

УДК 541.18

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

© А.Г. Шубина, Н.В. Шель, О.В. Реброва

Shubina A.G., Shell N.V., Rebrova O.V. Reological properties of oil compositions based on aliphatic amines. In the present report limited by the creation of scientific bases of elaboration of conservation anticorrosion, low in components materials reological properties of compositions on the foundation of industrial I-20A and transformer oils and amines of the fractions C₁₀-C₁₄, C₁₇-C₂₀ and emulgins have been considered, the influence of the number of carbon atoms in the chain on the increase of viscosity in the conditions of constant tension of displacement has been determined, as well as the nature of the investigated compositions (newton and non - newton liquids) has been exposed.

ВВЕДЕНИЕ

Существующая обширная номенклатура консервационных антикоррозионных материалов предложена без предварительной или хотя бы параллельной разработки научных основ их создания. Подобный утилитарный подход привел к тому, что к настоящему времени оказались практически неизученными многочисленные факторы, определяющие защитную эффективность составов, технологичность их нанесения, условия формирования барьера пленок, их структура. Нет ясного ответа на такие фундаментальные вопросы, как роль природы и положения функциональных групп органических поверхностно-активных веществ (ОПАВ), длины и структуры углеводородного радикала (*R*), причин существенного влияния ненасыщенных связей *R* и наблюдаемого часто взаимовлияния гомологов в составе технологических смесей ПАВ.

Ответы на указанные и многочисленные другие вопросы будут способствовать целенаправленному созданию консервационных составов различного назначения, в том числе малокомпонентных, а потому более технологичных, базирующихся на полифункциональных составляющих. В частности, даже для широко используемого с этой целью класса аминов в литературе нет экспериментального обоснования оптимальной длины углеводородного радикала, величины *n* в молекулах типа R_nNH_{3-n}, взаимовлияния аминов с различным *n*.

В данном сообщении в рамках создания научных основ разработки консервационных антикоррозионных малокомпонентных материалов нового поколения [1, 2] рассмотрены вязкостные характеристики и, в целом, реологические свойства составов на основе гомологических технологических смесей высших алифатических аминов, имеющих существенно различный фракционный состав при близком соотношении первичных и вторичных соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полифункциональных нормализованных фракций ОПАВ использованы:

– минеральные масла (индустриальное И-20А и трансформаторное);

– эмульгин (кубовые остатки производства нормализованных фракций аминов), согласно [3], имеющий следующий состав: первичные алифатические амины C₁₀-C₁₅ (5–20 мас. %), первичные алифатические амины C₁₆-C₂₀ (22–30 мас. %), вторичные алифатические амины C₁₀-C₁₅ (12–26 мас. %), вторичные алифатические амины C₁₆-C₂₀ (10–26 мас. %), парафиновые углеводороды C₁₆-C₃₀ (до 100 мас. %);

– две нормализованные фракции аминов – C₁₀-C₁₄ и C₁₇-C₂₀.

Амины дистиллированные C₁₇-C₂₀ марки Б (ТУ 2413-047-00480689-95) состоят из первичных аминов (88 мас. %), вторичных аминов (4,8 мас. %) и углеводородов (7,2 мас. %). Средняя молярная масса – 263 г/моль. Содержание целевой фракции – не менее 73,7 %.

Амины дистиллированные C₁₀-C₁₄ марки А (ТУ 113-00203795-018-94) являются смесью первичных аминов (87,5 мас. %), вторичных аминов (4,6 мас. %), углеводородов (7,9 мас. %). Содержание целевой фракции – 71,35 %.

Методика вискозиметрических измерений в интервале температур 20...80 °C в условиях постоянного напряжения сдвига (сила тяжести, вискозиметр Оствальда) не отличалась от использованной в [4]. Реологические кривые получали, оценивая время истечения постоянного объема жидкости в зависимости от приложенной разности давлений (вискозиметр Уббелоде). Устройство установки и способ проведения эксперимента приведены в [5]. Точность термостатирования ±1 °C.

