

## ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК ИФХАН-29А И ГЕКСАДЕЦИЛАМИНА

© Н.В. Габелко, В.И. Вигдорович

Gabelko N.V., Vigdorovitch V.I. Water penetrating of conservation materials based on mineral oils and polyfunctional additions IFHAN-29A and hexadecylamine. The kinetic and absolute values of water penetration through oil (transformer and industrial I-20A) compositions containing hexadecylamine (up to 10 weight percent) and IFHAN-29A (up to 20 weight percent) as a function of concentration of additions, oil nature and air relative humidity (70–100 percent) were studied. The mechanism of the process was interpreted with initial micellar structures and emulsions.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее отмечалось [1], что в качестве консервационных материалов (КМ) для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии могут быть использованы малокомпонентные композиции, состоящие из растворителя – основы (РО) и антикоррозионной однокомпонентной присадки, выполняющей одновременно роль загустителя, модификатора, пластификатора, т. е. присадки, обладающей полифункциональностью. Использование в качестве РО различных промышленных масел позволяет формировать на металле невысыхающие масляные пленки. Однако разработка таких составов требует изучения роли многочисленных факторов, определяющих защитную эффективность составов, технологичность их нанесения и других функциональных характеристик. Одним из них является массоперенос воды через барьерную пленку.

В данном сообщении изучена влагопроницаемость масляных пленок как функция концентрации, величины относительной влажности, толщины и структуры барьерного слоя (БС), природы растворителя-основы, продолжительности эксперимента.

В литературе рассмотрено влияние высокомолекулярных первичных и вторичных аминов [2], смеси синтетических жирных кислот (СЖК) [3] и производных гептила [4] на кинетику влагопроницаемости масляных пленок. Показано, что с ростом концентрации СЖК в масле водопоглощение композиций при  $t = \text{const}$  существенно снижается в условиях 100 %-ной влажности воздуха [3]. Для выяснения влияния эмульсионной структуры барьерного слоя авторами была приготовлена эмульсия 2-го рода в/м, содержащая 50 об. % воды. Качественно характер влияния  $S_{\text{СЖК}}$  и природы масла оставался прежним. Принципиальная разница заключалась в снижении влагопроницаемости эмульгированных составов по сравнению с исходными сухими композициями [3]. Видимо, в исследуемых условиях массоперенос солюбилизированной воды

облегчен по сравнению с транспортом водяных капель эмульсий, хотя известно, что за счет механизма

синтез  $\leftrightarrow$  диспергирование капель (1)

процесс распределения третьего вещества между каплями воды происходит весьма интенсивно [5].

Парциальные электродные реакции, определяющие коррозию углеродистой стали в атмосферных условиях, протекают с участием воды. Поэтому одним из условий эффективного действия защитных неметаллических покрытий часто считают способность состава вытеснять с поверхности металла пленку влаги и препятствовать ее последующему проникновению к корродирующей поверхности [6]. Вместе с тем, следует отметить, что по ряду данных под пленками на гидрофильной металлической поверхности во времени формируется пленка влаги из 10–15 монослоев [7].

В другой серии работ показано, что пленка минерального масла не является препятствием подвода молекул воды [8]. Введение в БС ингибиторов коррозии способно лишь тормозить подачу воды [9], но не прекратить ее полностью.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной статье изучена влагопроницаемость композиций ИФХАН-29А (продукт взаимодействия таллового пека с высшими алифатическими аминами) и гексадециламина на базе минеральных масел (трансформаторного ТМ и промышленного И-20А). Концентрация  $C_{16}H_{33}NH_2$  составляла 1...10 мас. %, ИФХАН-29А – 1...20 мас. %. Эксперименты проводились в герметичных эксикаторах при комнатной температуре. Задаваемая относительная влажность (Н) воздуха варьировалась в интервале 70–100 % и создавалась изменением концентрации водного раствора гидроксида калия [10]. В эксикаторы помещали ячейки, содержащие одинаковую массу поглотителя (цеолита) и закрытые притертыми крышками. На поверхность

перфорированной крышки наносили слой барьерной масляной композиции или масла, фиксированной толщины ( $20 \pm 2$  мкм), которую контролировали гравиметрически. Массу прошедшей через БС и поглощенной цеолитом воды оценивали по привесу поглотителя через определенные временные интервалы (1, 2, 4 и 6 часов).

