мастильно-охолоджуючої рідини, яка пройшла випробовування на Угліцькому ВО "Чайка" та Феодосійському оптичному заводі. Підтверджено доцільність впровадження розробленої МОР у технологічний процес обробки оптичних деталей на операції тонкого алмазного шліфування /ТАШ/.

Апробація роботи. Основні результати та положення роботи доповідалися на:

- Московській міській конференції молодих вчених та студентів по хімії та хімічній технології /м.Москва, 1988 р./;
- Дні спеціаліста "Применение смазочно-охлаждающих технологических сред в процессах металлообработки" /м.Харків, 1990 р./;
- семінарі фахівців оптичної промисловості з питань фінішної механічної обробки оптичних деталей без застосування вільного абразиву /м.Феодосія, 1991 р./;
- II Всесоюзній науково-технічній конференції "Свойства и применение водорастворимых полимеров" /м.Ярославль, 1991 р./;
- науково-технічних конференціях Львівського політехнічного інституту /м.Львів, 1988-1992 р.р./.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 5 статей, 4 тези доповідей на Всесоюзних та Республіканських конференціях, одержано 1 авторське свідоцтво /АС СССР № 1728296/ та 2 Рішення про видачу авторських свідоцтв по заявках № 4891909/04 (120223) від 17.12.1990 р. та № 4907557/04 (011226) від 04.02.1991 р.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 глав, висновків, списку літератури і додатків. Робота викладена на 128 сторінках машинописного тексту, містить 21 рисунок, 16 таблиць та список літератури з 158 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ.

1. Сучасні уявлення про механохімічні процеси при обробці силікатних матеріалів.

Абразивна обробка більшості неметалевих матеріалів неможлива без застосування мастильно-охолоджуючих рідин. До теперішнього часу немає глибоких досліджень впливу різних компонентів у складі технологічного середовища на зміну робочих характеристик алмазного інструменту, абразиву і ефективність обробки матеріалу. У зв'язку з цим, більшість літературних даних мають чисто констатуючий характер, а вибір компонентів МОР здійснюється майже повністю емпірично.

Із широко застосовуваних у теперішній час технологічних середовищ для обробки силікатних матеріалів /мінеральні масла та інші дистилати нафти, водні емульсії масел, водорозчинні композиції/, а також при дослідженнях в області створення нових середовищ для обробки скла перевагу віддають композиціям на основі синтетичних продуктів полімерної природи, розробка і впровадження яких у виробництво дозволили би відмовитися від дефіцитної натуральної сировини та значно зменшити затрати по використанню МОР.

Аналіз даних з літературних джерел показав, що хоча асортимент мастильно-охолоджуючих рідин як таких - великий, однак, для обробки силікатних матеріалів промисловість не має вибору і, саме головне, якісних МОР. Це зумовило необхідність проведення в ряді науково-дослідних організацій наукових робіт по вивченню процесів, які відбуваються на поверхні оброблюваних матеріалів під дією МОР, а також спроби створення теорії дії середовища і розробки нових ефективних складів, які забезпечують збільшення стабільності та інтенсивності алмазно-абразивної обробки.

Експериментальні дослідження по вивченню механізму процесу шліфування ускладнені тим, що на сучасному технічному рівні практично неможливо спостерігати та аналізувати його елементарні акти. Тому, як правило, висновки та заключення про механізм процесу ба-

зуються на результатах, одержаних непрямими методами досліджень.

Тим не менше, для цілеспрямованої розробки МОР необхідно знання процесів та явищ, які мають місце в локальній зоні обробки і впливу на ці процеси газоподібних, рідких та твердих речовин, які можуть входити у якості присадок до мастильно-охолоджувачих рідин.

По існуючих уявленнях механічна дія на кристалічні речовини та аморфні скла в багатьох випадках приводить до зміни структури поверхні твердого тіла. При цьому відмічається, що інтенсивність механічної обробки, якість обробленої поверхні та величина зруйнованого шару при шліфуванні скла в значній мірі залежать від складу мастильно-охолоджувачої рідини, яка змінює напружений стан поверхневого шару і характер деформування скла під дією зерен абразиву.

По існуючих в літературі даних використання у якості присадок до абразивних суспензій низькомолекулярних азотвмісних сполук забезпечує високий, але недовготривалий ефект. Є відомості про використання у якості компонентів МОР високомолекулярних азотвмісних сполук: відомі склади на основі полімерних амінів. Але особливий інтерес представляють водорозчинні поверхнево-активні речовини полімерної природи, які містять активні функціональні групи.

Для розгляду можливості системного підходу до вибору азотвмісних компонентів МОР за допомогою сучасних методів аналізу вивчався вплив діамінів та олігомерів, синтезованих на їх основі на фізико-хімічні процеси, які відбуваються на границі розчин-кварц, розчин-скло у процесі обробки.

2. Об'єкти та методи досліджень.