Статистическую обработку результатов проводили по методике малых выборок [6] с проведением 6 параллельных измерений и доверительной вероятностью 0,95. Относительная ошибка эксперимента для перечисленных методов исследований не превышала 6 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В условиях постоянного напряжения сдвига кинематическая вязкость ν_i составов на основе эмульгина и аминов фракции C₁₇-C₂₀ в индустриальном

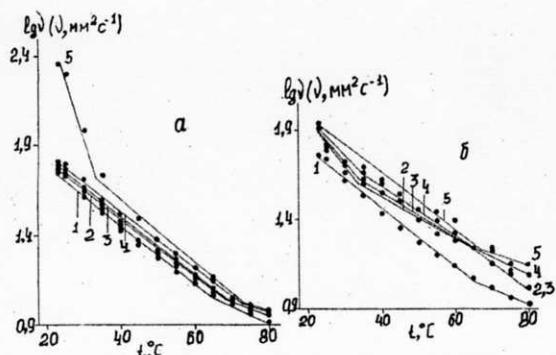


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости композиций на базе индустриального масла И-20А от концентрации присадки и температуры состава: а. $C_{\text{эмulsion}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; б. $C_{C_{17}-C_{20}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

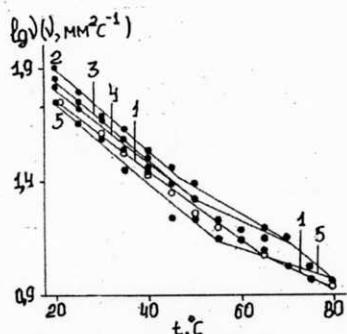


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости композиций аминов фракции $C_{10}-C_{14}$ в индустриальном масле И-20А от концентрации присадки и температуры состава. $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

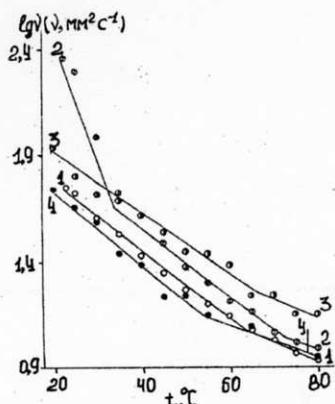


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости композиций на базе индустриального масла И-20А от природы ПАВ и температуры состава. Кривая 1 – масло И-20А. ПАВ: 2 – эмульгатор; 3 – амины фракции $C_{17}-C_{20}$; 4 – амины $C_{10}-C_{14}$. $C_{\text{ПАВ}} = \text{const} = 10$ мас. %

масле И-20А возрастает по мере понижения температуры композиции и повышения содержания присадки (рис. 1). При температуре более 70°C v_i мало отличается от таковой растворителя – основы (РО). Значительный загущающий эффект наблюдается при введении в масло 10 мас. % эмульгатора в области температур $33-34^{\circ}\text{C}$ (рис. 1а). В той же концентрации амины нормализованной фракции $C_{17}-C_{20}$ слабо влияют на величину v_i (рис. 1б).

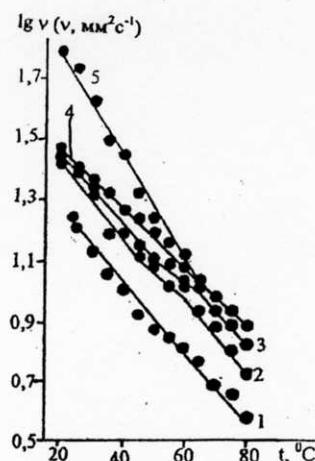


Рис. 4. Влияние концентрации дистиллированных первичных аминов $C_{17}-C_{20}$ и температуры на кинематическую вязкость композиций на базе трансформаторного масла. $C_{\text{амин}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

Дальнейшее снижение величины R (композиции на базе алифатических аминов фракции $C_{10}-C_{14}$) показало, что вообще возникает эффект «разбавителя», который ранее наблюдается в [7, 8]. Он характерен для всего интервала исследуемых концентраций (рис. 2): при $C_{\text{ПАВ}} = 1$ мас. % v_i максимальна, а затем, по мере возрастания содержания присадки, загущение сменяется эффектом «разбавителя», что наиболее ярко выражено в присутствии 10 мас. % в масле И-20А (рис. 3, кривая 4).

Наличие 10 мас. % эмульгатора в индустриальном масле И-20А ведет к появлению в области температур $33-34^{\circ}\text{C}$ второй точки излома на зависимости $\lg v_i - t$ (рис. 1а, кривая 5), которую обозначим $2t_i$ и которая достаточно надежно фиксируется.

Наличие $2t_i$ удается наблюдать при замене эмульгатора в композиции на амины фракции $C_{17}-C_{20}$ (кривые 2–4 рис. 1б) и даже в присутствии смеси $C_{10}-C_{14}$ (кривые 2, 3 и 4, рис. 2).

