

# Vývoj mikroemulzí bez obsahu biocidů

Aktuální chemická legislativa, požadavky moderní praxe a výsledky nejnovějšího vývoje chemických formulací vodou mísitelných obráběcích kapalin vedou ve svých důsledcích k velkému tlaku na používání nejmodernějších produktů bez obsahu biocidních látek. Používání těchto produktů nepřináší „pouze“ hygienické, ale i výrazné technické výhody.

## Historický vývoj

Obrábění, stejně jako jiné druhy opracování materiálu, se musí od nepaměti vyrovnávat se všudypřítomným třením. Počínaje historickými obdobími vrcholného rozvoje Etrusků, Keltů, Římanů, přes středověk až k novověku se vyskytovala potřeba mazání a chlazení jednoduchých obráběcích procesů. V dávné minulosti se přitom k uvedeným účelům používalo výhradně přírodních materiálů především živočišných a rostlinných tuků, případně jejich směsí s vodou. Teprve nástup průmyslové revoluce v 19. století a zejména počátek 20. století přinesl pokročilejší média pro mazání a chlazení obráběcích procesů ve formě prvních jednoduchých emulzí na bázi ropných olejů, kterým předcházelo mnohdy zajímavé experimentování – jsou například známy seriózní zkoušky s použitím sodové vody. Další vývoj byl analogický s ostatními olejářskými oblastmi. Prakticky do roku 1940 se používaná maziva na ropné bázi obešla výhradně bez aditivace. Teprve ve čtyřicátých letech minulého století nastupuje vývoj v oblasti aditivace, jehož účelem je zušlechťení a dosažení vyššího výkonu používaných maziv a obráběcích kapalin. Teprve od roku 1950 se začínají objevovat první podněty k zlepšování hygienických vlastností obráběcích emulzí. Od roku 1980 jsou k dispozici výsledky výzkumů hygienických aspektů používání sekundárních aminů, formaldehydu a kyseliny borité, které vyústily v aplikaci německé hygienické normy TRGS 611 v roce 2002.

## Hygienicky příznivé obráběcí kapaliny

Německá hygienická norma TRGS 611 se stala v posledních letech standardem renomovaných výrobců obráběcích kapalin. Vylučuje používání fenolů, dusitanů, chlorovaných látek a sekundárních aminů, které mohou vytvářet karcinogenní N-nitrosaminy. Řada aditiv je ostře sledována díky nové chemické legislativě platné v EU. Jde například o omezení v oblasti detergentů, jejichž složky musí být biologicky odbouratelné, některé látky jako např. nonylfenolethoxyláty jsou zakázány z důvodu toxicity a bioakumulace. Další významná omezení se týkají používaných biocidů. Aktuální je regulace složek uvolňujících formaldehyd. Jde o toxický, štiplavý, páchnoucí plyn, který je považován za potenciálně karcinogenní, což vedlo ke snížení expozičních limitů a tlaku na zavádění kapalin, které formaldehyd neuvolňují. Jako konzervant se také používá kyselina boritá, která se v roce 2010 dostala díky ECHA na seznam SVHC “tzv. látky vzbuzující mimořádné obavy” z důvodu své prokázané a nyní povinně deklarované teratogenity (toxicity pro reprodukci tj. negativní vliv na vývoj nenarozeného lidského plodu). Dnes proto existuje v Evropě výrazná snaha eliminovat sloučeniny boru z obráběcích kapalin.

## Rozdělení moderních vodou mísitelných obráběcích kapalin

Současné moderní vodou mísitelné produkty se dělí v zásadě na dvě kategorie – **mikroemulze**, které mají vůči produktům minulosti výrazně snížený obsah minerálního oleje, a tak výrazně zvýšenou mikrobiologickou stabilitu. Olej je v mikroemulzích typu olej ve vodě emulgován do částic udržovaných elektrostatickými silami, které se nazývají micely (viz obr.1). Druhou skupinu tvoří **syntetické kapaliny** - chemicky pravé tj. homogenní roztoky, které obsahují aditiva rozpuštěná na molekulární úrovni.

## Syntetické roztoky pro moderní obráběcí technologie

Tyto kapaliny jsou definovány jako produkty zcela prosté minerálního oleje. Typickou vlastností je schopnost deemulgovat tj. odrážet pronikající cizí strojní mazací oleje mimo kapalinu. Jako biocidy se nepoužívají látky uvolňující formaldehyd a většina moderních formulací neobsahuje sloučeniny boru. Obvykle se aplikují pro modernější technologický park. Jejich nejširší nasazení je možné za optimalizace provozních podmínek, pro přípravu roztoků je nutné použití měkké vody.