В якості об'єктів досліджень були вибрані силікатні матеріали різної структури - кристалічний кварц $/SiO_2/$ та промислові силікатні скла

В якості присадок застосовували низькомолекулярні діаміни : біс-оксетилетилендіамін $/OEPA/-HO-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-OH$,
ціанетилмоноетанолетилендіамін $/CMEA/-NC-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-OH$,
біс-ціанетилетилендіамін $/CEDA/-NC-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$,
а також олігомери, які були синтезовані на основі ЦЕДА. Останні були одержані шляхом взаємодії ЦЕДА з епіхлоргідринном $/CEDA+ЕКГ/$ і з малеїновим ангідридом $/CEDA+МА/$.

Для порівняння результатів, одержаних при роботі з азотвмісними реагентами, використовували низькомолекулярні полівініловий спирт /ПВС/ та поліоксетилен /ПОЕ/, які випускаються промисловістю.

Фізико-хімічні дослідження проводилися при використанні рентгенівського аналізу: дифрактометру ДРОН-2.0., рентгенолімінесцентного спектрометра VRA-30, зондового мікроаналізатора "Comebax"; параметри тонкої структури поверхні продуктів диспергування кварцу одержані при обробці даних рентгенофазового аналізу за допомогою спеціального комплексу програм.

Спектральні характеристики визначалися на спектрофотометрі ИКС-29 з приставкою на відбивання ИПО-22, "Specord 75-IR", "Specord M 80".

Мікроскопічні дослідження здійснювали за допомогою мікроскопа "Neophot-21", металографічного мікроскопа "Bechnoval", електронного скануючого растрового мікроскопа JSM-25 фірми "Jeol".

Питому поверхню подрібненого кварцу визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту. Інтенсивність зйому скла при шліфуванні визначали по кількості зішліфіваного матеріалу за одиницю часу: ваговим методом - в лабораторних умовах і по зміні товщини деталей до і після обробки за допомогою годинникового індикатора - у виробничих умовах.

Диференційно-термічний аналіз проводився на деріватографі типу 3727 конструкції Ф.Паулік, Л.Паулік, Л.Ердеї. Мікротвердість поверхні скла визначали методом вдавлення алмазної піраміди Віккерса на приладі ПМТ-3. Крайовий кут змочування поверхні скла розчинами досліджуваних присадок визначали розрахунковим шляхом після вимірювання розмірів краплі на поверхні за допомогою катетометру КМ-8.

Технологічні характеристики процесу шліфування визначали по стандартних методиках. Профілографічні дослідження шліфованої поверхні проводили на профілографі-профілометрі "Dektak" згідно ГОСТ 2789-73. Якість поверхні оброблених оптичних деталей оцінювали по методиці ТУ 3-269-83 згідно вимог ГОСТ 11141-84. рН робочого розчину вимірювали за допомогою рН-метра.

Аналіз композицій проводили хімічними методами.

3. Фізико-хімічні закономірності руйнування кварцу у присутності присадок азотмісних сполук.

Природний кварц - крихкий кристалічний силікатний матеріал, основна хімічна складова силікатних матеріалів - часто використовується в якості абразиву. Для вивчення фізико-хімічних особливостей впливу досліджуваних речовин на процеси руйнування було поставлено серію модельних експериментів по механічному диспергуванню кварцу в різних умовах.

Порівняння площі питомої поверхні досліджуваних зразків після помелу / $S_{\text{пит.}}$ /, яка використовувалась як критерій ефективності процесу диспергування, показало, що після подрібнення вихідного SiO_2 без добавок $S_{\text{пит.}}$ становить $1,69 \text{ м}^2/\text{г}$, а $S_{\text{пит.}}$ продуктів диспергування кварцу у воді та в розчинах - від $2,65 \text{ м}^2/\text{г}$ до $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$. При цьому розчини синтезованих речовин на основі ЦЕДА сприяють більш інтенсивному подрібненню матеріалу, що підтвердили результати дослідження розмірів частинок змеленого кварцу.

Рентгенофазовий аналіз показав, що на дифрактограмі кварцу, диспергованого в присутності добавки олігомеру відбувається перерозподіл інтенсивностей ліній у порівнянні з їх інтенсивністю на дифрактограмі кварцу, змеленого без добавок. Перерозподіл інтенсивностей відбивання від основних кристалографічних площин кварцу /100,101,112/ у зразка, змеленого з присадкою /ЦЕДА+МА/ пояснюється більш високим ступенем дисперсності, що узгоджується з отриманими раніше даними по визначенню впливу олігомерних присадок на інтенсивність диспергування, і може непрямо свідчити про зміну характеру руйнування кристалів SiO_2 , що далі було підтверджено електронномікроскопічними дослідженнями.

Встановлено, що для частинок кварцу, змеленого без добавок характерним є кристалічний злом з плоскими ділянками, а для кварцу, подрібненого у присутності продукту взаємодії /ЦЕДА+МА/ - характерний волокнистий в'язкий злом, який відрізняється значною величиною бічних скосів та великою їх зігнутістю. На поверхні такого злому з'являються розшарування, які пов'язані з різною здатністю до деформації сусідніх груп зерен. Більш чітко риси пластичної течії виражені у частинок матеріалу, змеленого у розчинах олігомерів.

