

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ-ОСНОВЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПВК НА ВЯЗКОСТЬ ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ КОМПОЗИЦИЙ И ТОЛЩИНУ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Н. В. Шель¹, О. Г. Четырина²

¹ Тамбовский государственный технический университет

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина

Поступила в редакцию 28.08.2009 г.

Аннотация: Исследовано влияние природы растворителя (масла — И-20А, отработавшее моторное, рапсовое и дизельное топливо), концентрации в нем пушечной смазки высшего качества ПВК (2—40 масс. %) и температуры (20—80° С) на кинематическую вязкость композиций и толщину формирующихся на меди и латуни защитных пленок. Показано, что в переходной области температур истинные растворы ПВК преобразуются в мицеллярные структуры. Зависимости $\nu = f(t)$ характеризуются в этом случае наличием изломов в логарифмических координатах.

Ключевые слова: Вязкость, масло индустриальное, рапсовое, отработавшее, пушечная смазка, пленки, толщина, медь, латунь, температура, мицеллы.

Abstract: The influence of a solvent nature (I-20A oil, waste motor oil, colza oil and diesel fuel), the PVK concentration (2—40 wt. %) and temperature (20—80° C) on the kinematic viscosity of the composition and the thicknesses of the deposited films on copper and brass has been studied. It is shown that in the transition range of the temperatures the true PVK solutions turn into the micellar structures. The $\lg \nu = f(t)$ dependence is characterized by a presence of a break in such a case.

Keywords: viscosity, oil industrial, colza, waste, gun lubricant, film, thickness, copper, brass, temperature, micellar.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение вязкости неводных растворов ПАВ представляет значительный научный и практический интерес. В частности, важность данного вопроса связана с пониманием условий формирования невысыхающих поверхностных пленок, в том числе и защитных, и связи кинетики многочисленных, неконтролируемых диффузией химических процессов с вязкостными характеристиками среды.

В отличие от водных сред в неводных системах с растворителем органической природы и низкой диэлектрической проницаемостью ПАВ органического происхождения агрегируют с образованием обратных мицелл. Их углеводородные радикалы направлены в сторону малополярного растворителя [1]. Устойчивость таких мицелл определяется взаимодействием полярных функциональных групп молекул ПАВ и углеводородных радикалов.

Другая особенность неводных растворов заключается в многочисленности растворителей, возможности широкого изменения их природы и в необходимости, в связи с этим, выяснения характера связи

строения отдельных молекул ПАВ и их агрегатов с вязкостными характеристиками композиций.

Ранее в [2—5] рассмотрена возможность использования индивидуальных высших карбоновых кислот, смесей высших СЖК [2], амидов карбоновых кислот и амидоamina [3, 4] на основе полиэтиленполиамина и СЖК, либо ТВК-1 [5] в качестве загустителей или разбавителей в различных растворителях (товарном индустриальном (И-20А), трансформаторном (ТМ), отработавшем моторном (ММО) маслах, бензоле, толуоле, ксилоле, CCl_4).

Целью данной работы явилось выяснение механизма загущающего действия ингибирующей присадки ПВК (пушечная смазка высшего качества) в концентрации 2...40 масс. % по отношению к минеральным маслам (индустриальному И-20А, рапсовому РМ, осветленному карбамидом отработавшему моторному ММО_{осв.}) и дизельному топливу ДТ, выступающих в роли неиндифферентного растворителя-основы (РО).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинематическую вязкость композиций ν_i измеряли в соответствии с ГОСТ 33-82. Использовали вискозиметр типа ВПЖ, в котором исследуемый

состав протекает через капилляр под действием силы тяжести. Точность термостатирования $\pm 1^\circ\text{C}$. Расчет вязкости композиций при заданной температуре проводили по формуле:

$$v = g \cdot t \cdot k / 9,807,$$

где v — кинематическая вязкость раствора, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; k — постоянная вискозиметра; t — время истечения жидкости, с; g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Вязкость исследовалась в рабочем интервале температур $20 \dots 80^\circ\text{C}$ с шагом 5°C .

