

## СЕКЦИЯ ХИМИИ

### АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА АЛКАНА НА ЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ КОМПОЗИЦИЙ

© Н.Е. Соловьева

Масляные растворы ПАВ используются для защиты от атмосферной коррозии сельскохозяйственной и военной техники, хранящейся на открытых площадках. Состав неполярных растворителей для амфифилов разной природы сильно варьирует. Он определяется производителем и меняется в процессе эксплуатации, например, за счет окисления. Интересно, что отработанные моторные масла, содержащие воду, продукты окисления и минеральные частицы, обладают большей защитной эффективностью, чем свежие. Для детального исследования вклада активного начала в защитное действие *Z* противокоррозионных составов использованы индивидуальные *n*-алканы. В качестве ПАВ – дистиллированные амины  $C_{10-14}$ ; гомологические смеси  $RNH_2 C_{16-22}$  с различным содержанием первичных и вторичных аминов (фракция 1 и фракция 2) и кубовый остаток (КО) аминов  $C_{10-14}$ . Коррозионные испытания проведены в 0,5 М NaCl (336 часов) на Ст3 при комнатной температуре (таблица 1).

Коротко цепочечные амины (КО  $RNH_2 C_{10-14}$ ) при низких концентрациях неэффективны во всех растворителях. Их защитное действие становится сопоставимым с таковым других фракций при повышении концентрации в 10 раз. В случае дистиллированных  $RNH_2 C_{10-14}$  повышение концентрации присадки практически не влияет на *Z*. Фракция 2 в данном ряду ПАВ наиболее

эффективна ( $C_{ПАВ} = 10$  мас. %). Вообще, дистиллированные  $RNH_2 C_{10-14}$ , фракции 1 и 2 заметно увеличивают защитное действие при повышении их концентрации.

Природа растворителя не влияет на *Z* дистиллированных аминов и КО  $RNH_2 C_{10-14}$ . В случае фракций 1 и 2 увеличение длины углеводородного радикала повышает защитную эффективность присадок.

Видимо, относительно высокое по величине *Z* фракции 2 объясняется большим содержанием длинноцепочечных  $RNH_2 (C_{20}$  и более составляет 10,2 %) по сравнению с фракцией 1 (содержание  $C_{20}$  и более равно 4,3 %) при одинаковой средней молекулярной массе (254).

Таблица 1

Защитное действие *Z* композиций ПАВ и алканов

Алкан	<i>Z</i> , (%) при $C_{ПАВ}$ , мас. %							
	Дист. $RNH_2 C_{10-14}$		Фракция 1		Фракция 2		КО $RNH_2 C_{10-14}$	
	1	10	1	10	1	10	1	10
$n-C_7H_{16}$	13	15	22	43	3	42	–	30
$n-C_9H_{20}$	16	20	26	28	19	42	–	27
$n-C_{10}H_{22}$	7	27	14	7	23	51	–	20

### АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА АЛКАНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ КОМПОЗИЦИЙ

© Н.Е. Соловьева

Безопасность эксплуатации различных механизмов зависит от эффективности консервационных материалов, наносимых для защиты техники от коррозии. Большая доля потерь металла приходится на долю атмосферной коррозии. Часто для защиты используют

консервационные материалы, состоящие из растворителя-основы (РО) и противокоррозионной присадки (ингибитора). РО чаще всего представляют собой масла, содержащие антиоксиданты, загустители, антифрикционные добавки и пр. Эти присадки представляют

Таблица 1

Загущающий эффект (А),  $\text{мм}^2\text{с}^{-1}$ , эффективная энергия активации вязкого течения  $E^*$  (Б), кДж/моль,  $t_i$ , °С, (С) композиций ПАВ и алканов

10	А/Б/С при $C_{\text{ПАВ}} = 10 \text{ мас. \%}$			
	Дист. $\text{RNH}_2 \text{ C}_{10-14}$	Фракция 1	Фракция 2	КО $\text{RNH}_2 \text{ C}_{10-14}$
н- $\text{C}_7\text{H}_{16}$	0,07/5,54/-	0,14/8,31/45	0,31/16,60/50	0,15/6,65/45
н- $\text{C}_9\text{H}_{20}$	0,08/12,50/-	0,48/16,60/50	0,41/13,30/60	0,27/10,39/46
н- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,10/8,31/55	0,30/9,97/65	0,57/8,30/60	0,72/24,0/50

собой ПАВ. Их защитное действие невелико, однако они оказывают влияние на эффективность ингибитора (синергизм или антагонизм). Для выявления роли ингибитора и растворителя были использованы индивидуальные алканы и ПАВ: дистиллированные амины  $\text{C}_{10-14}$ ; гомологические смеси  $\text{RNH}_2 \text{ C}_{16-22}$  с различным содержанием первичных и вторичных аминов (фракция 1 и фракция 2) и кубовый остаток (КО) аминов  $\text{C}_{10-14}$ .

