

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. Rheological 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 rheological properties of compositions on the foundation of industrial I-20A and transformer oils and amines of the fractions C_{10} - C_{14} , C_{17} - C_{20} and emulgin 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 барьерных 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 C_{10} - C_{15} (5–20 мас. %), первичные алифатические амины C_{16} - C_{20} (22–30 мас. %), вторичные алифатические амины C_{10} - C_{15} (12–26 мас. %), вторичные алифатические амины C_{16} - C_{20} (10–26 мас. %), парафиновые углеводороды C_{16} - C_{30} (до 100 мас. %);

– две нормализованные фракции аминов – C_{10} - C_{14} и C_{17} - C_{20} .

Амины дистиллированные C_{17} - C_{20} 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 C_{10} - C_{14} 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 °С 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 Уббелюде). Устройство установки и способ проведения эксперимента приведены в [5]. Точность термостатирования ± 1 °С.

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_t составов на основе эмульгина и аминов фракции C_{17} - C_{20} в индустриальном

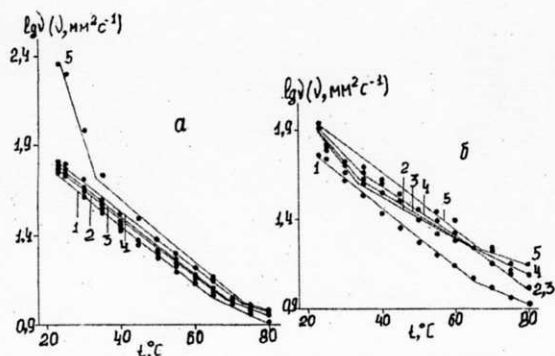


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости композиций на базе индустриального масла И-20А от концентрации присадки и температуры состава: а. $C_{эм}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; б. $C_{ам}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

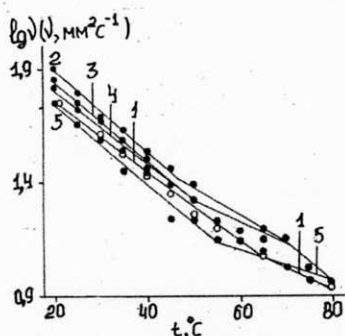


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости композиций аминов фракции C_{10-C14} в индустриальном масле И-20А от концентрации присадки и температуры состава. $C_{ПАВ}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

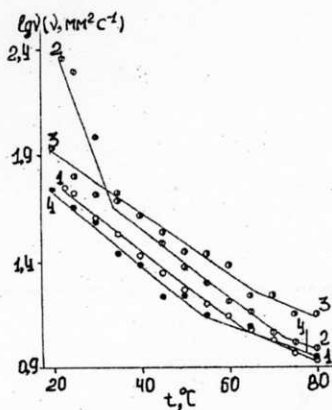


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости композиций на базе индустриального масла И-20А от природы ПАВ и температуры состава. Кривая 1 – масло И-20А. ПАВ: 2 – эмульгин; 3 – амины фракции C_{17-C20} ; 4 – амины C_{10-C14} . $C_{ПАВ} = const = 10$ мас. %

масле И-20А возрастает по мере понижения температуры композиции и повышения содержания присадки (рис. 1). При температуре более 70°С v_i мало отличается от таковой растворителя – основы (РО). Значительный загущающий эффект наблюдается при введении в масло 10 мас. % эмульгина в области температур 33–34°С (рис. 1а). В той же концентрации амины нормализованной фракции C_{17-C20} слабо влияют на величину v_i (рис. 1б).

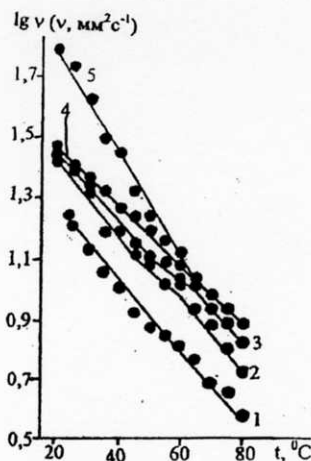


Рис. 4. Влияние концентрации дистиллированных первичных аминов C_{17-C20} и температуры на кинематическую вязкость композиций на базе трансформаторного масла. $C_{эм}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

Дальнейшее снижение величины R (композиции на базе алифатических аминов фракции C_{10-C14}) показало, что вообще возникает эффект «разбавителя», который ранее наблюдается в [7, 8]. Он характерен для всего интервала исследуемых концентраций (рис. 2): при $C_{ПАВ} = 1$ 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. % эмульгина в индустриальном масле И-20А ведет к появлению в области температур 33–34°С второй точки излома на зависимости $lg v_i - t$ (рис. 1а, кривая 5), которую обозначим $2t_n$ и которая достаточно надежно фиксируется.

Наличие $2t_n$ удается наблюдать при замене эмульгина в композиции на амины фракции C_{17-C20} (кривые 2–4 рис. 1б) и даже в присутствии смеси C_{10-C14} (кривые 2, 3 и 4, рис. 2).