Учитывалось наличие в ячейках определенного количества влаги из воздуха до опыта, масса которого рассчитывалась по формуле:

$$m = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ист}} \cdot V \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}$$

где  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ист}}$  – истинное давление паров воды;  $V$  – объем сосуда;  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  – молярная масса воды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходные масла, не содержащие присадок при 100 %-ой относительной влажности воздуха обладают высокой влагопроницаемостью (ВЛ) (рис. 1а и 1б), которая слабо зависит от природы растворителя – основы. При введении в ТМ 1 мас. %  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$  (рис. 1а) происходит незначительное снижение ВЛ. Во времени скорость подачи воды (СПВ) не остается постоянной, т. к.  $d\Delta m/dt \neq \text{const}$  ( $\Delta m$  – масса  $\text{H}_2\text{O}$ , поглощенной цеолитом). Наблюдается увеличение СПВ после 4-х часов эксперимента. Рост концентрации присадки замедляет водопоглощение.

Для композиций на основе ИФХАН-29А (рис. 2) характерно резкое снижение влагопроницаемости уже при введении 1 мас. %. С увеличением продолжительности эксперимента от одного до двух часов масса воды, прошедшая через барьерный слой и поглощенная цеолитом, существенно возрастает во времени, достигая 3 мг. Таким образом, после некоторого «инкубационного» периода наблюдается заметный скачок. Однако при дальнейшей экспозиции (от 2 до 4 часов) величина ВЛ практически не изменяется (рис. 2). Причем для композиций на основе И-20А зависимость водопоглощения от  $S_{\text{ПВ}}$  практически исчезает. Следует

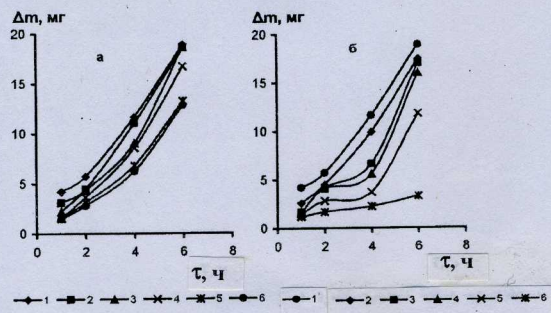


Рис. 1. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от концентрации гексадециламина в исходной сухой композиции на основе трансформаторного (а) и промышленного (б) масел, и продолжительности эксперимента при относительной влажности воздуха 100 %.  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$  в барьерном слое, мас. %: 1 – БС отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10. Комнатная температура

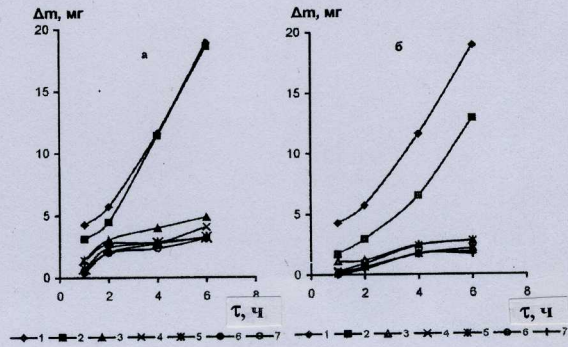


Рис. 2. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от концентрации ИФХАН-29А в исходной сухой композиции на основе трансформаторного (а) и промышленного (б) масел, и продолжительности эксперимента при относительной влажности воздуха 100 %.  $\text{C}_{\text{ИФХАН-29А}}$  в барьерном слое, мас. %: 1 – БС отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10; 7 – 20. Комнатная температура

