

УДК 577.3:57.086.8
PACS 87.50.U

Н. В. Хмель, В. Г. Колесников

*Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины
12, ул. Акад. Проскуры, Харьков, 61085, Украина
E-mail: dreval@ire.kharkov.ua*

ОЦЕНКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

В металлообрабатывающей промышленности одними из составляющих, обеспечивающих качество готовой продукции, являются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). В ходе эксплуатации наблюдается дисбаланс соотношения составляющих СОЖ, а также контаминация (обсеменение) микрофлорой – бактериями, плесневыми грибами, микроводорослями, что приводит к некачественной обработке металла. Существующие методы оценки качественного состояния СОЖ не всегда четко регистрируют эти изменения, и процесс их обнаружения продолжителен по времени. Микроволновая диэлектрометрия позволяет на частотах дисперсии диэлектрической проницаемости свободной воды оценивать структурное и функциональное состояние биологической системы в режиме реального времени по изменению количества связанной воды на структурах макромолекулярных комплексов, а также свободной воды. Цель данной работы заключалась в определении эффективности контроля биологического заражения СОЖ на органической и синтетической основе по диэлектрической проницаемости, а также поверхностному натяжению с учетом структурно-функциональных особенностей микрофлоры.

В рамках настоящей работы с помощью микроволновой диэлектрометрии были проведены измерения диэлектрической проницаемости и поверхностного натяжения органических и синтетических СОЖ как свежеприготовленных (контрольных), так и отработанных (опытных) образцов. Биологический анализ морфологических особенностей микрофлоры осуществлялся путем подсчета колоний образующих единиц с последующим микроскопированием.

Исследование показало увеличение количества связанной воды в системе «отработанная СОЖ – микрофлора» по сравнению со свежеприготовленными образцами. Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных диэлектрической проницаемости и поверхностного натяжения отработанной СОЖ показал уменьшение значений этих параметров в синтетической эмульсии, возможно, по причине контаминации СОЖ неспорообразующими грамположительными бактериями.

Контроль качества СОЖ на основе проведенных измерений может служить маркером для своевременной замены некачественной СОЖ на этапах металлообработки и снижения процента брака готовой продукции. Ил. 2. Табл. 3. Библиогр.: 13 назв.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, микроволновая диэлектрометрия, поверхностное натяжение, биологическое заражение.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) являются частью современной технологии обработки металлов с постоянным увеличением годового объема и стоимости. От качества и состава СОЖ зависят многие процессы на этапах изготовления готовой продукции, в том числе фрезирование и шлифование металла [1–3]. На мировом рынке устойчивую позицию лидеров в разработке и изготовлении СОЖ различных типов занимают торговые марки *Shell*, *MobilCut*, высококачественные и дорогостоящие СОЖ которых (типа *Adrana* и др.) широко используются в украинской металлообрабатывающей промышленности в средних и тяжелых операциях обработки чугуна, стали и некоторых алюминиевых сплавов. Такие СОЖ представляют собой технологическое средство в виде стабильной микроэмульсии с высокими смазывающими, моющими способностями, хорошими антипенными и охлаждающими свойствами, без запаха в свежеприготовленных формах и при непродолжительном периоде эксплуатации.

Но, несмотря на соблюдение физико-химических параметров, обеспечивающих высокую стабильность СОЖ, со временем в рабочей эмульсии наблюдается дисбаланс составляющих, что сопровождается некачественной лезвийной и абразивной обработкой материалов, появлением

характерного запаха и токсических веществ, что делает СОЖ непригодной для использования [4] (количество СОЖ, подлежащих замене на предприятии, составляет в среднем от 1 до 300 м³/сут.). Являясь по своей природе сложными органическими соединениями со щелочной реакцией, СОЖ подвержены биологическому заражению микрофлорой – бактериями, плесневыми и дрожжевыми грибами, а также различными видами одноклеточных микроводорослей. Это приводит не только к сокращению срока эксплуатации СОЖ, увеличению процента брака готовой продукции, но и к ухудшению здоровья обслуживающего персонала. Доказательством тому служат частые появления кожных аллергических реакций, нарушение иммунологического звена с выраженными сенсибилизирующими проявлениями, а также жалобы заводского персонала на изменения со стороны респираторной и сердечно-сосудистой систем [5].