Загущающий эффект зависит и от природы ПАВ, и от длины углеводородного радикала алкана. В гептане наиболее эффективна фракция 2, в нонане – фракция 1, в декане – КО  $\text{RNH}_2 \text{ C}_{10-14}$ . Эффективная энергия активации вязкого течения для всех составов зависит от температуры, т.е. на вязкостно-температурных кривых имеются изломы ( $t_i = 45 \dots 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  $t_i$  увеличивается с

ростом длины углеводородного радикала растворителя и ПАВ и соответствует переходу системы от молекулярной дисперсности к коллоидной. Зависимость  $E^*$  от природы ПАВ и алкана неоднозначна, что, видимо, связано с флуктуациями размеров и числа агрегации смешанных обратных мицелл из гомологов ПАВ и толщины их сольватных оболочек. Амины – слабые загустители неполярных растворителей (масел). Это свободно дисперсные системы, склонные к обратной сольubilизации воды. Состав фракции, в частности, содержание в ней неполярных углеводородов может как способствовать, так и препятствовать образованию агрегатов из молекул ПАВ. Это может даже сопровождаться уменьшением вязкости системы (эффект разбавителя).

## ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ КАК ФУНКЦИЯ ПРИРОДЫ ПОЛЯРНОЙ ГРУППЫ И ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА РАСТВОРИТЕЛЯ

© С.А. Закурнаев, О.А. Фоменков

Использование гидрофобных покрытий на масляной основе предполагает уменьшение коррозионных потерь за счет вытеснения воды с поверхности металла. Межфазная поверхность с большим поверхностным натяжением  $\sigma$  (металл/вода, краевой угол смачивания  $\theta = 78 \dots 80^\circ$ ) заменяется поверхностью с меньшим  $\sigma$  (металл/масло,  $\theta \approx 8^\circ$ ). При этом возникает вопрос о том, как удаляется вода с поверхности стали, и каков механизм транспорта воды через слой масла. Возможно, вытеснение воды с поверхности стали при нанесении покрытий вызвано обратной сольubilизацией (эмульгированием) воды мицеллами ПАВ. В настоящей работе изучена эмульгирующая способность аминов (дистиллированные  $\text{C}_{10-14}\text{H}_{21-29}\text{NH}_2$ , КО  $\text{C}_{10-14}\text{H}_{21-29}\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_{16-22}\text{H}_{33-45}\text{NH}_2$ ) или амидов ( $\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2$ ) в алканах или индустриальном масле И-20А при  $C_{\text{ПАВ}} = 10 \text{ мас. \%}$ . Индивидуальные алканы имитируют масла. Эмульгирующую способность оценивали по величине коэффициента водопоглощения  $\rho$ , который характеризует максимальный объем воды, поглощаемый единицей объема масляной композиции в равновесных условиях ( $V_0^{\text{воды}} - V_1^{\text{воды}}$ )/( $V_{\text{комп}} - V_1^{\text{воды}}$ ) =  $\rho$ . Обводненные композиции получены при интенсивном перемешивании ( $t = \text{const}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 мин.) в делительной воронке с

рубашкой равных объемов композиции ( $V_{\text{комп}}$ ) и дистиллированной воды с последующим отстаиванием (20 мин.,  $V_1^{\text{воды}}$  – объем водной вытяжки после отстаивания). Во всех случаях образуются полидисперсные системы. Увеличение размеров частиц приводит к уменьшению кинетических единиц в растворе за счет повышения числа агрегации. Для композиций  $\text{RNH}_2$   $\rho$  увеличивается с ростом R ПАВ ( $\rho = 0,1 \dots 1$ ). Амиды образуют устойчивые эмульсии при соотношении  $V_0^{\text{воды}}/V_{\text{комп}} = 1:10$ . Дисперсность эмульсий, в которых эмульгатором выступают амины (анализ микрофотографий при 480-кратном увеличении), выше, чем таковая в присутствии амидов. Дисперсность эмульсий при прочих равных условиях зависит от длины углеводородного радикала растворителя. В маслах дисперсность систем выше, чем в индивидуальных алканах. При комнатной температуре и 100 % относительной влажности воздуха эмульсии разрушаются за счет испарения растворителя. Образующаяся на стали пленка агрегатов из молекул ПАВ неоднородна и ажурна, что объясняет снижение защитного действия композиций на основе неполярных растворителей и ПАВ при продолжительных испытаниях. Влияние природы полярной группы на эмульгирующую способность связано со строением молекулы