

Особливості надмолекулярної структури надлужного компонента комплексних сульфонатних мастил

О.О. Македонський^а, Є.В. Кобилянський^б, Ю.Л. Іщук^б, Т.П. Танцюра^в

^аВАТ "АЗМОЛ",

Україна, 71114 Бердянськ, вул. Шаумяна, 2; тел.: (06153) 3-61-96

^бУкраїнський НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",

Україна, 03680 Київ-142, просп. Академіка Палладіна, 46; факс: (044) 444-02-84;

^вКиївський національний університет імені Тараса Шевченка,

Україна, 02127 Київ, просп. Академіка Глушкова, 6, тел.: (044) 266-44-37

Досліджено зовнішню форму і просторову будову надлужних компонентів, одержаних із послідовного ряду надлужних сульфонатних систем, методами скануючої електронної мікроскопії, комбінаційного розсіювання світла, рентгенівського структурного аналізу та малокутової рентгенівської дифрактометрії. Встановлено, що структура досліджених об'єктів характеризується широкою полідисперсністю структурних утворень, починаючи з розмірів порядку 10 нм для кальцитних ядер і кінчаючи тисячами нанометрів для агломератів, а також різноманітністю форм частинок надлужного сульфонату. КР-спектри надлужних компонентів мають індивідуальний характер. Методами рентгенівського структурного аналізу та малокутової рентгенівської дифрактометрії показано, що ядра міцел надлужного сульфонату мають поліморфну модифікацію кальциту, а їх розміри коливаються в межах 10 нм.

Мастила відрізняють залежно від типу загусника на чотири основні групи [1], хоча останнім часом з'явилися мастила, одержані загущенням олив надлужними загусниками, які можна вважати новим типом загусника для мастил. Елементарними частинками таких мастил є міцели надлужного сульфонату кальцію, отримані модифікацією колоїдних частинок карбонату кальцію молекулами сульфонату кальцію [2, 3].

Застосування простих мастил, одержаних шляхом загущення оливи надлужним сульфонатом кальцію, обмежене внаслідок їх невисоких експлуатаційних властивостей, тому особливий інтерес привертають комплексні надлужні сульфонатні мастила, які поряд з надлужним сульфонатом кальцію містять тетраборат і 12-гідроксистеарат кальцію [4]. Чи не найважливішою причиною такого підвищеного інтересу до комплексних мастил є той факт, що за своїми характеристиками вони знаходяться в одному ряду, а за окремими показниками переважають такі багаточільові мастила, як комплексні літійові, алюмінійові та полісечовинні [4].

Процес отримання комплексних надлужних сульфонатних мастил можна розділити на дві стадії. На першій шляхом карбонатації гідроксиду кальцію в присутності сульфонату кальцію, розчинника і промотора (метанолу) одержують гель карбонату кальцію, стабілізований у вуглеводневому середовищі адсорбованим на ньому сульфонатом кальцію. На другій стадії одержують комплексне мастило, додаючи до надлужного сульфонату кальцію тетраборну кислоту, 12-гідроксистеаринову кислоту чи її кальційове мило, во-

ду і додаткову кількість оливи [4].

Більшість властивостей мастил, таких, як пластичних систем, і в першу чергу реологічні властивості, визначаються особливостями їх структури. Під час вивчення структури мастил розрізняють декілька елементів. Найчастіше прийнято виділяти три складові структури [5]: внутрішня структура кристалітів загусника; зовнішня форма і просторова будова геля; загальна структура геля.