Таким чином, можна стверджувати, що висока інтенсивність диспергування кварцу у присутності синтезованих присадок пов'язана

із змін характеру його руйнування від крихкого до пластичного.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень кварцу, подрібненого з різними присадками показали, що у присутності досліджуваних добавок при механічній обробці кварцу відбувається очевидне спотворення структури SiO_4 -тетраедра на поверхні матеріалу. При диспергуванні кварцу мокрим способом, а також у розчинах ПОЕ, ПВС, ОЕДА, ЦМЕА відбувається більш сильна зміна характеру смуги поглинання, яка відповідає валентним коливанням зв'язку кремній-кисень, ніж при подрібненні кварцу у сухому вигляді та в розчинах ЦЕДА і продуктів його модифікування. ЦЕДА, /ЦЕДА+ЕХГ/, /ЦЕДА+МА/ викликають більш сильну деформацію SiO_4 -тетраедра як цілого. Отримані результати узгоджуються з даними диференційно-термічного аналізу, за допомогою якого встановлено, що у кварца, подрібненого мокрим способом і в розчинах ПОЕ і ПВС на кривих ДТА температурні інтервали поліморфних перетворень β -кварцу в α -кварц /530 °С/ і α -кварцу в γ -тридиміт /850 °С/ зміщені в сторону більш низьких температур у порівнянні з продуктом подрібнення кварцу без добавок, що свідчить про більш розпорядковану та послаблену структуру кварцу в цих зразках. Продукти помелу кварцу в розчинах діамінів та сполук, синтезованих на основі ЦЕДА терплять структурних змін при більш високих температурах /580 °С ... 590 °С та 875 °С ... 895 °С/ у порівнянні з вихідним, що свідчить про меншу деформацію кристалічної структури подрібненого матеріалу.

Результати рентгенофазового аналізу, оброблені за допомогою спеціального комплексу програм показали, що зразки SiO_2 , змелені в розчинах ЦЕДА, ЦЕДА+ЕХГ, ЦЕДА+МА характеризуються мінімальними значеннями мікродеформацій на поверхні частинок. Значення мікродеформацій у частинок кварцу, подрібненого в сухому вигляді, мокрим способом та в розчинах ПОЕ і ПВС - на 4 порядки вище.

Розраховані параметри тонкої структури поверхні подрібненого матеріалу /табл. 1/ показують, що кварц, змелений у розчинах ЦЕДА та продуктів його взаємодії з ЕХГ і МА характеризується у порівнянні з іншими досліджуваними зразками меншим розміром блоків, меншою величиною середньоквадратичних мікродеформацій та меншим значенням критерію Гаусса, який свідчить про більш просту структуру дислокацій. Тобто присутність олігомерів на основі ЦЕДА чинить пластифікуючу дію, руйнування частинок відбувається при деформаціях, не досягаючих граничних значень, у зв'язку з

чим ці сполуки являються інтенсифікаторами процесу диспергування матеріалу.

Таблиця 1.

Параметри тонкої структури поверхні природнього кварцу.

№ п/п	Умови диспергування	Розмір блоків	Середньоквадратична мікрODEформація	Критерій Гаусса
1.	без присадок	403	$0,1430 \cdot 10^{-2}$	0,1936
2.	мокрим способом	-	$0,4432 \cdot 10^{-3}$	0,4281
3.	p-н ЦЕДА	234	$0,2277 \cdot 10^{-6}$	0,0822
4.	p-н /ЦЕДА+ЕХГ/	280	$0,2515 \cdot 10^{-6}$	0,1200
5.	p-н /ЦЕДА+МА/	271	$0,2389 \cdot 10^{-6}$	0,1012
6.	p-н ЦМЕА	498	$1,9960 \cdot 10^{-3}$	0,2392
7.	p-н ОЕДА	456	$1,6856 \cdot 10^{-3}$	0,3076
8.	p-н ПВС	396	$0,4277 \cdot 10^{-3}$	0,3468
9.	p-н ПОЕ	495	$1,3990 \cdot 10^{-3}$	0,4902

4. Особливості поверхневого диспергування силікатного скла у присутності олігомерних присадок.

Для дослідження взаємодії на границі розчин-скло було проведено вивчення змочуваності розчинами досліджуваних азотвмісних сполук поверхні скла та впливу цих розчинів на мікротвердість поверхневих шарів скла.

Відмічено, що при незначній різниці змочуваності поверхні розчини синтезованих сполук сприяють значному зниженню мікротвердості скла /табл. 2/.

Таблиця 2.

Змочуваність скла розчинами діамінів та їх вплив на мікротвердість поверхні.