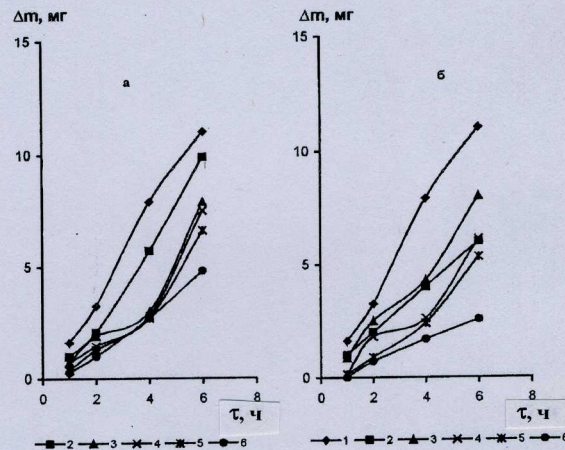


Рис. 3. То же, что на рис. 1. Относительная влажность воздуха 70 %.  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$  в барьерном слое, мас. %: 1 – БС отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10. Комнатная температура

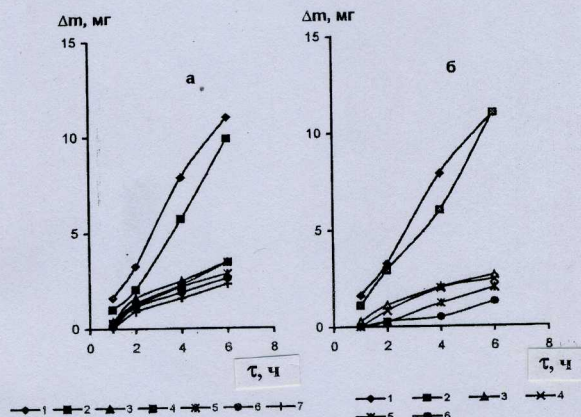


Рис. 4. То же, что на рис. 2. Относительная влажность воздуха 70 %.  $\text{C}_{\text{ИФХАН-29А}}$  в барьерном слое, мас. %: 1 – БС отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10; 7 – 20. Комнатная температура

полагать, что градиент объемной концентрации воды в эмульсии перестает быть функцией  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$ . Концентрационная и временная зависимости ВЛ качественно сохраняются при снижении относительной влажности воздуха до 70 % только для ИФХАН-29А в И-20А (рис. 3, 4).

В присутствии 20 мас. % ИФХАН-29А эффект торможения, рассчитанный по формуле:

$$Z, \% = \frac{m_{0,i} - m_i}{m_{0,i}} \cdot 100,$$

где  $m_{0,i}$  и  $m_i$  – масса воды, поглощенная цеолитом за заданный промежуток времени соответственно в отсутствие и присутствии барьерного слоя, изменяется в ТМ в пределах 85–100 % (за первый час эксперимента) – 80 % (шестичасовые опыты), а в И-20А колеблется в интервале 99–80 %. При максимальной концентрации  $C_{16\text{H}_{33}\text{NH}_2}$  торможение ВЛ составляет порядка 80 % для композиций на основе ТМ за первый час и 60 % при шестичасовых опытах. На основе И-20А – соответственно в пределах 99 и 80 %.

В условиях атмосферных воздействий вода может накапливаться в барьерном слое, структура которого должна изменяться вплоть до образования эмульсий [4]. В связи с этим часть исследований проведена с использованием обводненных составов. Для этого в сухой состав вводили 50 об. % дистиллированной воды и смесь интенсивно перемешивали в делительной воронке с мешалкой. В результате происходило образование эмульсий типа в/м, что подтверждено микроскопически с использованием водорастворимого и жирорастворимого красителей.