Оскільки дослідження загальної структури геля, яке хоч і дає найповнішу картину пояснення властивостей мастил реалізувати дуже важко, за допомогою різних фізико-хімічних методів вивчають або внутрішню структуру кристалітів загусника, або їх зовнішню форму і просторову будову геля. З метою вивчення зовнішньої форми і просторової будови геля в даній роботі було одержано зразки мастил на базі надлужного сульфонату кальцію, з яких шляхом осадження полярним розчинником, наприклад ацетоном, із бензолного або толуольного розчинів отримано їх надлужні компоненти [6]: ДЛ-1 – простий тиксотропний надлужний сульфонат кальцію (ТНСК); ДЛ-2 – система ТНСК і тетраборату кальцію; ДЛ-3 – система ТНСК і 12-гідроксистеарату кальцію; ДЛ-4 – комплексне мастило, що містить тиксотропний надлужний сульфонат кальцію, тетраборат кальцію і 12-гідроксистеарат кальцію; ДЛ-5 – комплексне мастило, аналогічне зразку ДЛ-4, яке характеризується заниженою в порівнянні з оптимальною концентрацією загусника; ДЛ-6 – комплексне мастило, аналогічне зразку ДЛ-4, яке характеризується

підвищеною в порівнянні з оптимальною концентрацією загусника.

І хоча в процесі одержання надлужних компонентів відбувається руйнування структурних каркасів мастил, вони використовуються для дослідження внутрішньої структури мастил, оскільки в процесі їх виділення структурні зміни не відбуваються.

ІЧ-спектроскопічні дослідження внутрішньої структури кристалітів надлужного сульфонату кальцію показали, що частинки CaCO_3 в мастилах мають поліморфну модифікацію кальциту [7], а методами потенціометричного титрування та просвічуючої електронної мікроскопії [7, 8] було встановлено, що кальцитна модифікація частинок CaCO_3 , яка утворюється під час проведення карбонатації в певному режимі і в присутності промоторів (ДЛ-1), не змінюється під впливом введення таких компонентів, як тетраборат і 12-гідроксистеарат кальцію. Погана хемосорбція сульфонату на поверхні кальцитних ядер спричинює невисокий ступінь ліофілізації останніх, а це, в свою чергу, призводить до їх агрегації в ланцюжки і утворення пластичної системи.

Однак в процесі модифікації тиксотропного надлужного сульфонату кальцію тетраборатом кальцію останній проникає до складу ядер міцели, збільшуючи їх розміри, в результаті чого структура гелю розупорядковується і система втрачає тиксотропність. Молекули 12-гідроксистеарату кальцію входять до оболонки міцели, внаслідок чого розміри ядер зменшуються, агрегативна стабільність системи збільшується. Якщо проводити модифікацію ТНСК тетраборатом і 12-гідроксистеаратом кальцію одночасно, їх впливи взаємно нейтралізуються; міцели ТНСК у простому і в комплексному мастилах однакові.

Одержані нами зразки сульфонатних мастил досліджували методом скануючої електронної мікроскопії [9], комбінаційного розсіяння світла [10,11], рентгенівського структурного аналізу [12] та малокутової рентгенівської дифрактометрії [13, 14].

Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ)

Дослідження проводили на мікроскопі "Philips". Для зняття статичного заряду в процесі сканування електронного променя по поверхні досліджуваного об'єкту на зразок напиляли тонкий шар золота.

Результати, одержані методом СЕМ, підтверджують отримані раніше за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Наведені на рис. 1 мікрофотографії свідчать, що всі досліджені зразки мають зернисту структуру, причому частинки відрізняються одна від одної як за формою, так і за розмірами. Крім того, чітко видно, що складовими елементами більших частинок є дрібніші глобулярні частинки.

Таким чином, за допомогою методу СЕМ підтверджено, що оптичний рівень надмолекулярної організації структури надлужних компонентів сульфонатних

мастил характеризується великою полідисперсністю частинок та їх складною внутрішньою будовою. Немає сумніву, що видимі під мікроскопом частинки є агрегатами дрібніших частинок.

Метод комбінаційного розсіяння світла (КРС)

Якщо в основі одержання ІЧ-спектрів лежить пряме поглинання світла речовиною, то в основі КР-спектроскопії – розсіяння світла під час його проходження через шар речовини. В процесі комбінаційного розсіяння змінюються напрямок світла і його частота.