Контактуюче середовище	повітря без розчинів							
	добавок	ОЕДА	ЦМЕА	ЦЕДА	ЦЕДА+ЕХГ	ЦЕДА+МА		
Крайовий кут змочування, град	50	46	47	49	58	53		
Мікротвердість η , кг/мм ²	686	571	410	426	498	390	378	

При вивченні впливу досліджуваних присадок на інтенсивність шліфування силікатного скла встановлено, що всі випробувані сполуки являються реагентами, які збільшують інтенсивність зйому скла при обробці абразивними суспензіями на основі їх розчинів. При цьому вплив кожного з них має оптимум при певній концентрації, але із збільшенням вмісту присадки в розчині до 5 %мас. проявляється явна тенденція до зменшення інтенсивності шліфування /Табл.3/

Таблиця 3.

Вплив присадок на інтенсивність шліфування і параметри шорсткості поверхні скла.

Присадка в абразивну суспензію	Інтенсивність зйому скла $[10^2 \text{ мкм/с}]$ при концентрації добавки в середовищі (%мас.)	Параметри шорсткості, мкм					
	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	R_z	R_a
без присадки			2,08			1,78	0,488
ОЕДА	→	3,40	3,62	3,49	3,00	1,75	0,320
ЦМЕА	3,20	3,26	3,66	3,33	3,23	1,72	0,341
ЦЕДА	3,60	3,68	3,50	3,26	3,17	2,18	0,476
ЦЕДА+ЕХГ	3,00	3,00	3,62	3,33	3,23	1,88	0,347
ЦЕДА+МА	3,00	3,20	3,00	2,70	2,70	1,62	0,314
ПВС	3,05	2,88	2,92	3,12	2,83	1,92	0,320
ПОЕ	--	3,62	3,33	3,33	3,18	1,80	0,430

Реалізація механохімічного способу обробки у присутності даних присадок, з якою пов'язано зростання інтенсивності зйому скла в середньому на 55-77 %, забезпечує ще більшу продуктивність шліфування при більш жорстких режимах обробки: при збільшенні швидкості обертання притирів з 50 об/хв до 100 об/хв продуктивність шліфування зразка суспензією абразив-вода зростає лінійно, а при шліфуванні з присадками олігомерів - експоненціально.

Спостерігається чітка кореляційна залежність між зміною мікротвердості скла в розчинах досліджуваних речовин і зішліфовуваністю матеріалу при обробці, тобто хімічна природа зовнішнього середовища проявляється однаково як на інтенсивності шліфування, так і на мікротвердості.

Дослідження шліфованої поверхні скла за допомогою металографічного мікроскопа показали, що на поверхні зразка скла, шліфованого без присадки спостерігається велика кількість ямок, фактур основного фону набагато глибока, ніж у зразків, шліфованих суспен-

зіями на основі розчинів ПВС і продукту взаємодії ЦЕДА з МА.

Результати профілографічних досліджень зразків свідчать про те, що для зразка скла, шліфованого водною абразивною суспензією характерний рівномірний великий рисунок рельєфу поверхні, утворений великими глибокими виколками. Присадки ЦЕДА, ЦЕДА+ЕХГ, ЦМЕА, ОЕДА, ПВС, ЦЕДА+МА розташовуються в наведений спосіб по ступеню впливу на формування поверхні з рівномірним шорстким рельєфом і найменшою глибиною зруйнованого шару. Тобто введення даних присадок у шліфувальну суспензію впливає на характер рельєфу поверхні і сприяє зниженню ступеня шорсткості /табл. 3/, що узгоджується з результатами металографічних досліджень.

Електронномікроскопічні дослідження, проведені для уясування характеру поверхневого руйнування зразків скла показують, що якщо для поверхні, шліфованої водною абразивною суспензією без присадок характерні глибокі сколи з гострими ребрами, що може бути доказом переважаючого крихкого руйнування, то при введенні в суспензію присадок азотвмісних олігомерів характер зломів змінюється: вони менш глибокі, плоскі, з рисами пластичної течії. Тобто в залежності від використовуваної присадки характер руйнування скла змінюється від крихкого до пластичного; а саме, наявність в структурі азотвмісного олігомеру активних функціональних груп відповідно за формування якісної поверхні при обробці скла.

Вивчення ролі хімічного фактору в процесі шліфування при проведенні рентгеноспектральних досліджень поверхні зразків скел показало, що в результаті застосування розглянутих сполук в складі шліфувальних суспензій має місце зміна хімічного стану поверхні скла.

Зменшення $\Delta E_{Si_{K\beta}}$ у всіх шліфованих зразків в порівнянні з вихідним /табл. 4/ свідчить про збільшення ступеня іонності та довжини хімічних зв'язків кремній-кисень поверхневих шарів скла при обробці.