Качественно характер влияния  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  и природы масла остается прежним. Происходит лишь снижение влагопроницаемости эмульгированных составов по сравнению с исходными сухими композициями. Кинетика водопроницаемости таких эмульсий показана на рис. 5. Кинематическая вязкость таких композиций значительно больше вязкости сухих составов, возможно поэтому наблюдается снижение влагопроницаемости в целом (таблица 1).

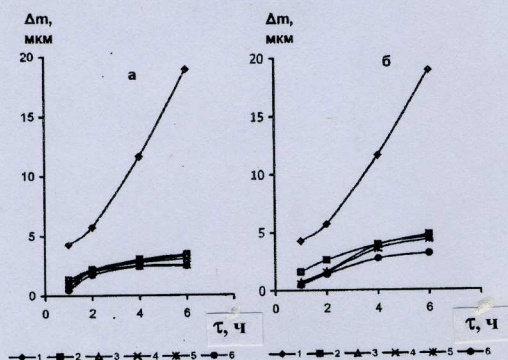


Рис. 5. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от концентрации ИФХАН-29А в барьерном слое, представленном эмульсией в/м с 50 об. % воды в трансформаторном (а) и промышленном (б) маслах, и продолжительности эксперимента при относительной влажности воздуха 100 %.  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  в барьерном слое, мас. %: 1 – БС отсутствует; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 20. Комнатная температура

Таблица 1

Влияние концентрации ИФХАН-29А на кинематическую вязкость композиций ( $\text{мм}^2\text{с}^{-1}$ ) при 20 °С

$C_{\text{ИФХАН-29А}}$ , мас. %	ТМ с $C_{\text{воды}}$ , об. %		И-20А с $C_{\text{воды}}$ , мас. %	
	0	50	0	50
0	24	–	78	–
1	25	122	81	458
3	30	187	94	563
5	33	198	115	694
10	52	275	153	783
20	113	453	289	1573

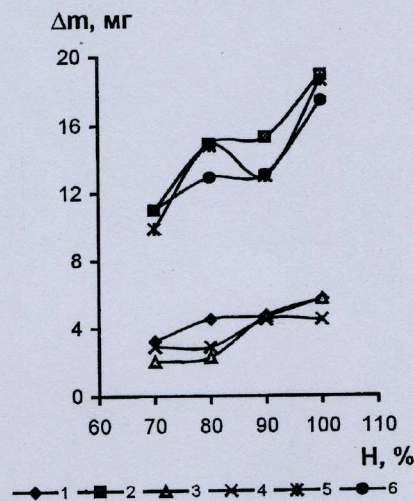


Рис. 6. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от относительной влажности воздуха. Комнатная температура. Продолжительность эксперимента, час: 1, 3, 4 – 2; 2, 5, 6 – 6. 1, 2 – БС отсутствует; 3, 5 – ТМ; 4, 6 – И-20А

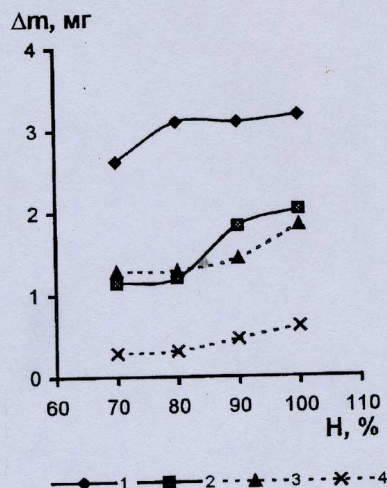


Рис. 7. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от относительной влажности воздуха. Комнатная температура. Исходный барьерный слой на основе трансформаторного (сплошные линии) и промышленного (пунктир) масел, содержащих 10 мас. % ИФХАН-29А. Продолжительность эксперимента, ч: 1 и 4 – 6; 2 и 3 – 2

При относительной влажности воздуха 70–80 % величина  $\Delta m$  практически не изменяется в отсутствие барьерного слоя (продолжительность эксперимента 2 часа). Подобная картина характерна и при наличии БС, представленного чистыми маслами (рис. 6). Для шестичасовых опытов наблюдается возрастание водопоглощения. С увеличением влажности воздуха до 100 % скорость массопереноса воды увеличивается.