Среди методов контроля биологической стабильности СОЖ выделяют методы определения биологического поражения водосмешиваемых СОЖ в условиях металлообрабатывающих предприятий с помощью 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого (ТТХ), а также метод определения биологического поражения СОЖ при помощи тест-индикаторов путем сравнения плотности

колоний со шкалой эталонов. Одним из недостатков этих методов является продолжительность оценки качественного и количественного состава микрофлоры (сутки и больше). При постановке биофизического эксперимента информативными являются традиционные радиофизические методы диэлектрических измерений – резонансные [6, 7], волноводные [8], а также современные методы временной спектроскопии и квазиоптических измерений в терагерцевом диапазоне [9]. Как показали наши исследования [10], с помощью микроволновой диэлектротрии можно регистрировать изменения диэлектрической проницаемости органической СОЖ при биологическом поражении одноклеточными водорослями и цианобактериями в течение нескольких минут. Поэтому разработка и применение физических методов оперативного контроля качества СОЖ с учетом процессов жизнедеятельности микрофлоры в настоящее время весьма актуальны, а ревитализация исходных физико-химических свойств эмуль-

сий по причине дисбаланса системы «СОЖ–микрофлора» экономически эффективна.

В условиях производства синтетическая СОЖ, которая могла бы выступить как альтернатива органической, также показала тенденцию к биологическому заражению, что сказалось на точности обработки металла и проявлении аллергических реакций у обслуживающего персонала. Целью настоящей работы является сравнительный анализ результатов измерений реальной части комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') и поверхностного натяжения (σ) в системе свежеприготовленной и отработанной СОЖ на органической и синтетической основе.

1. Материалы и методы. В качестве материала исследования использовались свежеприготовленные и отработанные образцы органической СОЖ (типа «О») и синтетической СОЖ (типа «С»), физико-химические и биологические характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1
Химико-технические характеристики СОЖ типа «О» и «С» в зависимости от времени эксплуатации

Характеристика	Контрольные образцы (свежеприготовленные СОЖ)		Опыт №1 (30 дней эксплуатации)		Опыт №2 (60 дней эксплуатации)	
	«О»	«С»	«О»	«С»	«О»	«С»
<i>pH</i>	8,1	8,8	8,8	9,5	8,6	8,5
Коррозионная стойкость	+	+	+	+	–	+
Механические примеси, мг/л	190	15	220	60	250	75
Биологическая стойкость, балл	3	3	2	3	1	2

При оценке диэлектрических характеристик СОЖ был использован метод микроволновой диэлектротрии [11]. Этот метод позволяет на частотах дисперсии диэлектрической проницаемости свободной воды ($f = 10 \dots 40$ ГГц) регистрировать биологические изменения в системе СОЖ по относительному изменению количества свободной и связанной воды.

В приборный комплекс диэлектротра встроена измерительная линия Р1-39. Стабильность генератора, в качестве которого использовался диод Ганна, обеспечивалась стабилизированным блоком питания (частота генерации 37,7 ГГц). Конструкция и качество изготовления измерительной ячейки диэлектротра определили точность размещения образца в волноводе. Регистрационную часть комплекса представили персональный компьютер и программное обеспечение. Относительная погрешность по ϵ' составила $\pm 1\%$, абсолютная погрешность по ϵ' составила $\pm 3,5\%$. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости волноводным методом требуют измерений мнимой части ϵ'' . Эти изме-

рения сопряжены со значительной доработкой измерительной базы, что требует изготовления прецизионных кювет с увеличенным зазором с точностью $\pm 0,01$ мм, а также применения генератора Ганна с другой частотой, по крайней мере, со сдвигом не менее ± 5 ГГц. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости СОЖ планируется в следующей экспериментальной работе.

Для определения значения поверхностного натяжения СОЖ использовалась пьезоплатформа с открытой кюветой, помещенной в 8-мм волновод. Sweep-режим (непрерывный перебор частот акустического диапазона) задавался диапазоном частот собственных колебаний объема конструкции кюветы, при этом первый мод приходился на область частот $f = 20 \dots 60$ Гц. Емкость измерительных массивов не превышала 0,1 Гб, длительность регистрации – не более 280 с [10].