Переход от индустриального масла к трансформаторному снижает величину температуры излома t_i (рис. 4) при использовании в качестве загустителя аминов нормализованной фракции $C_{17}-C_{20}$. $2t_i$ таких составов экспериментально фиксируется только при малых концентрациях присадки.

Оценка критерия Рейнольдса $Re = \frac{\bar{v}d}{v}$, где \bar{v} – средняя линейная скорость потока, м/с, привела к следующим результатам: для индустриального масла характерно ламинарное течение (величина Re не превышает 500). То же характерно, в силу более высокой кинематической вязкости, и для всех композиций эмульгатора в И-20А. Согласно экспериментам, в условиях переменного напряжения сдвига P , подобные составы с $C_{\text{ПАВ}} = 1-10$ мас. % являются ньютоновскими жидкостями (рис. 5), т. к. их течение подчиняется уравнению Ньютона

$$P = \eta(dv/dx),$$

где η и dv/dx – соответственно динамическая вязкость и градиент скорости между слоями во всем исследуемом интервале температур.

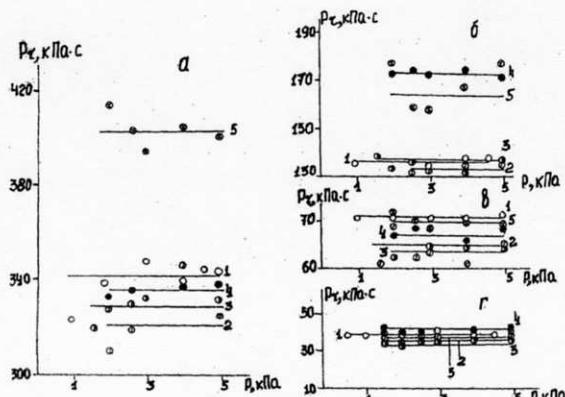


Рис. 5. Реологические кривые составов на базе эмульгина и масла И-20А. $C_{\text{присадки}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10: а) температура 20° С; б) температура 40° С; в) температура 60° С

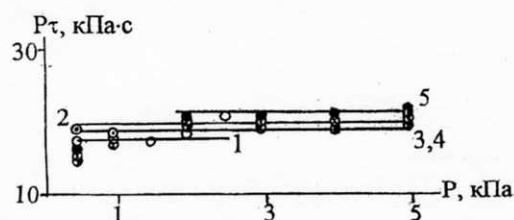


Рис. 6. Кривые течения композиций эмульгина в трансформаторном масле. $C_{\text{эмulsion}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10. Температура 80° С

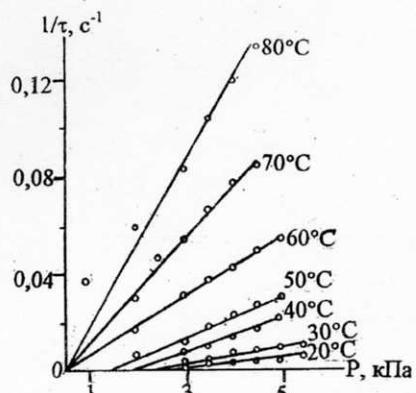


Рис. 7. Кривые течения 10 %-ного состава амина фракции C₁₇-C₂₀ в индустриальном масле И-20А

Таблица 1

Зависимость предела текучести по Бингаму Θ от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Θ, kPa		
	Присадка		
амины C ₁₇ -C ₂₀ , $C_{\text{ПАВ}}=10$ мас. %	эмulsion, $C_{\text{ПАВ}}=1-10$ мас. %	амины C ₁₀ -C ₁₄ , $C_{\text{ПАВ}}=1-10$ мас. %	
20	2,5	0	0
30	2,3	0	0
40	1,9	0	0
50	1,4	0	0
60	0	0	0

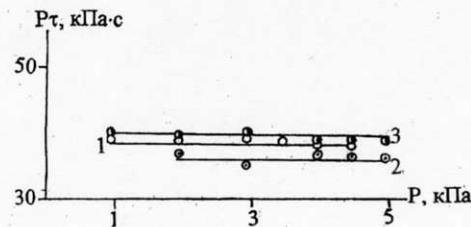


Рис. 8. Реологические кривые течения составов на основе аминов марки Б фракции C₁₇-C₂₀ в масле И-20А при температуре 80° С. $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5

Качественно подобная картина наблюдается и для композиций с трансформаторным маслом (рис. 6).

