

УДК 620.193

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ МАЛОКОМПОНЕНТНЫХ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МАСЛЯНОЙ ОСНОВЕ

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, С.Ю. Пармонов, В.Ф. Селеменев, С.И. Карпов

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Paramonov S.Y., Selemenev V.F., Karpov S.I. The use of IR-spectroscopy for the analysis of oil-based few-component conservation material structure. The interaction between oil composition components causing hydrogen bonds formation was studied by an IR-spectroscopy method. It is shown that their formation or destruction can be conditioned by the nature of oil used as a supporting solvent and the presence of certain additives. The use of zinc dust or carbamid as an additive to oils leads to the destruction of the hydrogen bonds.

ВВЕДЕНИЕ

Товарные и отработанные минеральные масла широко применяются как связующие антикоррозионных композиций, используемых для защиты изделий из черных металлов от атмосферной коррозии. Вместе с тем, несмотря на то, что эти масла содержат заводские противокоррозионные присадки, а в последнем случае и продукты их окисления, они без дополнительного введения ингибирующих добавок не обладают достаточной защитной эффективностью [1, 2]. Наличие продуктов окисления повышает их защитную способность, но не в такой мере, чтобы не вводить маслорастворимые ингибиторы коррозии. Проведенные ранее исследования защитных композиций на масляной основе с использованием ИК-спектроскопии [3, 4] показали информативность спектров, прежде всего, в отношении выяснения возможности образования мицеллярных структур. Представляло интерес продолжить подобные исследования защитных композиций на масляной основе с использованием добавок органического происхождения и цинковой пыли (с учетом имеющихся заводских присадок).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

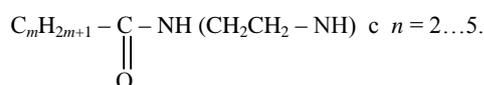
ИК-спектры получены на ИК-спектрометре «Инфралюм – ФТ-02» с Фурье преобразованием методом раздавленной капли образца между двумя пластинами монокристаллического кремния. Разрешение – 4 см^{-1} , спектральный диапазон – $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Исследованы композиции на основе свежего товарного индустриального масла И-20А, И-20А отработанного, а также отработанного (в одних опытах) и дополнительно осветленного (в других) моторного масла (ММО). В качестве антикоррозионных, а точнее полифункциональных, присадок вводили два типа добавок органического происхождения:

1. ТС – продукт конденсации этаноламина с борной кислотой и соапстоками подсолнечного масла. Последние содержат, как правило, ненасыщенные карбоновые кислоты с четным числом атомов углерода в углеводородном радикале ($n_C = 14, 16, 18, 20$). По мнению разработчика, продукты конденсации представляют собой

сложные эфиры, в частности, борной кислоты. Дополнительно их молекулярный состав не изучался.

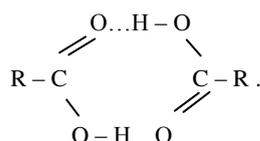
2. ТВК-2 – продукт конденсации полиэтиленполиамин ПЭПА и гидрированных карбоновых кислот таллового масла. Последние, по [5], представлены жирными кислотами $C_{14}-C_{24}$. В процессе конденсации с использованием смеси кислот количеством в 2 раза больше стехиометрического по отношению к ПЭПА получают аминокамид с условной молекулярной формулой



3. Цинковую пыль с размером частиц: $0 \div 3 \text{ мкм} - 50,5 \%$; $3 \div 4 \text{ мкм} - 41,5 \%$; $4 \div 10 \text{ мкм} - 1,3 \%$; $10 \div 25 \text{ мкм} - 1 \%$; $25 \div 75 \text{ мкм} - 0,4 \%$; $75 \div 150 \text{ мкм} - 0,9 \%$; $150 \div 200 \text{ мкм} - 0,9 \%$; $200 \div 300 \text{ мкм} - 0,5 \%$; $300 \div 400 \text{ мкм} - 0,5 \%$; $400 \div 600 \text{ мкм} - 0,5 \%$; $> 600 \text{ мкм} - 1,9 \%$.