2. Результаты и обсуждение. Измерения проводились в области дисперсии диэлектрической проницаемости свободной воды на частоте $f = 37,7$ ГГц. В этой области изменения

параметра ϵ' происходят по причине образования или утраты водородных связей на макромолекулярных комплексах биологических систем. В нашем случае физический смысл этих изменений определяется, в основном, физиологическим состоянием контаминирующих клеток [1], а также аминокислотным составом белков споровой оболочки спорообразующих форм бактерий или аминокислотными остатками на структурах плазматической мембраны вегетативных форм. Анализ экспериментальных данных показал увеличение количества связанной воды в обоих видах отработанных СОЖ по сравнению со свежеприготовленными образцами, причем более выраженное уменьшение ϵ' регистрировали в СОЖ на синтетической основе по истечении 60 дней эксплуатации (табл. 2).

Таблица 2
Диэлектрическая проницаемость и поверхностное натяжение СОЖ «О» и «С» в зависимости от периода эксплуатации

Образцы СОЖ	Параметр		
	ϵ'	σ , дин/см	
Контрольные	«О»	21,3	$67,2 \pm 1,5$
	«С»	22,8	$72,0 \pm 1,5$
Опыт №1 (30 дней эксплуатации)	«О»	17,2	$54,3 \pm 1,5$
	«С»	20,7	$65,4 \pm 1,5$
Опыт №2 (60 дней эксплуатации)	«О»	17,3	$54,6 \pm 1,5$
	«С»	17,26	$54,5 \pm 1,5$

Как следует из табл. 2, изменение физико-химических характеристик СОЖ в связи с биологическим поражением отражается также и в параметре поверхностного натяжения, изменение которого обусловлено взаимодействием молекул в жидкости. При этом, чем сильнее взаимное притяжение молекул, тем больше коэффициент поверхностного натяжения.

Известно, что СОЖ на органической основе является эмульсией масла в воде и представляет собой коллоидную двухфазную систему, в которой масло диспергировано в виде капель в воде (рис. 1, а). При этом разрушению эмульсии, т. е. расслоению системы, препятствует упругая оболочка эмульгатора – органической кислоты, молекулы которого ориентированы углеводородным радикалом в сторону частицы масла, а карбоксильной группой – в сторону воды.

Составы СОЖ на синтетической основе (рис. 1, б) разработаны с применением высокоатомных спиртов, талловых масел, триэтаноламина, водорастворимых полимеров, антипенных и антибактериальных присадок, которые обеспечивают пониженную вязкость жидкости, благодаря чему основные компоненты СОЖ легко распреде-

ляются по сложной поверхности инструмента и хорошо охлаждают ее.

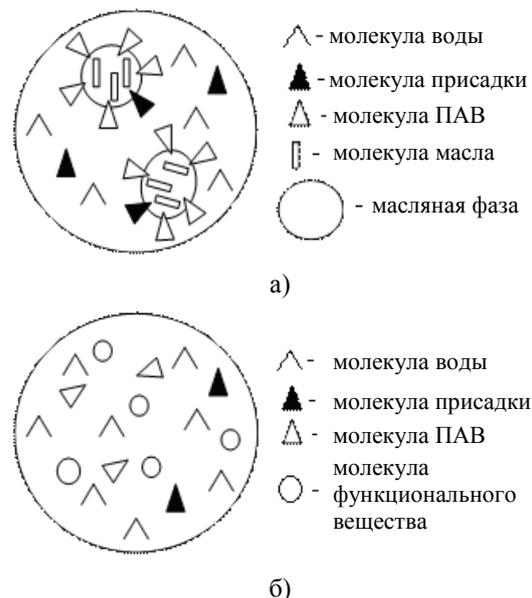


Рис. 1. Схема структурной организации СОЖ: а) на органической основе; б) на синтетической основе

Из результатов анализа структуры эмульсий (рис. 1) и полученных экспериментальных данных по σ и ϵ' следует, что СОЖ типа «С» является более полярной по сравнению с СОЖ типа «О», что повышает ее антибактериальную резистентность.