Толщину слоя защитной пленки оценивали гравиметрически, полагая, что она на всей поверхности одинакова и используя формулу:

$$h = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \cdot 10^4,$$

где h — толщина пленки, мкм; S — площадь по-

верхности, см^2 ; ρ — плотность состава, $\text{г}/\text{см}^3$; Δm — масса пленки, г.

Для этого образцы меди М-1 и латуни Л62 размером $30 \times 25 \times 3$ мм, шлифованные до 6-го класса чистоты, обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах. После чего погружали в исследуемый состав на 15 с, извлекали и оставляли на воздухе в вертикально подвешенном состоянии на сутки для стока избытка защитной композиции и формирования равномерной стационарной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинематическая вязкость композиций на основе ПВК (v_k) во всех изученных РО систематически возрастает по мере понижения температуры состава и повышения содержания присадки (рис. 1, 2).

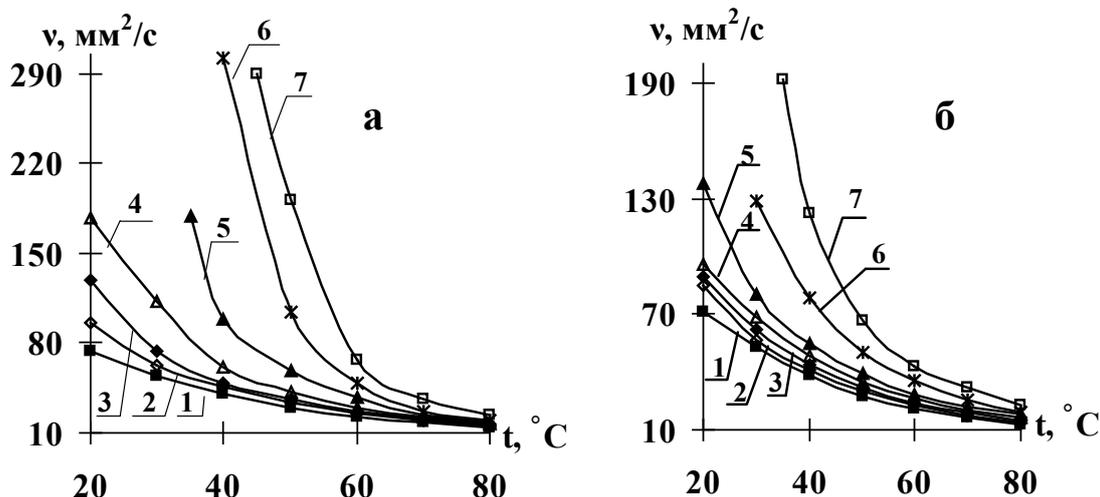


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости композиций ПВК в РМ (а) и ММО_{осв.} (б) от концентрации присадки и температуры состава. $C_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 40