Наявність неявно вираженого максимуму "В" (V і V'') на низькоенергетичному схилі основної смуги емісійних спектрів /рис. 1/ дозволяє зробити припущення про збільшення числа немісткових зв'язків кремній-кисень в поверхневому шарі шліфованих скел. Як правило, сателіти спектрів /максимум С/ дуже уширені та у ряді випадків відмічається їх дублетна структура (C' і C''), що характерно для зразків з різними по своїх параметрах зв'язками кремній-кисень /наприклад, $Si-O_{міст.}$, $Si-O_{неміст.}$, $Si-O-R'$, $Si-O-R''$ і т.д./, ос-

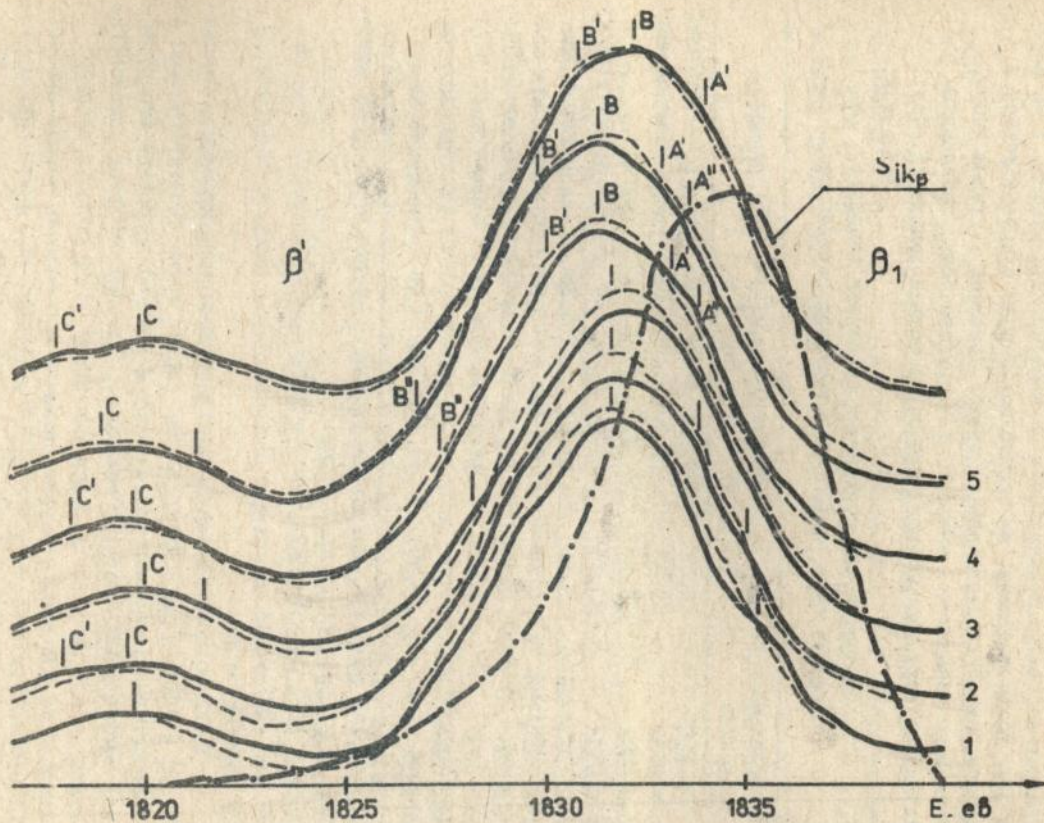


Рис. 1. Емісійні спектри скла /---/ шліфованого і /- -/ нешліфованого, 1/ без доданок і з доданками 2/ ЦЕДА, 3/ ЦМЕА, 4/ ЦЕДА+ЕХГ, 5/ ЦЕДА+МА, 6/ ПВС.

кільки сателіт β' зумовлений вкладом 2р-електронів кисню в молекулярні орбіталі, що утворюють зв'язок кремній-кисень. У зв'язку з цим, можна рахувати, що процес шліфування супроводжується з одного боку, гідратуванням утвореної поверхні і, таким чином, зниженням поверхневої енергії, і з другого боку, приєднанням радикалів і груп, за рахунок чого збільшується змащуючий ефект.

Таблиця 4.

Параметри флюоресцентних емісійних спектрів зразків скла, шліфованих у різних середовищах.

Шліфувальне середовище	$\Delta E_{Si_{K\beta}}$!eВ, $\pm 0,05$	$\Delta E(\beta_1 - \beta')$!eВ, $\pm 0,1$	W !eВ, $\pm 0,1$	Примітки
H ₂ O	3,39	14,17	5,52	$\Delta E_{Si_{K\beta}}$ - хімічний
р-н ЦЕДА	3,33	14,07	5,58	зсув основної смуги;
р-н ЦМЕА	3,19	--	--	смуги;
р-н ОЕДА	3,25	--	--	$\Delta E(\beta_1 - \beta')$ -
р-н /ЦЕДА+ЕХГ/	3,51	14,57	5,38	енергетичне роз-
р-н /ЦЕДА+МА/	3,63	14,27	5,54	щеплення між ос-
р-н ПВС	3,43	14,20	5,72	новною смугою і
р-н ПОЕ	3,47	14,38	5,75	сателітом;
вихідний зразок	3,77	14,30	5,59	W - напівширина основної смуги.