Оценка биологического заражения СОЖ путем подсчета количества колоний образующих единиц (КОЕ) через 24 часа инкубации показала более активные процессы роста микрофлоры на СОЖ типа «О» по сравнению с СОЖ типа «С» как по истечении 30 дней эксплуатации, так и после 2-месячного рабочего цикла (табл. 3).

Таблица 3
Количество КОЕ бактерий рода *Bacillus* при различных сроках эксплуатации СОЖ

Образцы СОЖ	КОЕ/мл	
Контрольные	«О»	–
	«С»	–
Опыт № 1 (30 дней эксплуатации)	«О»	$5,2 \times 10^5$
	«С»	$2,2 \times 10^5$
Опыт № 2 (60 дней эксплуатации)	«О»	$6,4 \times 10^5$
	«С»	$2,7 \times 10^5$

При микроскопировании выявлено, что в СОЖ типа «О» и типа «С» встречаются, в основном, спорообразующие и неспорообразующие грамположительные бактерии рода *Bacillus* (рис. 2).

Серологические исследования показали, что в белковом составе оболочки бактериальных

спор превалирует аминокислота цистин, внутри-молекулярные дисульфидные мостики которой обеспечивают гидрофобность этих структур [13].

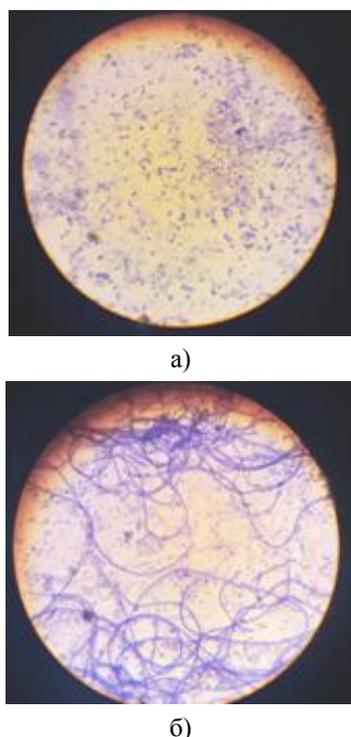


Рис. 2. Морфологические особенности культуры клеток рода *Bacillus* в образцах отработанной СОЖ после 60 дней эксплуатации: а) СОЖ типа «О»; б) СОЖ типа «С»

Результаты нашего исследования говорят в пользу большей гидратированности спорных форм, чем вегетативных, при этом можно констатировать, что увеличение ϵ' связано с увеличением гидратации СОЖ. Возможно, что гидратное окружение оболочки спорных форм обеспечивается значительным процентным содержанием белков (60...90 %) и липидов в структуре пептидогликана.

Выводы. Диэлектрическая проницаемость и поверхностное натяжение органических и синтетических СОЖ, измеряемые с помощью волноводных методов миллиметрового диапазона радиоволн, могут быть использованы для контроля качества этих жидкостей.

Уменьшение брака готовой продукции и повышение критериев охраны труда в результате своевременного выявления патогенной микрофлоры являются основой продвижения этих методов в производство.

Работа выполнена в рамках договора о научно-практическом сотрудничестве между ИРЭ им. А. Я. Усикова НАН Украины и ПАТ «Харьковский подшипниковый завод». Авторы выражают благодарность коллективу завода за проявленный интерес к работе и полезные обсуждения.