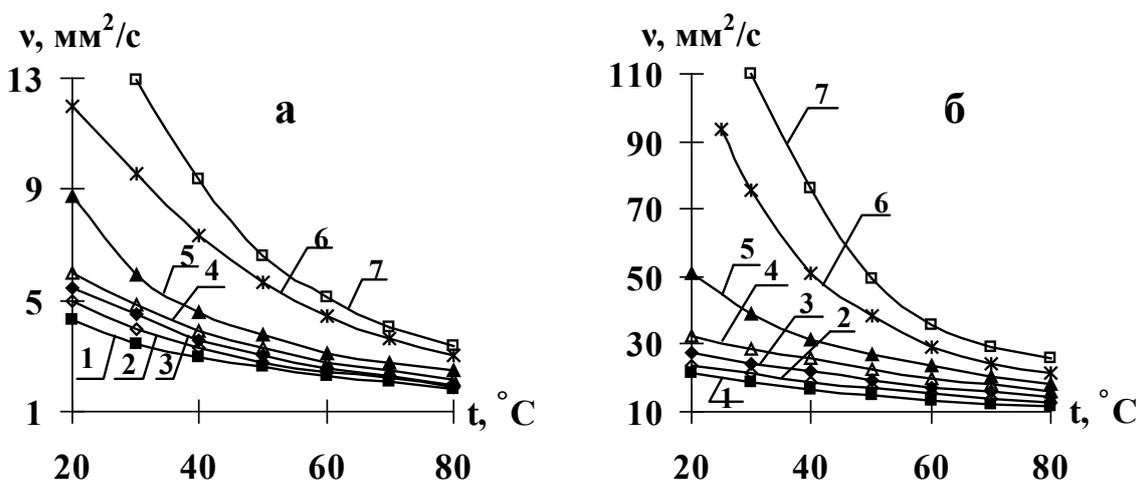


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости композиций ПВК в ДТ (а) и И-20А (б) от концентрации присадки и температуры состава. $C_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 40

При $t \geq 70^\circ\text{C}$ ν_k с содержанием присадки от 2 до 10 масс. % мало отличается от кинематической вязкости ν_m растворителя-основы (рис. 1, 2). Это может иметь место лишь в том случае, если интегральная энергия связи молекул определяется взаимодействием углеводородных радикалов, т.е. когда энергия связи в системах «молекула углеводородного масла — молекула ПВК» и «молекула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} - \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ » в чистом масле близки и практически одинаково зависят от температуры, а основной вклад вносит ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Вместе с этим, легко видеть, что абсолютная величина загущающего действия ПВК, равная в изотермических условиях разности

$$\Delta\nu = \nu_k - \nu_m \quad (1)$$

по отношению к маслам мало изменяется при введении в них 2...7 масс. % ПВК во всем изученном интервале температур (рис. 1, 2). Последующее возрастание $\text{C}_{\text{ПВК}}$ от 10 до 40 масс. % приводит к сильно выраженной зависимости $\Delta\nu$ от температуры состава. Особенно значительный эффект наблюдается в области $t \geq 35^\circ\text{C}$.

Загущающий (положительный вязкостный) эффект обусловлен образованием мицеллярной структуры за счет возникновения обратных мицелл (ОМ) (рис. 3). Углеводородные радикалы ОМ, направленные в сторону неполярного растворителя и принадлежащие мицеллам, расположенным в параллельных слоях, удаленных от ядер их агрегатов на расстояние менее $2L_R$ (L_R — длина пилообраз-

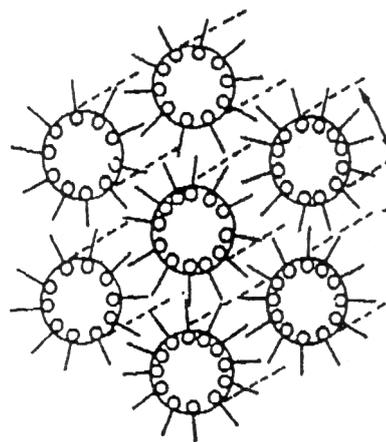


Рис. 3. Схематическое изображение обратных мицелл: \circ — гидрофильная полярная функциональная группа, — гидрофобный неполярный радикал

ного углеводородного радикала [6]), взаимодействуют между собой.

Для интерпретации природы зависимости $\Delta\nu = f(t)$ экспериментальные данные представлены в полулогарифмических координатах (рис. 4, 5), так как в этом случае более надежно выявляются точки изломов (перегибов) кривых и их координаты по оси температур.