Переход от индустриального масла к трансформаторному снижает величину температуры излома $1t_n$ (рис. 4) при использовании в качестве загустителя аминов нормализованной фракции C_{17-C20} . $2t_n$ таких составов экспериментально фиксируется только при малых концентрациях присадки.

Оценка критерия Рейнольдса $Re = \frac{\omega d}{\nu}$, где ω –

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 эмульгина в И-20А. Согласно экспериментам, в условиях переменного напряжения сдвига P , подобные составы с $C_{ПАВ}$ 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.

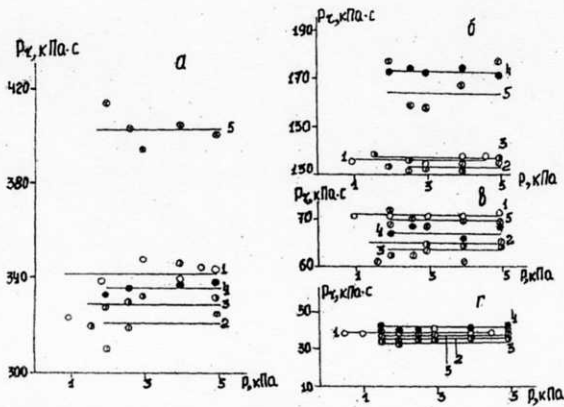


Рис. 5. Реологические кривые составов на базе эмульгина и масла И-20А. С_{присадка} мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10: а) температура 20° С; б) температура 40° С; в) температура 60° С; г) температура 80° С

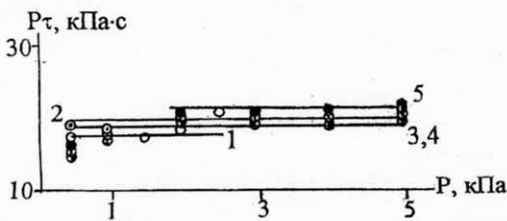


Рис. 6. Кривые течения композиций эмульгина в трансформаторном масле. С_{эмульгина} мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10. Температура 80° С

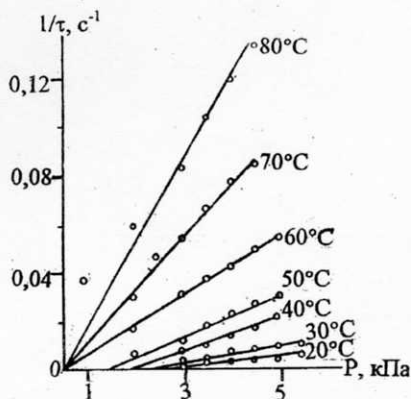


Рис. 7. Кривые течения 10 %-ного состава амина фракции С_{17-С20} в индустриальном масле И-20А

Таблица 1

Зависимость предела текучести по Бингаму Θ от температуры

t, °C	Θ , кПа		
	Присадка		
	амины С _{17-С20} , С _{ПЛАВ} =10 мас. %	ЭМУЛЬГИН, С _{ПЛАВ} =1-10 мас. %	амины С _{10-С14} , С _{ПЛАВ} =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

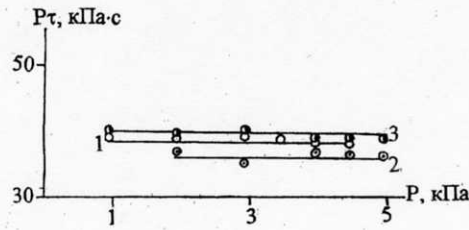


Рис. 8. Реологические кривые течения составов на основе аминов марки Б фракции С_{17-С20} в масле И-20А при температуре 80° С. С_{ПЛАВ} мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5

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

Введение в масло И-20А 10 мас. % аминов нормализованной фракции С_{17-С20} 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 С_{10-С14} и эмульгина (С_{ПЛАВ} = 1–10 мас. %) в индустриальном масле И-20А $\Theta = 0$.

Из рис. 7 следует, что пластическая вязкость η' [5] равна (амины фракции С_{17-С20}):

t, °C	20	30	40	50
η' , кПа·с	89,8	89,6	89,1	88,7

При $\eta' < 88,7$ кПа·с и t = 60° С наблюдается ньютоновское течение состава (320 ≤ Re ≤ 970). Композиции с С_{17-С20} = 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 С_{10-С14} в трансформаторном масле обнаруживают переходную область течения при С_{присадка} = 1, 3, 5 мас. % (t > 60° С) и, таким образом, перестают быть ньютоновскими жидкостями. Увеличение С_{ПЛАВ} 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 С_{10-С14} вплоть до достижения композицией температуры 50° С (рис. 9а). При t > 50° С (рис. 9б) рассматриваемые составы становятся неньютоновскими жидкостями (Re ≈ 2500).

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Наличие излома (t_H) 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-