Введение в масло И-20А 10 мас. % аминов нормализованной фракции C₁₇-C₂₀ в интервале температур 20–50° С приводит к появлению предела текучести Θ , а поведение композиций подчиняется уравнению Бингама:

$$P - \Theta = \eta(dv/dx)$$

Величина Θ понижается с ростом температуры (таблица 1), и при достижении 60° С становится равной 0. В случае композиций на базе аминов фракции C₁₀-C₁₄ и эмульгина ($C_{\text{ПАВ}} = 1-10$ мас. %) в индустриальном масле И-20А $\Theta = 0$.

Из рис. 7 следует, что пластическая вязкость η' [5] равна (амины фракции C₁₇-C₂₀):

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50
$\eta', \text{kPa}\cdot\text{s}$	89,8	89,6	89,1	88,7

При $\eta' < 88,7$ кПа·с и $t = 60$ °С наблюдается ньютоновское течение состава ($320 \leq Re \leq 970$). Композиции с $C_{\text{C}_{17}-\text{C}_{20}} = 1, 3$ и 5 мас. % в масле И-20А мало отличаются по характеру течения от таковых на базе эмульгина в том же РО (рис. 8).

Составы аминов марки А фракции C₁₀-C₁₄ в трансформаторном масле обнаруживают переходную область течения при $C_{\text{присадки}} = 1, 3, 5$ мас. % ($t > 60$ °С) и, таким образом, перестают быть ньютоновскими жидкостями. Увеличение $C_{\text{ПАВ}}$ до 10 мас. % ведет к уменьшению температурного интервала существования ламинарного потока (20–40° С). При дальнейшем повышении температуры течение состава входит в переходную область. Если в качестве РО применяется индустриальное масло И-20А, то устойчивый ламинарный поток характерен для всех изученных концентраций аминов C₁₀-C₁₄ вплоть до достижения композицией температуры 50° С (рис. 9а). При $t > 50$ °С (рис. 9б) рассматриваемые составы становятся неньютоновскими жидкостями ($Re \approx 2500$).

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Наличие излома (t_u) на вязкостно-температурных кривых (рис. 1–4) показывает, что при достижении некоторой критической температуры происходят структурные изменения в рассматриваемых композициях, связанные, вероятно, с формированием мицелл Гартли [9]. Критическая температура мицеллообразо-

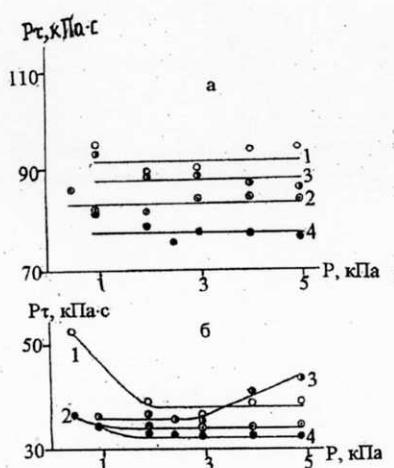


Рис. 9. Кривые течения составов аминов $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ в масле И-20А: а) температура 50°C . $C_{\text{амин}}$, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 5 – 10; б) температура 80°C . Концентрации присадки те же, что и в случае а)

Таблица 2

Зависимость величины $\tau_{\text{н}}$ от природы и концентрации присадки

$C_{\text{присадк}}, \text{мас. \%}$	$\tau_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$		
	эмulsion	амины фракции $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$	амины фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$
1	68	64	70
3	69	65	70
5	73	65	56
10	73	66	54

вания KTM_1 [10] тождественна $\tau_{\text{н}}$ ($C_i = \text{const}$), которая должна повышаться с ростом $C_{\text{присадк}}$. Опытным путем это подтверждается для составов на базе эмульгина и аминов фракции $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ в индустриальном масле И-20А. В случае использования как ПАВ аминов $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ наблюдается обратная зависимость (таблица 2).

Равенство $\tau_{\text{н}}$ в присутствии 5 и 10 мас. % эмульгина, 3 и 5 мас. % аминов $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ в масле И-20А, а также 1 и 3 мас. % аминов фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ в нем, видимо, связано с недостаточной точностью измерений.