Під час пропускання через речовину монохроматичного випромінювання відбувається поглинання квантів ν_0 , що мають відносно велику енергію. Частина енергії цього кванта може бути витрачена на перехід молекули з основного коливального стану у збуджений. У такому разі при випромінюванні молекули в процесі розсіяння виникає квант з меншими енергією і частотою ν_1 , причому різниця $\nu_0 - \nu_1 = \Delta\nu$ (cm^{-1}) не залежить від енергії збуджуючого коливання, а визначається лише зміною коливальних рівнів молекули. Ці коливання менших частот можуть бути зареєстровані у напрямку, перпендикулярному до шляху збуджуючого променя.

За числовими значеннями ν (ІЧ) = $\Delta\nu$ (КР), оскільки вони визначаються енергією одних і тих же коливальних переходів, однак інтенсивність коливань різна. У найпростіших випадках в ІЧ-спектрах проявляються коливання, неактивні в КР-спектрах, і відповідно навпаки. Тобто ІЧ- та КР-спектри доповнюють один одного. В нашій роботі використовували аргоновий лазер ЛП-505 з довжиною хвилі $\lambda = 514,5$ нм і спектрометр ДФС-24.

Зразок опромінювали монохроматичним лазерним променем і реєстрували світло, розсіяне зразком у напрямку, перпендикулярному такому падаючого світла. Одержані нами КР-спектри зразків надлужних компонентів сульфонатних мастил представлено на рис. 2. Очевидно, що ми бачимо огинаючі криві, які є результатом накладення великої кількості дуже широких ліній. Відсутність вузьких і наявність широких ліній КР вказує на відсутність вільних молекулярних ланцюжків у сульфонатних оболонках, що покривають частинки CaCO_3 , в результаті їх упаковки в надмолекулярні утворення. Складність структурної ієрархії елементів надмолекулярних утворень, що відрізняються одне від одного як розмірами, так і щільністю упаковки молекулярних ланцюжків, і обумовлюють значне розширення ліній КР. Таким чином, метод КР-спектроскопії вказує на те, що надмолекулярна структура надлужного сульфонату характеризується великою полідисперсністю і різноманітністю форм.

На сьогоднішньому етапі КР-спектри не дозволяють робити більш конкретні висновки про внутрішню чи зовнішню будову надлужного сульфонату кальцію, але необхідно зазначити, що КР-спектри мають індивідуальні