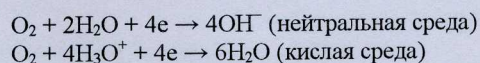
Зависимость  $m = F(H)$  остается качественно прежней в присутствии 10 мас. % ИФХАН-29А в исходном сухом составе, уменьшается только абсолютная величина ВЛ (рис. 7).

Приведенные данные показывают, что прекратить подачу воды к поверхности водопоглотителя, а следовательно, и к поверхности металла, не удастся даже при введении в масла присадок ИФХАН-29А и гексадециламина.

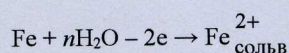
### ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать ряд совсем не тривиальных выводов. Прежде всего отметим, что даже в присутствии высокой концентрации загустителя, позволяющей достичь при комнатной температуре высокой кинематической, а при плотности составов близкой к  $1 \text{ г/см}^3$  и динамической вязкости, не удастся достичь практически полного прекращения подвода воды к водопоглотителю. В условиях коррозии водопоглотителем является корродирующая поверхность металла, на которой протекают электрохимические парциальные электродные реакции, в которых вода выступает в качестве одного из реагентов.

Катодный процесс:



Анодный процесс:



Более того, согласно [11], даже при 90 %-ном торможении влагопроницаемости композициями скорость подвода воды многократно превышает потребность в ней электродных процессов на корродирующей металлической поверхности.

Принципиально важным является факт неиндифферентности природы минерального масла в кинетике ВЛ (рис. 7). Этот факт, в первом приближении, можно связать с зависимостью вязкости композиций от природы растворителя – основы, рост которой понижает эффективный коэффициент диффузии воды. Однако, сопоставление рис. 1 и таблицы, из которых следует, что при прочих равных условиях величина  $\Delta m$  воды слабо зависит от вязкости, противоречит сказанному. Тот же вывод следует из данных рис. 5. Скорее роль растворителя обусловлена им как межмицеллярной жидкостью. С этой целью рассмотрим возможные механизмы движения воды через барьерный слой.

В отсутствие БС движущей силой процесса является разность парциального давления водяного пара над жидкостью, определяющей уровень влажности в объ-

ме системы, и над водопоглотителем (в данном случае цеолит). Чем выше указанная разность, тем интенсивнее идет процесс переноса влаги.

При нанесении барьерного слоя, не содержащего эффективного загустителя в необходимой концентрации, в частности, достаточной для достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), картина заметно усложняется. Во-первых, известно, что товарные масла практически не растворяют воду. Уровень самопроизвольного совмещения масла и воды не превышает  $10^{-2}$  мас. %. Следовательно, в таких системах сольобилизации воды практически не происходит и, следовательно, нет потока сольобилизированной воды от потолка к дну поверхностного масляного слоя.

В подобных БС вода, очевидно, в виде водяного пара проникает через несплошности масла, которые достаточно развиты. В противном случае поток водяного пара к водопоглотителю был бы исчезающе мал, что противоречит экспериментальным данным (рис. 1 и 2).

Во-вторых, следует, видимо учитывать, что давление водяного пара над и под барьерным масляным слоем различно. Не исключено, что возникающая при этом разность, которую обозначим как  $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}$ , наряду с различием давления насыщенного пара воды между дном БС и верхними слоями водопоглотителя, представляемым несколько иначе ( $\Delta P_{\text{воды}}$ ), вносит дополнительный эффект. Хотя  $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}$ , возможно, много меньше  $\Delta P_{\text{воды}}$ .