Групу розчинів, наведених у табл. 4, можна умовно, по значенню $\Delta E_{Si_{K\beta}}$ розділити на 3 групи:

- 1/ р-н ОЕДА --- р-н ЦМЕА --- р-н ЦЕДА --- H₂O
- 2/ р-н /ЦЕДА+ЕХГ/
- 3/ р-н /ЦЕДА+МА/

Такий розподіл представляється цілком обґрунтованим, виходячи із різниці $Si_{K\beta}$ -спектрів. Для першої групи спостерігається деяке зниження інтенсивності спектру шліфованої поверхні без суттєвої зміни форми основного максимуму. Для другої групи спостерігається досить помітне зміщення максимуму "В" в область високих енергій, а для третьої групи, навпаки - в область менших енергій. Ці особливості свідчать про різні механізми взаємодії вищеназваних середовищ із "свіжою" поверхнею шліфованого скла.

Спеціально проведені та описані в літературі експерименти дозволяють припустити, що при використанні суспензій на основі розчинів першої групи переважають процеси вишолочення без руйнування

структурного каркасу, а розчини другої групи діють аналогічно лугам, розчинюючи структурний каркас. Руйнування сітки скла приводить до посилення σ -складової зв'язку кремній-кисень, що проявляється у збільшенні вклада максимуму "А". Третя група розчинів ближче до першої, хоча можна припустити наявність двох механізмів - і корозії, і вишолочення.

Про наявність процесу вишолочення при шліфуванні свідчить зменшення вмісту Na^+ в поверхневих шарах скла. Але в ряді розчинів ОЕДА \rightarrow ЦМЕА \rightarrow ЦЕДА \rightarrow ЦЕДА+ЕХГ \rightarrow ЦЕДА+МА ступінь вишолочення зменшується /табл. 5/.

Таблиця 5.

Вміст Na_2O в поверхневих шарах скла після шліфування.

Об'єкти дослідження!	Зразки скла після шліфування абразивними суспензіями на основі розчинів: вода! ОЕДА! ЦМЕА! ЦЕДА! ЦЕДА+ЕХГ! ЦЕДА+МА!						Вихідний зразок
Вміст Na_2O , % мас.	13,47	13,51	13,58	13,73	13,87	13,92	14,49

Але при контактi з рідиною процес вишолочення повинен супроводжуватись гідратацією поверхні і, відповідно, зміною ІЧ-спектрів зразків скла після механообробки.

Відношення інтенсивності поглинання смуги при 3350 см^{-1} до інтенсивності смуги при 3550 см^{-1} - I_{3350}/I_{3550} - смуг, зумовлених валентними коливаннями ОН-груп різних типів може бути критерієм для оцінки часткової участі немісткового кисню у формуванні структури поверхневого шару скла. Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання I_{3350}/I_{3550} - різне у досліджуваних зразків, що вказує на різницю їх поверхневої структури /табл. 6/.

Таблиця 6.

Характеристика ІЧ-спектрів пропускання.

Шліфувальний розчин	вода без присадки	р-н ЦЕДА	р-н ЦЕДА+ЕХГ	р-н ЦЕДА+МА	вихідний зразок
I_{3350}/I_{3550}	1,24	1,67	1,75	1,78	1,10

Чим більша інтенсивність низькочастотної смуги /або чим більше I_{3350}/I_{3550} , тим значніша частка немісткового кисню в структурі матеріалу, і тим менша частка місткових зв'язків кремній-кисень.

Таким чином, можна вважати, що ряд сполук ЦЕДА \rightarrow ЦЕДА+ЕХГ \rightarrow ЦЕДА+МА сприяє збільшенню вклада хімічних взаємодій розчин-скло при обробці, так як зменшення частки місткових зв'язків кремній-кисень свідчить про руйнування первісної структури матеріалу.

Для оцінки впливу присадок на ступінь гідратування утвореної при шліфуванні поверхні вивчалися ІЧ-спектри відбивання масивних зразків.

Основна смуга спектру відбивання $1100-900 \text{ см}^{-1}$, яка характерна для силікатних скел є складеною: в неї дають вклад коливання місткових зв'язків $\text{Si-O}(\text{Si})$, які мають більш високі частоти $1100-1000 \text{ см}^{-1}$ і коливання немісткових зв'язків Si-O^- з частотами в діапазоні $1000-900 \text{ см}^{-1}$. Співвідношення I_{950}/I_{max} може бути критерієм оцінки часткової участі немісткового кисню у формуванні структури поверхневого шару скла; але із збільшенням величини I_{950}/I_{max} частка місткових зв'язків кремній-кисень - зменшується /табл. 7/.

Таблиця 7.

Характеристика ІЧ-спектрів відбивання зразків скла, шліфованих абразивними суспензіями

Присадка в!без при-! суспензію ! садки !	ЦЕДА	ЦМЕА	ОЕДА	ЦЕДА+ЕХГ	ЦЕДА+МА	вихідний зразок	
I_{950}/I_{max}	0,85	0,88	0,91	0,92	0,95	0,97	0,70

Таким чином, по впливу на ступінь збільшення частки немісткових зв'язків кремній-кисень /і зниженню частки місткових/ в поверхневому шарі скла шліфувальні рідини можна розташувати наступним чином: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ р-н ЦЕДА \rightarrow р-н ЦМЕА \rightarrow р-н ОЕДА \rightarrow р-н /ЦЕДА+ЕХГ/ \rightarrow р-н /ЦЕДА+МА/. Збільшення частки немісткових зв'язків Si-O^- свідчить про збільшення ступеня гідратації поверхні при шліфуванні скла в розчинах сполук наведеного ряду.