### Aktuální trh

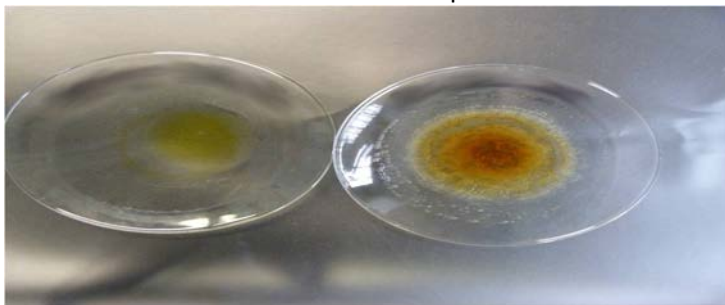
Jak je zřejmé z jejich charakteristiky syntetické obráběcí kapaliny nemůžeme rozhodně deklarovat jako všemocnou moderní náhradu mikroemulzí, které se také označují synonymem **polosyntetické vodou mísitelné obráběcí kapaliny**. Celá řada dnešních obráběcích aplikací vyžaduje jako optimální řešení použití výkonných mikroemulzí, které vykazují optimální schopnost emulgace průniků cizích olejů. To je důvodem, proč se na trhu v posledních letech ustálil určitý poměr mezi polosyntetickými a syntetickými kapalinami a nedochází k plošnému nasazení čistě syntetických produktů bez obsahu minerálního oleje ve formulaci.

### Nejmodernější mikroemulze bez biocidů

Polosyntetické obráběcí kapaliny jsou chemicky značně složitě směsi, v jejich formulaci je v průměru 20 až 25 komponent, které lze zařadit do mnoha typových skupin jako jsou minerální oleje, syntetické uhlovodíky a estery, mastné látky, vysokotlaká a výkonnostní aditiva, emulgátory, inhibitory koroze, odpěňovače, komplexotvorná činidla a biocidy. Poslední generace mikroemulzí je charakterizována nejen nepřítomností boru ve formě kyseliny borité a jejích solí a látek uvolňujících formaldehyd, ale také dalších typů biocidních látek (biocidy = látky působící proti biologické kontaminaci tj. proti bakteriím, houbám, plísním, kvasinkám atp.). Důvodem k odstraňování dalších biocidů jsou obecné požadavky legislativy stejně jako některé technické požadavky, například odstranění přítomnosti tzv. AOX (adsorbovatelné organohalogeny např. jodpropynylbutylkarbamát často používaný jako účinný fungicid), které způsobují nežádoucí interakce při ultrafiltraci a zpracování odpadu z použitých emulzí.

### Technické přínosy poslední generace mikroemulzí

Hygienicky příznivé formulace mikroemulzí vykazovaly ve svých počátcích určité nevýhody především s ohledem na potřebu vysoké úrovně fluid managementu, protože v nepříznivých podmínkách mohly vykazovat horší biologickou stabilitu než klasické formulace. Současné formulace vykazují ve své formulaci **vysokou alkalickou rezervu**, která přispívá k mimořádné biologické stabilitě v mnoha případech výrazně převyšující klasické formulace. Tradiční je již výhoda **mimořádně nízké tvorby úsad v prostoru strojů**, jak je zřejmé na snímku při srovnání odparků mezi klasickou mikroemulzí a formulací bez obsahu boru. (obr.2) Další typickou vlastností nových druhů mikroemulzí bez biocidů je **extrémní odolnost vůči použití tvrdé vody**. Tato vlastnost se projevuje pozitivně v nízké tvorbě mýdel i v extrémně tvrdé vodě (obr.3), což vede ke kompatibilitě se zasoleným prostředím a v praxi k mimořádné životnosti emulzních náplní.



Obr. 2 Srovnání odparků mezi mikroemulzí bez boru (vlevo) a s borem (vpravo).

Obr. 3 Stabilní a nestabilní emulze při extrémní hodnotě tvrdosti vody (80dH)

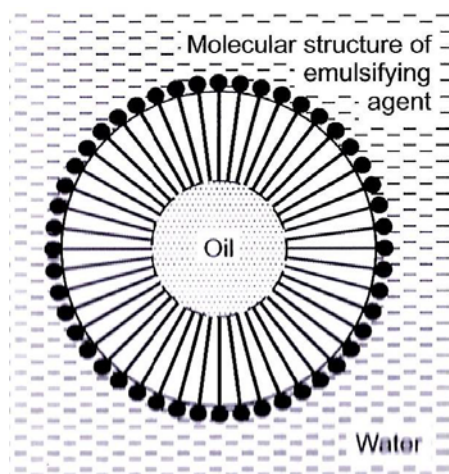
Primární ekonomický parametr jednotkové ceny je pozitivně ovlivněn **nízkou spotřebou koncentrátů**. Zkušenosti z trhu nám jasně ukazují, že sortiment dnes používaných kapalin charakterizuje extrémně velký rozdíl ve výnosu emulze (obr.4), jenž je dán vhodným nastavením povrchových vlastností vyjádřených hlavně veličinou povrchového napětí. Nové mikroemulze vykazují až poloviční úsporu koncentráту vůči konvenčním produktům.



Obr.4 Sortiment dnes používaných kapalin vykazuje velké rozdíly ve výnosu a spotřebě

Ing. Petr Kříž

Obr. 1 Micela v emulzi typu „olej ve vodě“



Obr. 3 Stabilní a nestabilní emulze při extrémní hodnotě tvrdosti vody (80dH)