Изломы на вязкостно-температурных кривых свидетельствуют о наличии структурных изменений, происходящих в исследуемых системах. Такое заключение следует из тех соображений, что каждой структуре отвечает свой вид зависимости $\lg\nu = f(t)$, различающийся коэффициентами на-

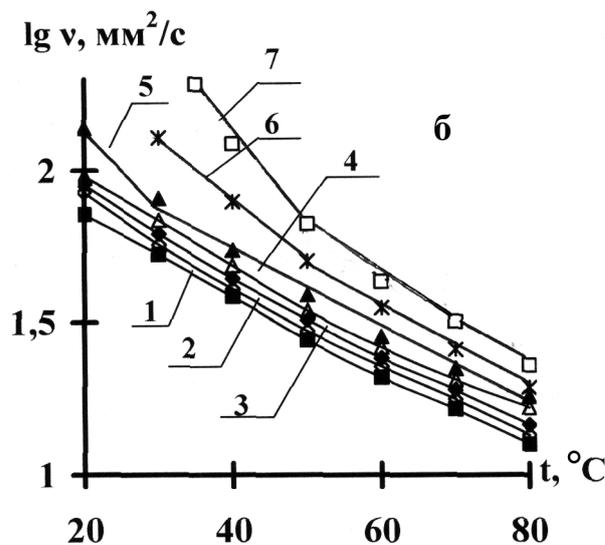
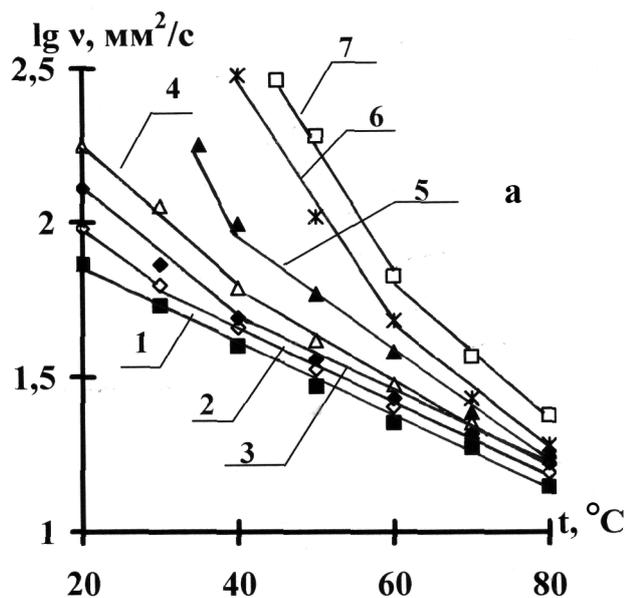


Рис. 4. Зависимость логарифма кинематической вязкости составов на основе ПВК в РМ (а) и ММО_{об.} (б) от концентрации присадки и температуры состава. $\text{C}_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 40