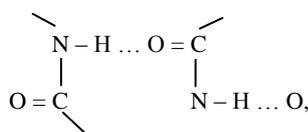
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В спектре композиции, содержащей 10 мас.% ТВК-2 в товарном индустриальном масле И-20А (рис. 1а), наблюдаются полосы поглощения в области $2855-2953 \text{ см}^{-1}$, которые в равной мере могут быть отнесены к валентным колебаниям С–Н-связи метильных или метиленовых групп алканов [6] и Н-связи димеров карбоновых кислот типа



Полосы поглощения последних в силу сравнительно больших энергий возникающих водородных связей сильно сдвигаются в область меньших, казалось бы, не характерных для Н-связей волновых чисел, накладываясь на ν_{CH_3} и ν_{CH_2} . Вместе с тем, полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям С=О связи

карбоновых кислот в области 1725–1700 см⁻¹ [7], в полученном ИК-спектре практически не проявляются. Полосы поглощения в области 1377–1460 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями С–О-связи или деформационными колебаниями ОН-групп карбоновых кислот. δ ОН-колебания приводят к слабой, но широкой полосе в области 899 см⁻¹. Другие полосы поглощения, кроме наблюдаемой при 3289 см⁻¹, интерпретировать не удастся, прежде всего, в силу неопределенности природы заводских добавок, вводимых в промышленное масло, кроме полос, соответствующих волновым числам 1460, 892 и 612 см⁻¹, принадлежащих кремнию. Особый интерес представляет полоса поглощения, соответствующая 3289 см⁻¹, которая определяется водородными связями, образуемыми функциональными N–H-группами амидаминов, образующих транс-форму [6]



со сравнительно небольшой энергией.

Принципиальное значение этой полосы определяется тем, что при введении 10 мас.% ТВК-2 в отработанное масло И-20А она существенно усиливается (рис. 1б) и уширяется. Учитывая, что в составе отработанного масла имеется 9 мас.% воды, в результате чего образуется эмульсия типа вода в масле, это должно привести к развитию водородных связей. Эмульгатором служат молекулы амидамина. Экспериментально такое предположение подтверждается ИК-спектром композиции (рис. 1б). Уширение полосы поглощения в области 3100–3500 см⁻¹ позволяет предположить, что образуются Н-связи с широким спектром энергий и, следовательно, разного типа.

Введение цинковой пыли (75 мас.%) в отработанное масло И-20А, также, естественно, содержащее воду, позволяло предполагать неизменность полосы поглощения в этой области волновых чисел. Однако экспериментально полоса поглощения в интервале 3100–3500 см⁻¹ полностью исчезает (рис. 2а). Этот достаточно неожиданный факт связан, видимо, с тем, что в присутствии металлического цинка, но при отсутствии эффективного эмульгатора эмульсия типа вода/масло практически не образуется. Другой причиной отсутствия Н-связей в подобной композиции является значительное снижение концентрации воды, хотя ее объемное содержание в силу большого удельного веса металла, в целом, в образующейся суспензии изменяется не столь сильно.

Вместе с тем, ИК-спектры цинкнаполненных композиций на базе свежего товарного (рис. 2б) и отработанного (рис. 2а) промышленного масел практически идентичны. Это еще раз подтверждает, что введение цинковой пыли резко изменяет структуру воды и, очевидно, ее роль в цинкнаполненных масляных дисперсиях.

Перейдем к рассмотрению ИК-спектров составов, содержащих ТС. Однако предварительно отметим следующее. При конденсации этаноламина с борной кислотой возможны следующие процессы и продукты взаимодействия в виде сложных эфиров

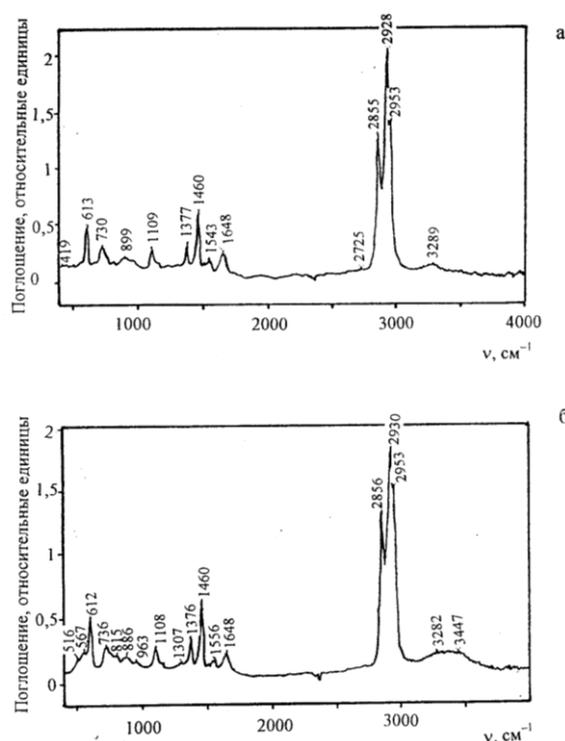
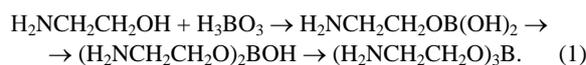