Про зміну хімічного стану поверхні скла після обробки свідчать також дані гідрофобності поверхні, шліфованої у різних середовищах /табл. 8/.

Розташування досліджуваних сполук в порядку впливу на зниження гідрофобності поверхні скел, шліфованих в їх розчинах повністю збігає з одержаним раніше рядом сполук, які сприяють збільшенню ступеня гідратації шліфованої поверхні і даними покращення якості поверхні та інтенсивності обробки.

Таблиця 8.

Крайовий кут змочування дистильованою водою
шліфованої поверхні скла.

Присадка з шліфу- вальну суспензію	ЦЕДА	ЦМЕА	ОЕДА	ЦЕДА+ЕХТ	ЦЕДА+МА	без при- садки
Крайовий кут змо- чування поверхні скла, град	76	73	70	68	61	68

Таким чином, хімічна роль синтезованих сполук з функціональними групами в процесі обробки /шліфування/ скла полягає в тому, що вони сприяють збільшенню ступеня гідратації утворених поверхонь, впливаючи, таким чином, на характер руйнування поверхні та величину питомого зйому скла у порівнянні з тими ж характеристиками, одержаними при шліфуванні суспензіями без присадок.

5. Розробка складу мастильно-охолоджуючої рідини для процесів алмазно-абразивної обробки скла.

Результати проведених досліджень свідчать про доцільність використання в якості основи МОР для обробки скел олігомерних азотвмісних присадок з кисеньвмісними функціональними групами. Було зроблено припущення про можливість застосування в цій якості β -оксиетилетилендіаміну. По зрозумілих причинах особливий інтерес представляло вивчення можливості застосування як компонента МОР відходів виробництва β -оксиетилетилендіаміну.

Кубовий залишок стадії дистиляції при виробництві β -оксиетилетилендіаміну /КОБОЗДА/ представляє собою суміш біс-оксиетилетилендіаміну - ОЕДА /55.%/ та неідентифікованої смоли /решта/, елементарний склад якої: С - 46,6 %, Н - 8,1 %, N - 18,4 %, О - 26,9 %.

Попередні випробовування даного продукту в якості присадки до абразивних суспензій дали позитивні результати і показали доцільність його використання як основи МОР:

- 1/ КОБОЗДА є поверхнево-активною речовиною по відношенню до скла, оскільки кут змочування його поверхні 1 %-ним розчином КОБОЗДА становить 26 град, що набагато нижче кута змочування скла дистильованою водою /50 град/;
- 2/ інтенсивність зйому скла при шліфуванні суспензіями на основі 1 %-ного та 2 %-ного розчинів КОБОЗДА становлять відповідно 3,2.

10^{-2} мкм/с і $3,5 \cdot 10^{-2}$ мкм/с проти $2,08 \cdot 10^{-2}$ мкм/с при шліфуванні суспензією абразив-вода;

3/ показники шорсткості поверхні, шліфованої з присадкою КОБОЗДА:

$R_z = 1,70$ мкм, $R_a = 0,400$ мкм у порівнянні із зразком, шліфованим без добавок, для якого $R_z = 1,78$ мкм, $R_a = 0,488$ мкм.

Тобто якість поверхні покращується на 1 клас. Рельєф поверхні - мілкий, рівномірно шорсткий, з рисами пластичного руйнування.

Попередні випробовування КОБОЗДА у якості добавки до полірувальних суспензій показали, що введення 2 % мас. КОБОЗДА в суспензію сприяє збільшенню інтенсивності зйому скла в 1,7 рази і зниженню браку деталей по якості поверхні з 35 % при поліруванні водною абразивною суспензією до 9,7 %.

Вплив хімічного складу мастильно-охолоджуючої рідини на основні технологічні параметри процесу шліфування оцінювали за допомогою складеної математичної моделі процесу тертя типу "склад-властивість". Оптимізація композиції по окремих параметрах здійснена за допомогою математичного моделювання.

Розроблена композиція МОР для алмазно-абразивної обробки силікатного скла, яка містить відходи виробництва β -оксидетиленадіаміну /КОБОЗДА/, шавлеву кислоту, триетаноламін і воду. Визначений її оптимальний склад і проведені промислові випробовування у виробничих умовах Феодосійського оптичного заводу і ВО "Чайка" /м.Углич Ярославської обл./.