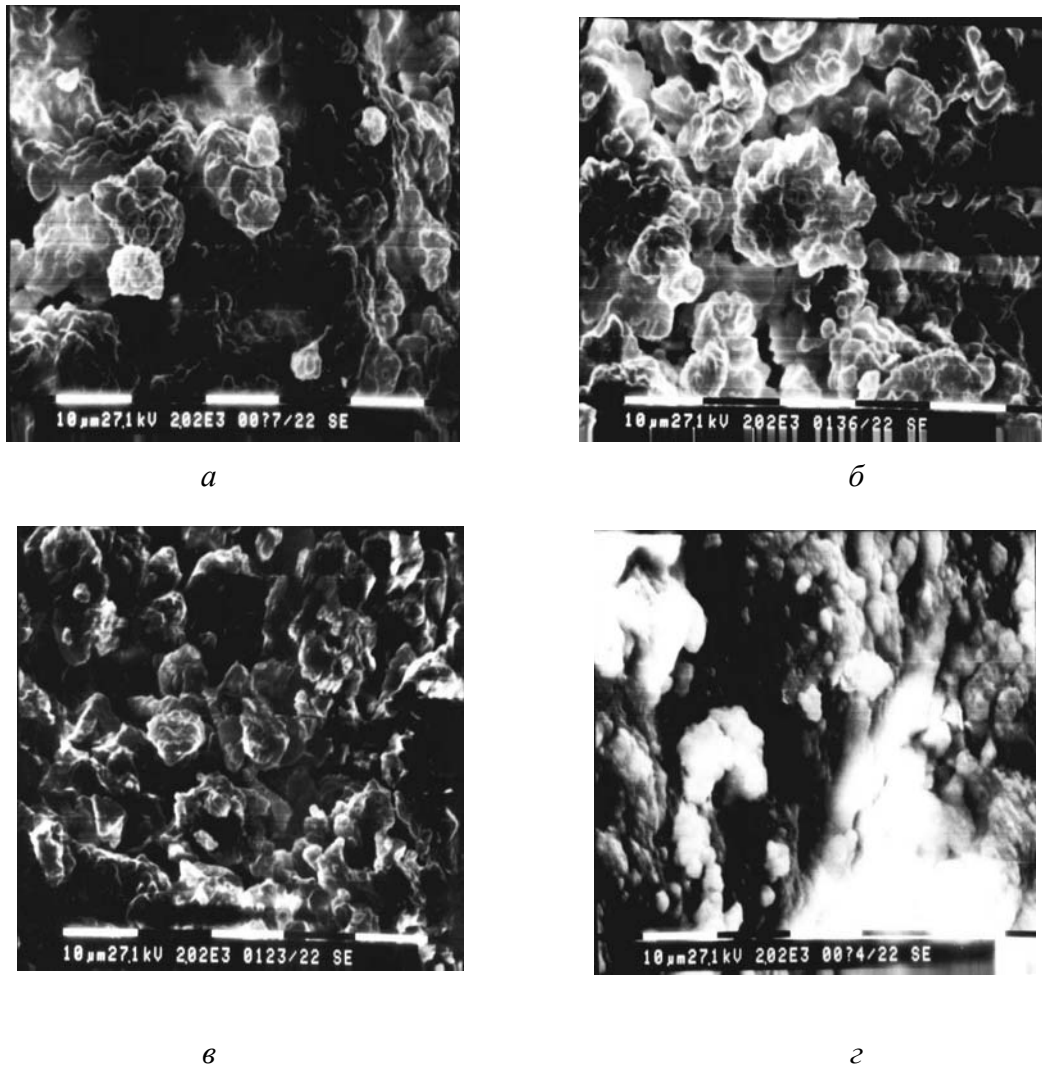


Рис. 1. Мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії. Елементи структури надлужних компонентів сульфонатних систем (x 2020) зразків: *а* – ДЛ-1, *б* – ДЛ-2, *в* – ДЛ-3, *г* – ДЛ-4

льний вигляд для кожного зразка, що дозволить використовувати метод КР-спектроскопії для ідентифікації досліджуваних зразків мастил.

Рентгенівський структурний аналіз (РСА)

В основі цього методу лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами досліджуваної речовини, внаслідок чого виникає дифракція рентгенівських променів. Її природа обумовлена просторовою когерентністю між вторинними хвилями, що виникають під час розсіяння первинного випромінювання на електронах різних атомів.

Рентгенограми полікристалів (дебаєграми) – це набори з декількох концентричних кілець, кожне з яких складається з відбитків від певної системи площин порізного орієнтованих кристалітів.

Дебаєграми різних речовин мають індивідуальний характер, що дозволяє ідентифікувати сполуки.

Зразок ДЛ-4 рентгенографічно досліджували з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 у мідному випромінюванні, фільтрованому нікеле-

вим фільтром.

На рентгенограмах спостерігали рефлекси, характерні як для кальциту, так і для фатериту і арагоніту. Оскільки кожна із структурних модифікацій CaCO_3 характеризується набором тільки їй притаманним відбиткам, була проведена ідентифікація одержаного спектра РСА (рис. 3). Виявилось, що найсильніші лінії на рентгенограмі зразка ДЛ-4 відповідають рефлексам, характерним для кальциту ($d = 0,303; 0,228; 0,209; 0,191; 0,187$ нм). Інші рефлекси значно слабші за інтенсивністю. Звідси можна зробити висновок, що для CaCO_3 , який входить до складу ДЛ-4, характерна переважно поліморфна модифікація кальциту.