Рис. 1. ИК-спектры масляных композиций, содержащих 10 % ТВК-2 в товарном масле И-20А (а) и в отработанном И-20А (б)

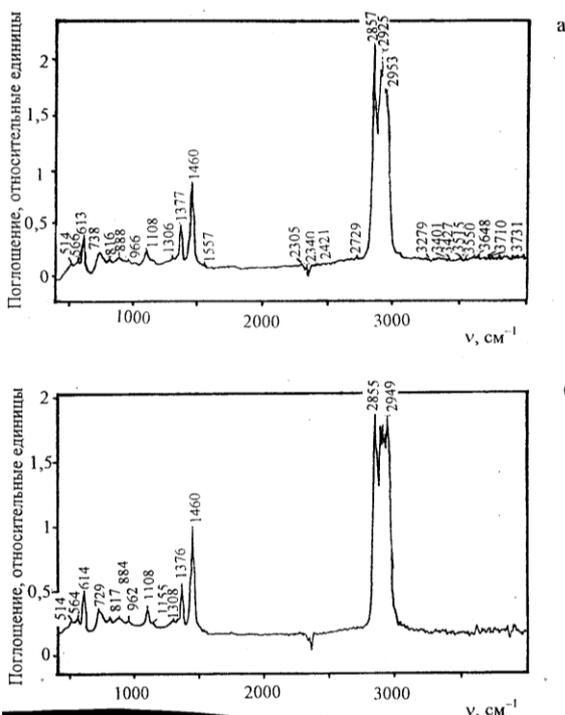
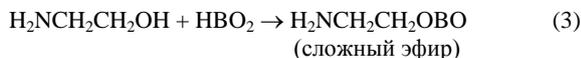


Рис. 2. ИК-спектры масляных композиций, содержащих 75 % порошка цинка в отработанном масле И-20А (а) и в товарном И-20А (б)

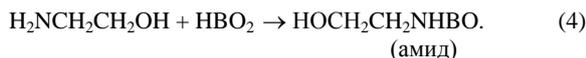
Возможно образование и амидов по реакции



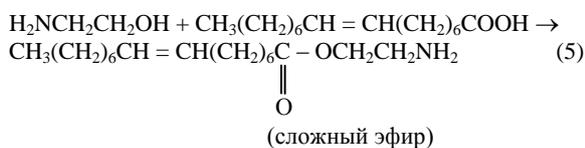
С метаборной кислотой нельзя исключить процессы



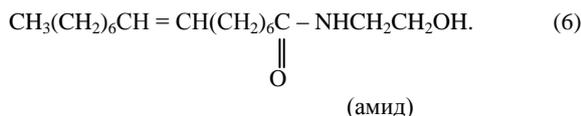
или



С олеиновой кислотой взаимодействие этаноламина может протекать по уравнениям



или



Указанные уравнения позволяют понять, полосы поглощения каких функциональных групп возможны в ИК-спектрах.

Совершенно естественно, что ИК-спектр композиции ТС в свежем товарном индустриальном масле содержит значительное число полос поглощения в области больших величин волновых чисел (рис. 3а), хотя обычно их количество бывает сравнительно невелико. Сильная полоса поглощения в области 2800–3000 см⁻¹ скорее всего обусловлена валентными колебаниями метильных и метиленовых групп. Наличие большого количества продуктов взаимодействия по уравнениям (1)–(6) с образованием соединений с электроотрицательными атомами N и O ведет к образованию водородных связей с различной энергией, что и обуславливает многочисленные полосы поглощения в области 3000–3600 см⁻¹. Нельзя исключить, что такие мономерные частицы за счет Н-связей образуют агрегаты в виде мицеллярных структур. В области сравнительно малых волновых чисел (рис. 3а) картина остается практически той же, что и в присутствии ТВК-2 в том же растворителе (рис. 1а). Различие наблюдается лишь в усилении полос с максимумом при 1460 и 612 см⁻¹. Возможно, на полосы поглощения кремния накладывается эффект определенных связей. Такая картина характерна и для полос с 1109, 890–900 и 1377 см⁻¹.