Библиографический список

1. Rudnick L. R. ed., 2003. *Lubricant additives: chemistry and application*. 2nd ed. New York: CRC Press. 761 p.
2. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справочник. Под ред. С. Г. Энтелис. Изд. 2-е. Москва: Машиностроение, 1986. 352 с.
3. Латышев В. Н. Повышение эффективности СОЖ. Москва: Машиностроение, 1975. 88 с.
4. Громов Л. М. Влияния абиотических факторов на экологию микробных сообществ смазочно-охлаждающих жидкостей: дис. ... канд. биолог. наук; Ульяновский государственный университет. Ульяновск, 2002. 133 с.
5. Хамидуллова Л. Р., Васильев А. В. Классификация и комплексная оценка смазочно-охлаждающих жидкостей по степени воздействия на человека и биосферу. *Изв. Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13, № 5. С. 279–281.
6. Gubin A. I., Barannik A. A., Cherpak N. T., Protchenko I. A., Pud S., Offenhausen A., Vitusevich S. Whispering-gallery-mode resonator technique with microfluidic channel for permittivity measurement of liquids. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 2015. Vol. 63, N 6. P. 2003–2009.
7. Afsar M., Ding H. A novel open-resonator system for precise measurement of permittivity and loss-tangent. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2001. Vol. 50, Iss. 2. P. 402–405.
8. Afsar M., Suwanvisan N., Yong W. Permittivity of low and high loss liquids in the frequency range of 8 to 40 GHz using waveguide transmission line technique. *Microwave Opt. Technol. Lett.* 2005. Vol. 48, Iss. 2. P. 275–281.
9. Мериакри В. В. Диэлектрическая спектроскопия мм и субмм диапазонов волн и ее применения. *Радиотехника*. 2005. № 8. С. 97–102.
10. Колесников В. Г., Хмель Н. В., Хмель С. И. Оценка биологического заражения смазочно-охлаждающей жидкости в миллиметровом диапазоне радиоволн. *Физика живого*. 2012. Т. 20, № 2. С. 38–42.
11. Щеголева Т. Ю. Исследование диэлектрических характеристик биообъектов в миллиметровом диапазоне радиоволн. Киев: Наукова думка, 1996. 187 с.
12. Древаль Н. В. Применение миллиметровых и субмиллиметровых радиоволн и их комбинации в исследовании биологических объектов: дис. ... канд. биолог. наук; Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского. Симферополь, 2009. 163 с.
13. Бациллы. Генетика и биотехнология. Под ред. К. Харвуд. Москва: Мир, 1992. 472 с.

REFERENCES

1. Rudnick, L. R. ed., 2003. *Lubricant additives: chemistry and application*. 2nd ed. New York: CRC Press. Publ.
2. Estelis, S. G. ed., 1986. *Lubricants for metal working by cutting*. 2nd ed. Moscow: Mashinostroenie Publ. (in Russian).
3. Latyshev, V. N., 1975. *Effectiveness increase of lubricant*. Moscow: Mashinostroenie Publ. (in Russian).
4. Gromov, L. M., 2002. Influences of abiotic factors on ecology of microbial communities of lubricants. PhD thesis ed. Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russia (in Russian).
5. Khamidullova, L. R., Vasiljev, A. V., 2011. Classification and complex estimation of lubricants by influence degree on the human and biosphere. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossijskoj akademii nauk.*, 13(5), pp. 279–281 (in Russian).
6. Gubin, A. I., Barannik, A. A., Cherpak, N. T., Protchenko, I. A., Pud, S., Offenhausen, A., Vitusevich, S., 2015. Whispering-gallery-mode resonator technique with microfluidic channel for permittivity measurement of liquids. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 63(6), pp. 2003–2009.
7. Afsar, M., Ding, H. 2001. A novel open-resonator system for precise measurement of permittivity and loss-tangent. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 50(2), pp. 402–405.

8. Afsar, M., Suwanvisan, N., Yong, W. 2005. Permittivity of low and high loss liquids in the frequency range of 8 to 40 GHz using waveguide transmission line technique. *Microwave Opt. Technol. Lett.*, **48**(2), pp. 275–281.
9. Meriakry, V. V., 2005. Dielectric spectroscopy of mm and submm of wave bands and its application. *Radiotekhnika*, **8**, pp. 97–102 (in Russian).
10. Kolesnikov, V. G., Khmil, N. V., Khmil, S. I., 2012. Estimation of biological infection of the lubricants in millimetric range of radio-waves. *Physics alive*, **20**(2), pp. 38–42 (in Russian).
11. Tshegoleva, T. Yu., 1996. *Research of dielectric characteristics of bioobjects in millimetric range of radio-waves*. Kiev: Naukova dumka Publ. (in Russian).
12. Dreval', N. V., 2009. *Application of millimetric and submillimetric radio-waves and their combination in research of biological objects*. PhD thesis ed. V. I. Vernadsky Taurida National University, Simferopol, Ukraine (in Russian).
13. Kharvud, K. ed., 1992. *Bacillus. Genetics and biotechnology*. Moscow: Mir Publ. (in Russian).