Появление $\tau_{\text{н}}$ (рис. 1а, кривая 5) позволяет говорить о превращении в структуре состава: мицеллы Гартли, возможно, перестраиваются в пластинчатые агрегаты. Что касается составов аминов $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ в трансформаторном масле, то у них, судя по данным рис. 4, переход от сферических к пластинчатым мицеллам, начиная с $C_{\text{C}_{17}\text{-C}_{20}} = 5$ мас. %, видимо, не происходит.

Бингамовское течение состава на базе $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ ($C_{\text{ПАВ}}=10$ мас. %) в масле И-20А вплоть до $t = 50^\circ\text{C}$ (рис. 7) коррелирует с отсутствием $\tau_{\text{н}}$ на вязкостно-температурной кривой (рис. 1б, кривая 5). Дальнейшее повышение температуры композиции ведет к $\Theta = 0$ и фиксируется $\tau_{\text{н}} \approx 66^\circ\text{C}$ (рис. 1б), после которой течение состава становится ньютоновским (рис. 7, кривые при $t = 70$ и $t = 80^\circ\text{C}$). Замена амина нормализованной фракции $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ на эмульгин той же концентрации в И-20А ведет к появлению $\tau_{\text{н}}$ (рис. 1а, кривая 5). На реологической кривой (рис. 5) в температурном интервале $20\text{--}40^\circ\text{C}$ ($\tau_{\text{н}} = 33\text{--}34^\circ\text{C}$) и $60\text{--}70^\circ\text{C}$ ($\tau_{\text{н}} = 73^\circ\text{C}$)

получены прямые, параллельные оси P , что, возможно, говорит об изменениях в структуре состава, ведущих с ростом температуры, как уже отмечалось, к образованию пластинчатых агрегатов. Последним, в свою очередь, вероятно, легче переориентироваться в параллельно движущихся относительно друг друга несмешивающихся слоях ламинарно текущей композиции уже при малых напряжениях сдвига, что максимально приближает поведение композиции к поведению ньютоновской жидкости. Однако возможность подобного сопоставления данных, полученных в условиях постоянного и переменного напряжения сдвига, а также правильность предположения о том, что если течение композиции ламинарно, то будут фиксироваться изломы при соответствующих температурах и наоборот, если состав течет аномально, то перестройка в его структуре отсутствует, требуют дополнительных исследований и обстоятельный теоретического анализа.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение числа атомов углерода в цепи первичного (и вторичного) алифатического амина ведет к росту кинематической вязкости в условиях постоянного напряжения сдвига.

2. Величина KTM_1 , видимо, находится в непосредственной зависимости и от длины углеводородного радикала. Так, в случае $n(C) \leq 14$ $\tau_{\text{н}}$ с увеличением концентрации присадки не растет, а уменьшается.

3. Индустриальное И-20А и трансформаторное масло являются ньютоновскими жидкостями во всем изученном температурном интервале.

4. Для композиций аминов фракции $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ при концентрации 10 мас. % в индустриальном масле И-20А характерны свойства бингамовских жидкостей в интервале температур $20\text{--}50^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры ведет к появлению закономерностей, характерных для ньютоновских жидкостей. Увеличение содержания присадки до 10 мас. % преобразует состав на базе $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$ в масле И-20А в пластическую жидкость в результате образования структурной сетки, вероятно, пронизывающей весь объем дисперсионной среды (связано-дисперсная система).

5. Использование в качестве загустителя аминов фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ и трансформаторного масла как РО переводит ламинарно текущее вещество в область переменного течения уже при температуре 40°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д.// Техника в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 24–26.
2. Вигдорович В.И., Болдырев А.В., Шель Н.В.// Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 611–619.
3. Шель Н.В., Поздняков А.П., Крылова А.Г. и др. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1998. Т. 3. Вып. 4. С. 373–378.
4. Вигдорович В.И., Сафонова Н.В., Прохоренков В.Д. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 511–515.
5. Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Лабораторный практикум по коллоидной химии. Тамбов: Изд-во ТГУ, 1998. 36 с.
6. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алевского и К.Б. Яцминского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
7. Вигдорович В.И., Болдырев А.В., Цыганкова Л.Е. и др.// Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 611.
8. Шель Н.В., Чивилева Л.В., Вигдорович В.И. и др.// Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1998. Т. 3. Вып. 4. С. 379–382.
9. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.
10. Мицеллообразование, солюбилизация и микрозмульсия / Под ред. К. Миттел. М.: Мир, 1980. 597 с.

Поступила в редакцию 10 сентября 2001 г.