Использование в качестве растворителя отработанного индустриального масла И-20А, содержащего 9 мас.% воды, привело к резкому уширению полосы с максимумами в области 3000–3600 см⁻¹ (рис. 3б), что подтверждает предположение о наличии Н-связей. На ранее имевшие место взаимодействия накладывают свой отпечаток водородные связи молекул воды, формирующих собственную жидкую фазу в образующихся эмульсиях типа вода/масло. Эмульгатором могут выступать молекулы амидов или сложных эфиров (уравнения (1)–(6)). Таким образом, если цинковая пыль подавляет образование Н-связей, то присадка ТС этого не вызывает (рис. 2б). В определенной мере, подобный эффект, вероятно, обусловлен тем, что цинк не выступает в роли эмульгатора, как это имеет место в случае ТС.

При использовании отработанного моторного масла в композиции с ТС (рис. 4а) картина повторяется (рис. 3а). Но Н-связи воды не накладывают столь сильного отпечатка на ИК-спектр, как это имеет место в случае отработанного И-20А (рис. 3б). Такую картину нетрудно однозначно интерпретировать, учитывая наличие в ММО лишь 0,5 мас.% H₂O. Снижение концентрации воды в единице объема композиции практически не влияет на природу Н-связей, т. к. наблюдается лишь некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения в области больших волновых чисел, связанное, видимо, со снижением их энергии образования. Однако эффект носит несистематический характер. Вполне ожидаемым является тот факт, что использование осветленного отработанного моторного масла ведет к подавлению образования водородных связей (рис. 4б), т. к. в нем практически отсутствует вода. Осветление проводилось посредством введения карбамида, который, безусловно, в определенной концентрации присутствует в таком масле. Вообще говоря, его молекулы ((NH₂)₂CO), исходя из самых общих соображений, могут вести к образованию водородных связей типа –Н ... О– или –Н ... N. Однако, если они и образуются, т. к. слабо выраженная полоса поглощения в области 3400 см⁻¹ имеет место, то их энергия мала, а сами связи слабо развиты. Трудно предполагать и наличие мицеллярной структуры в такой композиции.

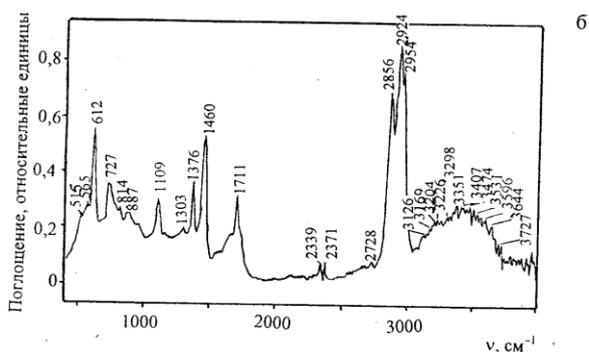
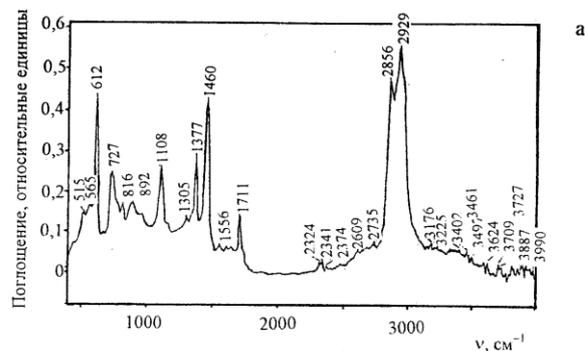


Рис. 3. ИК-спектры масляных композиций, содержащих 10 % ТС в товарном масле И-20А (а) и в отработанном И-20А (б)

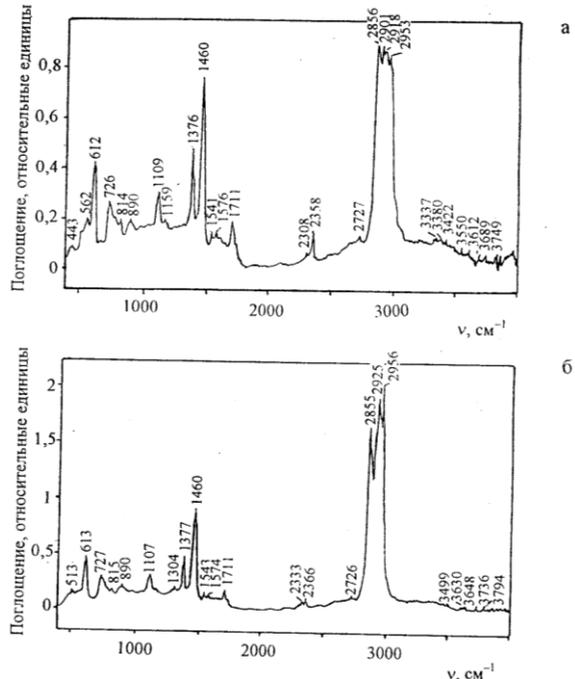


Рис. 4. ИК-спектры масляных композиций, содержащих 10 % ТС в ММО (а) и в осветленном ММО (б)