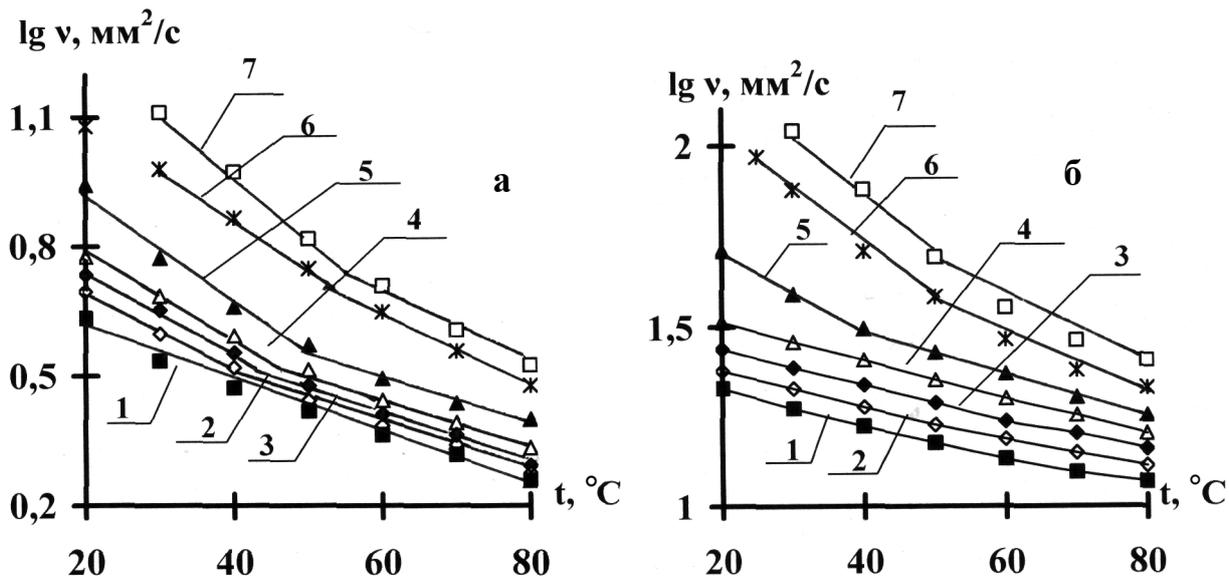


Рис. 5. Зависимость логарифма кинематической вязкости составов на основе ПВК в ДТ (а) и И-20А (б) от концентрации присадки и температуры состава. $C_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 40

клона и отрезками, отсекаемыми на оси ординат, в случае аппроксимации участков кривых прямыми линиями

Так функция $v_m = f(t)$ для всех рассматриваемых РО удовлетворительно описывается уравнением прямой линии (рис. 4, 5)

$$\lg v_m = a_1 - b_1 \cdot t \quad (2)$$

Отсутствие точек излома на кривой 1 рис. 4 и 5 позволяет утверждать, что масло по мере его охлаждения не претерпевает каких-либо структурных изменений, то есть в области изученных температур существует истинный раствор функциональных заводских микропримесей в исследуемых растворителях-основах. Аналогичная картина наблюдается для составов, содержащих 2—7 масс. % ПВК в И-20А и ММО_{осв.}

Иная картина характерна для композиций, содержащих 2—40 масс. % ПВК в РМ и ДТ. На соответствующих кривых рис. 4а и 5а в температурном интервале 30—60°С и 40—55°С соответственно наблюдаются изломы при некоторой величине $t_{\text{и}}$. Абсолютная величина $t_{\text{и}}$ зависит от $C_{\text{ПВК}}$. В интервале $t > t_{\text{и}}$ уравнение (2) принимает вид:

$$\lg v_k = a_2 - b_2 \cdot t \quad (3)$$

При обращении разности температур ($t < t_{\text{и}}$) константы зависимости (3) существенно изменяются, что может быть выражено посредством уравнения

$$\lg v_k = a_3 - b_3 \cdot t \quad (4)$$

При этом $a_3 > a_2$ и $b_3 > b_2$.

Для защитных композиций на базе ММО_{осв.} и И-20А с содержанием ПВК 10—40 масс. % на соответствующих кривых рис. 4б и 5б изломы наблюдаются при температурах 30—50 и 40—50°С соответственно.

Наличие излома на вязкостно-температурных кривых показывает, что при $t > t_{\text{и}}$ исследуемые системы представляют собой истинный раствор. При достижении некоторой критической температуры $t_{\text{и}}$ и $t < t_{\text{и}}$ происходит перестройка в мицеллярную структуру с образованием простейших мицелл, как более упорядоченных структур. Тогда $t_{\text{и}}$ можно рассматривать как критическую температуру мицеллообразования КТМ, которая характерна для систем с постоянной концентрацией присадки. КТМ подобна критической концентрации мицеллообразования ККМ, широко используемой в теории дисперсных систем в случае постоянной температуры составов, но различной концентрации ПАВ [7].

Образование и устойчивость образующихся мицелл могут быть обусловлены лиофобным эффектом выжимания растворителя-основы, ведущим к повышению энтропии системы, либо наличием водородных связей, обуславливающих образование ядер мицелл и их устойчивость [1].