Розроблювана для силікатних скел, композиція виявилася універсальною: високоефективним середовищем для силікатних та інших марок оптичних скел, яке забезпечує високі технологічні параметри процесу шліфування як вільним абразивом /абразивною суспензією/, так і зв'язаним /алмазним інструментом/. Збільшення інтенсивності зйому скла в середньому на 70 % і покращення якості поверхні не менше, як на 1 клас дають можливість знизити затрати на виготовлення деталей. Даний склад МОР має антикорозійні властивості, запобігає засалюванню інструменту продуктами зішліфовування, сприяє роботі алмазного інструменту в режимі самозаточування і не потребує, таким чином, додаткового введення в композицію спеціальних добавок.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено фізико-хімічні особливості взаємодії розчинів азотвмісних сполук з природним кварцем в умовах динамічного контакту. За допомогою електронномікроскопічних, рентгенівських, ІЧ-спектроскопічного, диференційно-термічного та комплексу спеціальних програм показано, що висока інтенсивність диспергування кварцу в розчинах синтезованих сполук пов'язана із пластифікуючою дією олігомерів, про що свідчать параметри тонкої структури поверхні продуктів подрібнення і характер руйнування частинок матеріалу.
2. Встановлено, що розчини досліджуваних діамінів понижують мікротвердість поверхні скла за рахунок сорбційного пониження міцності поверхневих шарів.
3. Доведено, що в результаті шліфування скла абразивними суспензіями на основі розчинів діамінів відбувається зміна хімічного стану поверхневих шарів скла внаслідок збільшення ступеня гідратації поверхні при обробці.
4. Встановлено, що присадки азотвмісних олігомерів, які містять кисеньвмісні функціональні групи OH^- і COOH^- сприяють зміні характеру руйнування поверхні скла та забезпечують високі показники якості шліфованої поверхні при збільшенні інтенсивності процесу шліфування силікатного скла.
5. Показана можливість застосування у якості основи МОР відходів виробництва β -оксietenілетилендіаміну. Розроблено склад та одержані позитивні результати його промислових випробовувань на операції алмазного шліфування скла. Показано можливість використання розробленої композиції МОТЗ при алмазно-абразивній обробці як силікатних, так і інших марок оптичних скел.

Основний зміст дисертаційної роботи відображений в наступних публікаціях:

1. Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Исследование процессов диспергирования минералов в присутствии полимеров // Деп. в УкрНИИТИ 27.03.89.-№ 879.-Ук 89.-8 с.
2. Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Исследование тонкой структуры продуктов диспергирования кварца в присутствии ВМС // Деп. в УкрНИИТИ 14.03.90.-№ 512.-Ук 90.- 7 с.
3. Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Механохимическая активация неорганических материалов в присутствии высокомолекулярных соединений //

- Тез. докл. XI Всесоюз. симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел. - Чернигов. - 1990. - т. 2. - С. 8-10.
4. Курьлева Е.Ф., Дмитрик И.С., Сошко А.И., Смирнова Е.И. Применение полимерных добавок для интенсификации процессов абразивной обработки оптических стекол // Тез. докл. областной науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых "Химия, химическая технология, химическое машиностроение". - Днепропетровск. - 1991. - С. 46.
5. Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф., Сембай Е.И. Водорастворимые олигомеры как основа технологических сред для абразивной обработки стекол // Тез. докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. "Свойства и применение водорастворимых полимеров". - Ярославль. - 1991. - С. 213.
6. Цицанкина Л.А., Курьлева Е.Ф., Смирнова Е.И. Электрохимическое поведение сталей в растворах олигомеров // Деп. в УкрНИИТИ 02.12.91. - № 1548. - Ук 91. - 10 с.
7. Курьлева Е.Ф., Смирнова Е.И., Сошко А.И. Об эффективности воздействия полимерных присадок, входящих в состав абразивных суспензий на процесс шлифования стекла // ФХММ. - 1992. - № 3. - С.
8. Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Применение водных растворов олигомеров в качестве СОЖ для шлифования стекла // Стекло и керамика. - 1992. - № 6. - С. 11-12.
9. Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Научные аспекты применения СОЖ для обработки изделий из стекла // Тез. докл. Междунар. конф. "Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки материалов". - Херсон. - 1992. - С. 36.
10. Сембай Е.И., Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Смазочно-охлаждающая среда для обработки стекла / АС № 1728296 / СССР/.
11. Сембай Е.И., Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф. Смазочно-охлаждающая среда для абразивной обработки стекла / Реш. про выдачу АС по заявке № 4891909/04 (120223) от 17.12.1990.
12. Сембай Е.И., Сошко А.И., Смирнова Е.И., Курьлева Е.Ф., Шкаратата Я.Е., Литвин Б.Л., Соколик В.М. Смазочно-охлаждающая жидкость для алмазной обработки стекла / Реш. про выдачу АС по заявке № 4907557/04 (011226) от 04.02.1991.

С.И.С.

Підп. до друку 19.07.93. Формат 60x84^I/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1,5
Умовн. фарб. відб. 1,5. Умовн. видав. арк. 1,32
Тираж 100 прим. Зам. 147. Безплатно

ЛПІ 290646 Львів-13, Ст. Бандери, 12 .

Дільниця оперативного друку ЛПІ
Львів, вул. Городоцька, 286

AB 27.960

AB 27.960