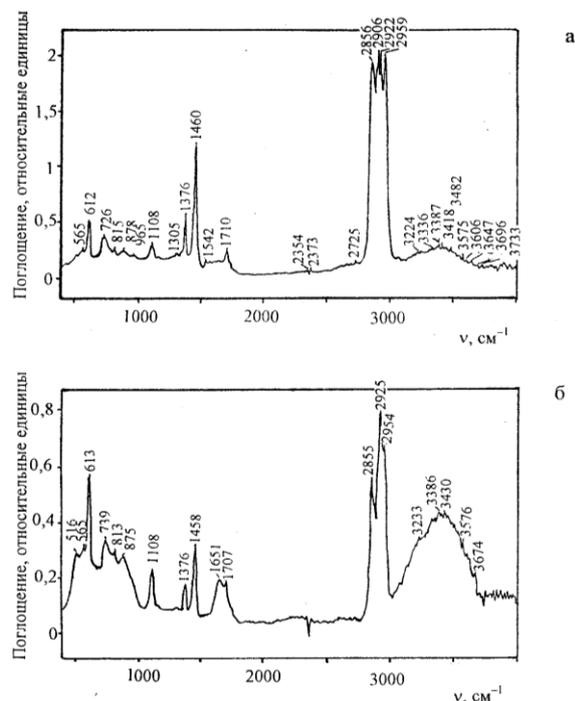
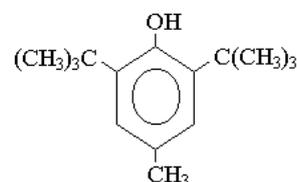


Рис. 5. ИК-спектры обводненных при 20 °С масляных композиций, содержащих 10 % ТС в ММО ($\rho = 0,65$) (а) и в трансформаторном масле ($\rho = 1$) (б)

Может быть, именно поэтому карбамид способствует осветлению масел, вызывая коагуляцию и седиментацию составляющих ММО.

Введение воды в композицию на базе ММО и ТС, не содержащую карбамида (рис. 5а), сопровождающееся образованием концентрированной эмульсии, в которой содержание водной фазы составляет 0,65 л на один литр исходной композиции, приводит к резкому возрастанию числа водородных связей в той же области поглощения 3100–3600 cm^{-1} . Такой эффект вполне ожидаем.

Наблюдается резкое усиление полосы поглощения, соответствующей образованию Н-связей (рис. 5б), при замене эмульсии, полученной при 20 °С на базе ММО, на такую же на основе трансформаторного масла (ТМ) в качестве растворителя. Это вполне естественно, т. к. содержание водной фазы (объемная доля) выросло в 1,5 раза. Одновременно ТМ содержит минимальное количество присадок, фактически это полностью ионол (4 метил-2,6-ди-трет.бутилфенол) в концентрации 0,2–0,3 мас.% [8].



Возможно, как вода, так и ионол за счет ОН-групп способствуют формированию водородных связей, определяющих появление интенсивных полос поглощения в области 3050–3600 cm^{-1} .

ВЫВОДЫ

1. Образование и особенно развитие водородных связей в масляных композициях, содержащих ПАВ, существенно зависит от природы масла, используемого в качестве растворителя и особенно от природы ПАВ. Причем, если одни поверхностно-активные вещества (компоненты ТС, компоненты ТВК-2) способствуют их возникновению, то другие, снижая концентрацию H_2O , разрушают (карбамид).

2. Суспензии, в том числе и обводненные, затрудняют образование Н-связей, что показано на примере цинкнаполненных масляных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шель Н.В. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тамбов, 2001. 42 с.
2. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Парамонов С.Ю. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 3. С. 30-35.
3. Вигдорович В.И., Уварова Н.Н., Шель Н.В. и др. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 4. С. 426-431.
4. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Селемев В.Ф. и др. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 6. С. 656-661.
5. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. и др. // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 3 (9). С. 18-39.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 591 с.
7. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
8. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 338 с.

Поступила в редакцию 19 апреля 2004 г.