Таким образом, ККМ и КТМ представляют собой два равноценных параметра. Первый является критериальной величиной, характеризующей достижение условий перехода от истинного раствора к мицеллярной структуре, либо определяет условие перестройки мицелл при постоянной температуре и систематическом возрастании концен-

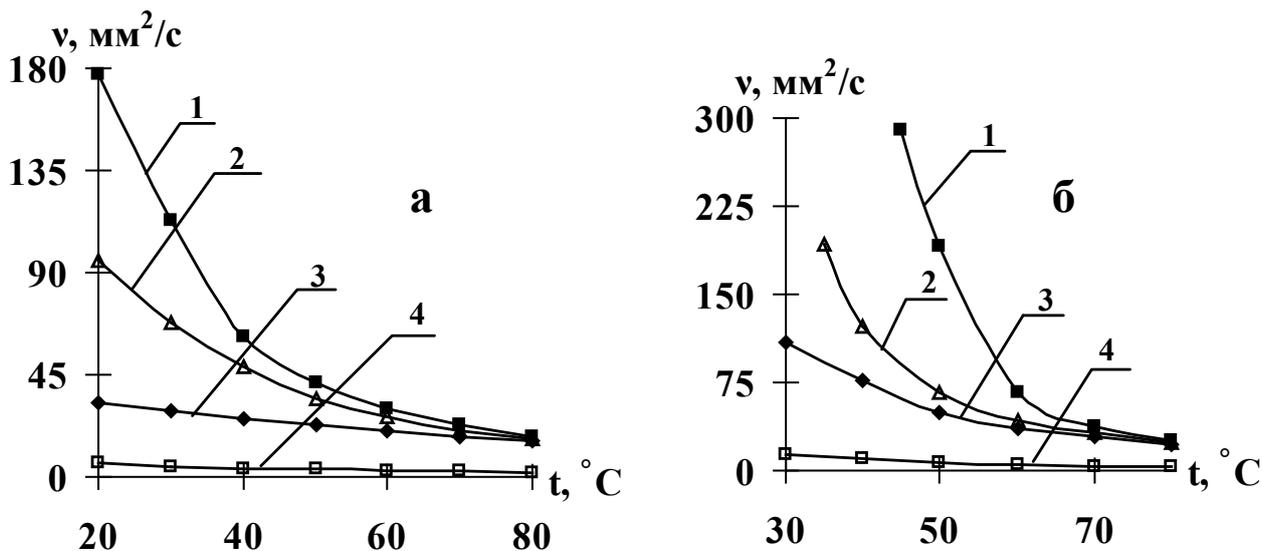


Рис. 6. Зависимость кинематической вязкости композиций на основе 7 (а) и 40 масс. % ПВК (б) в РО от температуры состава. 1 — РМ, 2 — $\text{MMO}_{\text{осв}}$, 3 — И-20А, 4 — ДТ

трации ПАВ. КТМ, является подобной критериальной величиной, при достижении которой в системе происходят структурные изменения, но работающей при последовательном понижении температуры системы при $C_{\text{ПАВ}} = \text{const}$. Гораздо сложнее ситуация в том случае, когда изменяются и температура, и $C_{\text{ПАВ}}$. Тогда необходимо учитывать оба критериальных параметра. Очевидно, что

$$\text{ККМ} = f(\text{природы ПАВ}, t).$$

$$\text{КТМ} = f(\text{природы ПАВ}, C_{\text{ПАВ}}).$$

В целом, при переходе от одного изученного растворителя-основы к другому в исследованных масляных композициях меняются только абсолютные значения кинематической вязкости, передающиеся рядом

$$v_{\text{РМ}} > v_{\text{ММОосв}} > v_{\text{И-20А}} > v_{\text{ДТ}}$$

и значения $t_{\text{и}}$. Характер же зависимости кривых $v = f(t)$ и $\lg v = f(t)$ остается практически неизменным. С увеличением концентрации ПВК от 2 до 40 масс. % в РО (во всех изученных растворителях-основах) значения v также возрастают.