Рукопись поступила 16.05.2017.

N. V. Khmil, V. G. Kolesnikov

EVALUATION OF PERMITTIVITY AND SURFACE TENSION OF ORGANIC AND SYNTHETIC LUBRICANTS

In the metal-working industry lubricants are one of the many components which ensure the quality of finished goods. During operation the imbalance of lubricants' components is being observed by reason of contamination by bacteria, mold fungi and microalgae. These factors result in both low-quality metalworking and allergic diseases of plant personnel. The present methods register these changes not very efficiently and for a long time. On frequencies of dispersion of free water permittivity the microwave dielectrometry makes it possible to estimate structural and functional state of a biological system in real time according to the change of bound and free water quantity on macromolecular complexes. The aim of this work is the determination of efficiency of control of biological contamination of organic and synthetic lubricants via permittivity and surface tension and also structural and functional characteristic of the microflora.

In this work we have carried out measurements of permittivity and surface tension of organic and synthetic lubricants (freshly prepared and worked-out) by means of microwave dielectrometry. Biological analysis of the microflora's morphological particularities has been fulfilled by calculation of bacterial colonies with subsequent determination of cells via a microscope.

According to the experimental data the increase of bound water in the system of worked-out lubricant and microflora in comparison with freshly prepared samples was observed. We revealed the decrease of permittivity and surface tension in syn-

thetic worked-out lubricant perhaps by reason of contamination by gram-positive nonspore-forming bacteria.

According to the fulfilled measurements the lubricants' quality control can be a marker for a timely replacement of low-quality lubricants and for a decrease of defective goods.

Key words: lubricants, microwave dielectrometry, surface tension, biological contamination.

Н. В. Хмель, В. Г. Колесников

ОЦЕНКА ДИЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ ТА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ОРГАНІЧНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ РІДИН

У металооброблювальній промисловості одними із складових, які забезпечують якість готової продукції, є мастильно-охолоджувальні рідини (МОР). Протягом експлуатації спостерігається дисбаланс співвідношення складових МОР, а також контамінація мікрофлорою – бактеріями, цвілевими грибами, мікрододоростями. Це призводить до неякісної обробки металу. Методи оцінки якісного стану МОР, які існують на цей час, не завжди чітко реєструють ці зміни, а процес їх виявлення тривалий за часом. Мікрохвильова діелектрометрія дозволяє на частотах дисперсії діелектричної проникності вільної води оцінювати структурний та функціональний стан біологічної системи в режимі реального часу за зміною кількості зв'язаної води на структурах макромолекулярних комплексів, а також вільної води. Метою цієї роботи є визначення ефективності контролю біологічного зараження МОР на органічній та синтетичній основі за параметрами діелектричної проникності, а також поверхневого натягу з урахуванням структурно-функціональних особливостей мікрофлори.

У рамках роботи за допомогою методу мікрохвильової діелектрометрії були проведені вимірювання діелектричної проникності та поверхневого натягу органічних та синтетичних МОР – шойно виготовлених (контрольних) та відпрацьованих (дослідних) зразків. Біологічний аналіз морфологічних особливостей мікрофлори здійснювався шляхом підрахунку колоній утворюючих одиниць з наступним мікроскопуванням.

Дослідження показало збільшення кількості зв'язаної води в системі «відпрацьована МОР – мікрофлора» відносно контрольних зразків. Порівнюючи отримані експериментальні дані діелектричної проникності та поверхневого натягу відпрацьованої МОР, автори виявили зменшення значень цих параметрів у синтетичній емульсії, можливо, через контамінацію грампозитивними бактеріями, які не утворюють спор.

Контроль якості МОР за допомогою мікрохвильової діелектрометрії може забезпечити своєчасну заміну неякісної МОР на етапах металообробки, що приведе до зниження проценту браку готової продукції.

Ключові слова: мастильно-охолоджувальна рідина, мікрохвильова діелектрометрія, поверхневий натяг, біологічне зараження.