Метод малокутової рентгенівської дифрактометрії (МРД). В його основі лежить дослідження інтенсивності рентгенівського розсіяння в діапазоні так званих малих кутів ($0,5^\circ - 8^\circ$), що виникає в разі наявності у

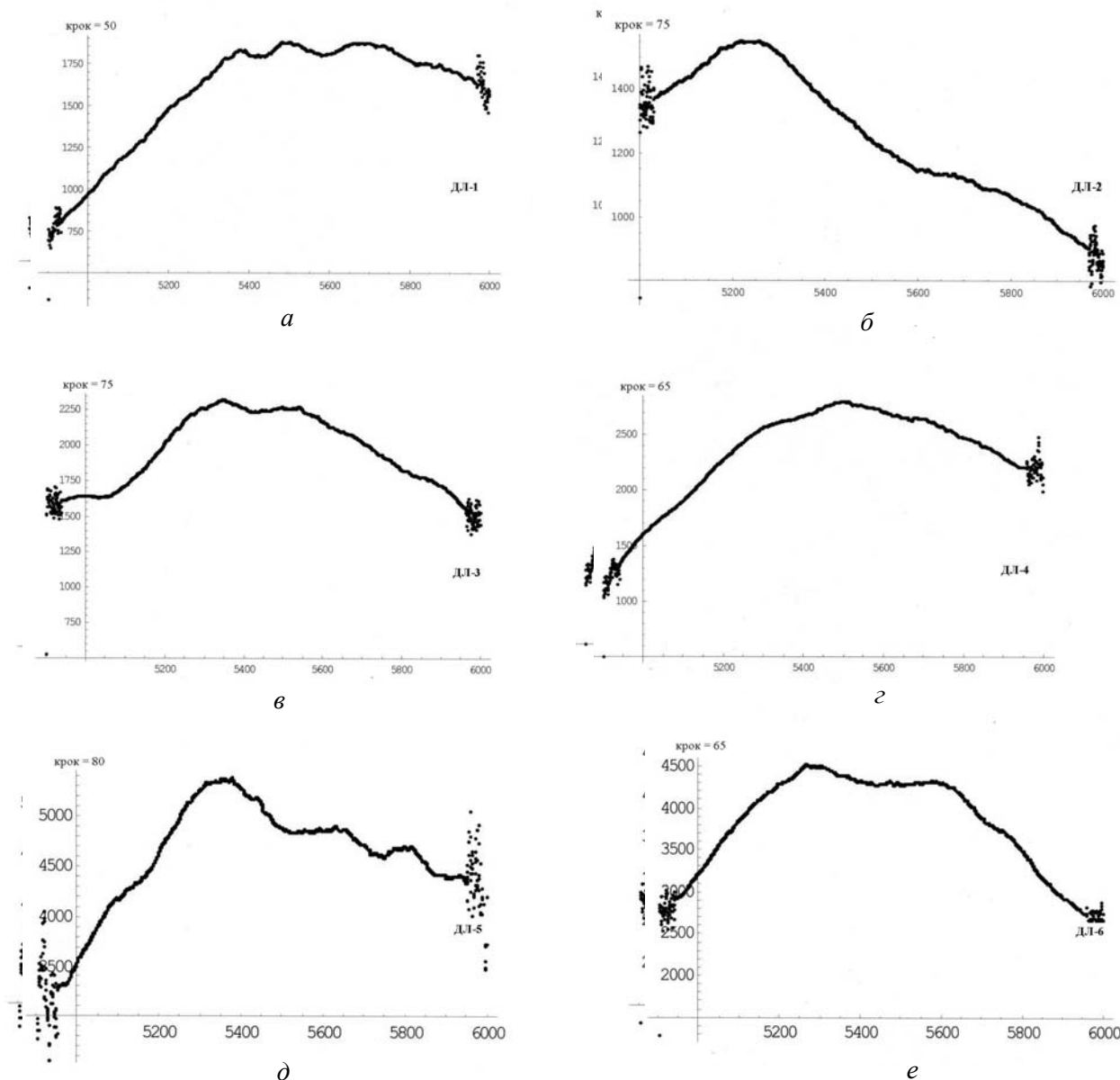


Рис. 2. КР-спектри надлужних компонентів сульфонатних систем зразків: а – ДЛ-1, б – ДЛ-2, в – ДЛ-3, г – ДЛ-4, д – ДЛ-5, е – ДЛ-6

зразку областей різної електронної густини, розміри яких перевищують довжину робочого випромінювання.

Малокутове розсіяння істотно залежить від впорядкованості досліджуваного об'єкту і може носити як дискретний, так і дифузний характер. У першому випадку на індиатрисі розсіяння спостерігався один чи декілька максимумів, кутове розміщення яких дозволяє визначити розміри і форму розсіюючих центрів, їх упаковку тощо. У разі дифузного розсіяння індиатриса являє собою криву, що плавно понижається в міру збільшення кута розсіяння.

Криві розсіяння рентгенівських променів надлужними компонентами сульфонатних мастил в області кутів $2' - 6^\circ$ одержували за допомогою автоматичного малокутового дифрактометра ДРАМ-2.0 з використан-