Мицеллярные системы позволяют получить очень большие эффекты загущения, недоступные образованию истинных растворов. В силу этих причин именно они способны формировать защитные пленки на металлической поверхности в условиях атмосферной коррозии. Исходя из изложенного, представляет значительный интерес выяснение зависимости толщины формирующейся защитной пленки от концентрации ПВК в защитной композиции.

Из данных табл. 1 и 2 легко видеть, что природа растворителя-основы и концентрация присадки в нем при одинаковой кинематической вяз-

Таблица 1
Толщины пленок консервационных материалов, формирующихся на поверхности меди при комнатной температуре

$C_{\text{пвк}}$, масс. %	Толщина защитной пленки (h), мкм			
	РМ	$\text{ММО}_{\text{осв}}$	ДТ	И-20А
0	18	16	5	14
2	29	24	7	16
5	34	27	9	19
7	65	31	13	23
10	327	131	17	32
20	450	220	23	52
40	550	418	74	274

Таблица 2
Толщины пленок консервационных материалов, формирующихся на поверхности латуни при комнатной температуре

$C_{\text{пвк}}$, масс. %	Толщина защитной пленки (h), мкм			
	РМ	$\text{ММО}_{\text{осв}}$	ДТ	И-20А
0	16	14	4	9
2	21	17	5	11
5	29	21	7	13
7	41	26	9	16
10	65	32	12	21
20	94	43	16	35
40	320	260	45	154

кости существенно влияет на толщину защитного покрытия. Этот эффект обусловлен в значительной мере изменением сил когезии с ростом концентрации присадки. Она изменяется в пределах от 5 мкм до 550 мкм для меди и от 4 мкм до 320 мкм для латуни, т.е. играет роль и природа подложки.

На основании полученных данных легко прогнозировать расход рассматриваемых КМ для защиты от коррозии изделия из меди и латуни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шель Н.В., Вигдорович В.И. Некоторые вопросы внутри- и межмицеллярного взаимодействия обратных мицелл // Вестник ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1997. Т. 2. № 1. С. 4—11.

2. Шель Н.В., Ермакова О.Н., Бернацкий П.Н., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Влияние природы малополярного растворителя и ПАВ на вязкость образуемых ими композиций и толщину пленки, формирующейся на металлической поверхности // Вестник ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1997. Т. 2. № 2. С. 188—194.

3. Шель Н.В., Поздняков А.П., Крылова А.В., Вигдорович В.И., Ермакова О.Н. Некоторые вопросы разработки полифункциональных добавок к минеральным маслам // Вестник ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1998. Т. 3. № 4. С. 373—378.

4. Шель Н.В., Ликсутина А.П., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Влияние солевого состава водной фазы и температуры на уровень водопоглощения и вязкость масляных антикоррозионных консервационных композиций на базе СЖК // Вестник ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1999. Т. 4. № 1. С. 36—43.

5. Парамонов С.Ю., Цыганкова Л.Е. Исследование антикоррозионных композиций ТВК-1 на основе свежих и отработанных минеральных масел // Вестник ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 2003. Т. 8. № 5. С. 805—809.

6. Банзал В.К., Ша Д.О. Применение мицеллярных растворов для повышения нефтеотдачи скважин // Мицеллообразование, солнобилизация и микроэмульсии / Под ред. Миттела К., 438 с. М.: Мир, 1980. С. 63—87.

7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

Шель Н. В. — профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета, e-mail: vits21@mail.ru, тел.: (4752) 538636

Четырина О. Г. — аспирант Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина; e-mail: vits21@mail.ru, тел.: (4752) 474390

Shel N. V. — professor of Department of «Chemistry» in Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru, tel.: (4752) 538636

Chetyrina O. G. — PhD student of Tambov G.R. Derzhavin State University; e-mail: vits21@mail.ru, tel.: (4752) 474390