Введение в масло эффективного загустителя при условии  $C_{\text{заг.}} \geq \text{ККМ}$  еще более усложняет механизм водопроницаемости масляных слоев. Одновременно с проникновением воды в виде водяного пара необходимо считаться с направленным движением сольобилизированной воды. Следует полагать, что молекулы воды, поглощенные, прежде всего, объемом мицелл, способны перескакивать от одной близлежащей мицеллы к другой. В отсутствие водопоглотителя устанавливается динамическое равновесие воды, сольобилизированной разными мицеллами. Однако присутствие вещества или процесса, способного поглощать молекулы воды, меняет ситуацию. В этом случае появляется движущая сила диффузии и направленное движение воды в сторону поглотителя, т. е. от потолка к дну БС. Таким образом, если введение загустителя снижает эффективное сечение несплошностей БС, то рост концентрации агрегатов (мицелл), ведущий к уменьшению расстояния между ними, способствует массопереносу воды. Вероятно, это не единственный дополнительный фактор. Дело в том, что появление сольобилизированной воды на дне барьерной пленки (со стороны поглощающего воду вещества или реакционной системы) меняет величину давления насыщенного пара воды, хотя не исключено и снижение подобной разности, и, следовательно, обратная картина. Следует полагать, что по мере возрастания  $C_{\text{заг.}}$  при  $C_{\text{заг.}} \geq \text{ККМ}$  вклад влагопроницаемости за счет движения через БС водяного пара уменьшается, а вклад эффекта движения сольобилизированной воды, возрастает, либо с определенного  $C_{\text{заг.}}$ , играющего роль мицеллообразователя, остается постоянным. Подобный подход позволяет

объяснить и практическую невозможность полного подавления потока воды через БС.

Выше показано, что с появлением эмульсионной структуры, наряду с существенным повышением кинематической и динамической вязкости, затормаживается и поток диффузии воды через барьерный слой масляной композиции, по сравнению с таковым БС мицеллярной структуры.

Рассмотрим этот случай подробнее, для чего привлечем эффект равновесия (1). При наличии стока воды равновесие (1) нарушается, но сам факт процессов интеграции (образования капель дисперсной фазы) и диспергирования сохраняется. Это способствует движению воды в направлении стока (водопоглотителя).

Кроме того, наличие эмульсии и ее характер (размер и концентрация капель дисперсной фазы) определяют давление паров воды вблизи дна БС (со стороны водопоглощающего процесса). Если скорость подачи воды через слой эмульсии или давление насыщенного пара воды ниже, чем в случае мицеллярной структуры БС, то эмульсии определяют меньший коэффициент диффузии воды через барьерный слой, чем мицеллярные системы, но не равный некоторому условному нулю. Возможна, видимо, и обратная ситуация. Все обуславливается природой соответствующих систем. Такой подход позволяет интерпретировать слабое

влияние или вообще невливание вязкости составов, образующих БС, и невозможность полного подавления диффузии воды через пленку защитной масляной композиции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Крылова А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 3-13.
2. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Крылова А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 5. С.46-51.
3. Шель Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 1. С. 41-44.
4. Шель Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 6. С. 75-79.
5. Зана Р., Лана Ж. // Микроэмульсии (структура и динамика) / Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. С. 229-256.
6. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М.: Химия, 1984. 247 с.
7. Шехтер Ю.Н. Рабоче-консервационные смазочные материалы. М.: Химия, 1984. 254 с.
8. Скорчелетти В.В., Васильев С.Д. // Журнал прикладной химии. 1953. Т. 26. № 10. С. 1033-1038.
9. Шехтер Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла, смазки). М. – Л.: Химия, 1964. 120 с.
10. Справочник химика. М. – Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 342.
11. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д. // Вопросы региональной экологии: Тез. докл. IV регион. науч.-технич. конф. Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2000. С. 29-31.

Поступила в редакцию 25 августа 2002 г.