ням мідного випромінювання, фільтрованого нікелевим фільтром.

Встановлено, що розсіяння рентгенівських променів надлужними компонентами сульфонатних мастил в області малих кутів носить дифузний характер, що в даному випадку засвідчує значну розупорядкованість досліджуваної системи і велику полідисперсність. На рис. 4 показано криві кутової залежності інтенсивності $I(Q)$ рентгенівського розсіяння для зразків ДЛ-4, ДЛ-5 і ДЛ-6 після зняття фонового розсіяння, згладжування і врахування колімаційних викривлень.

Для обробки експериментальних даних використовували метод дотичних Гіньє [15]. З цією метою буду-

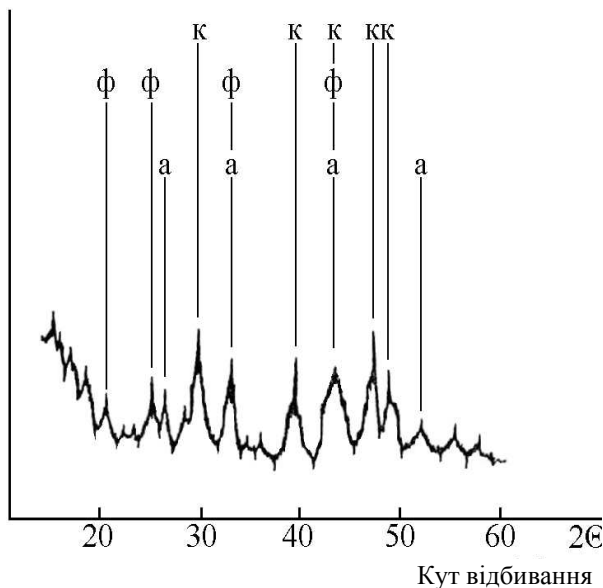


Рис. 3. Рентгенограма надлужного компонента зразка ДЛ-4.

ється графік залежності $\ln I(Q) = f(\varphi^2)$. Лише у разі монодисперсної системи розсіюючих частинок на графіку одержується пряма, тангенс нахилу якої до осі абсцис однозначно визначає радіус розсіюючої частинки.

Якщо розсіюючі частинки складаються з декількох фракцій, то частинки кожної фракції дають свої розсіювання і свою пряму на графіку $\ln I(Q) = f(\varphi^2)$. Накладаючись одна на одну, вони утворюють криву, яка своєю випуклістю повернена до початку координат. Очевидно, що лише при найбільших кутах можна чекати прямолінійності кривої в результаті розсіювання найменшими частинками. Тому для такої системи частинок найзручнішим методом інтерпретації є метод послідовних дотичних, який полягає в наступному. Прямолінійний участок кривої графіка $\ln I(Q) = f(\varphi^2)$ при великих кутах розсіювання продовжується до пересічення з віссю ординат. З нахилу цього участка знаходимо радіус інерції для найменших частинок, що є у зразку. Потім проводимо віднімання інтенсивності розсіювання $I_1(Q)$ частинками найменшого розміру із загальної інтенсивності розсіювання $I(Q)$ і одержуємо криву розсіювання всіма частинками, крім найменших. До різничної кривої $I(Q) - I_1(Q)$ застосовується такий самий метод виділення розмірів найменших частинок. Цей прийом застосовують стільки разів, скільки необхідно, щоб різнична крива виявилася прямою лінією. Тоді її нахил визначає радіус інерції найбільших частинок.

Послідовне застосування методу дотичних до одержаних кривих розсіювання $I(Q)$ дозволило виявити п'ять значень радіусів інерції (R_i) і відносних об'ємів ($(NV)_i$), що також свідчить про полідисперсність надмолекулярної структури досліджуваних зразків (таблиця).

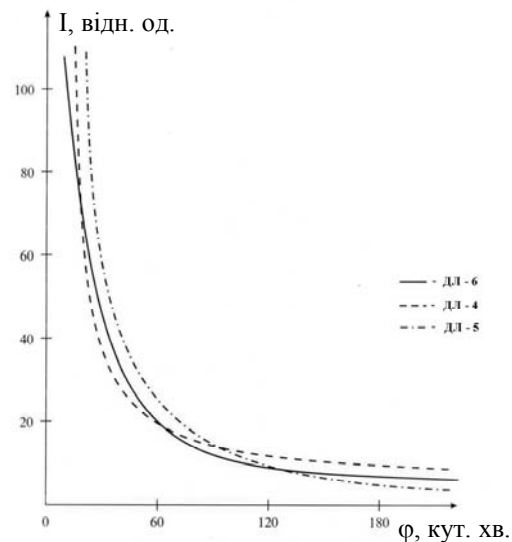


Рис. 4. Криві малокутового рентгенівського розсіювання (I , відн.од.) надлужними компонентами зразків: 1 – ДЛ-6; 2 – ДЛ-4; 3 – ДЛ-5

Параметри мікрогетерогенності надмолекулярної структури досліджуваних зразків

Зразок	Радіуси інерції частинок, нм					Відносний об'єм частинок ($\times 10^{-3}$)				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	$(NV)_1$	$(NV)_2$	$(NV)_3$	$(NV)_4$	$(NV)_5$
ДЛ-4	0,68	1,42	5,30	14,7	28,1	0,91	0,62	1,56	0,54	0,87
ДЛ-6	0,70	1,38	4,20	12,6	18,7	0,87	0,71	0,98	0,61	0,66
ДЛ-5	0,71	1,20	4,10	12,8	16,9	0,85	0,77	0,93	0,71	0,68

Можна допустити, що два значення радіусів інерції R_1 і R_2 відносяться до мікропор, а три – R_3 , R_4 і R_5 – до розсіюючих частинок. Для обґрунтування цього допущення висловимо такі міркування. Відсутність дискретного малокутового рефлексу у досліджуваних об'єктів, що складаються з частинок CaCO_3 , покритих органічною оболонкою, тобто таких, що мають регулярне чергування більш щільних і менш щільних областей розмірами в десятки – сотні ангстрем, а, отже, повинні давати дискретний рентгенівський рефлекс у малокутовій області, очевидно, обумовлено великою за розмірами дисперсією частинок CaCO_3 . Скоріше за все, вони є агломератами дрібніших частинок, при об'єднанні яких за рахунок їх вихідної форми утворюються мікропори. Значення радіуса інерції R_3 співпадає з розміром області когерентного розсіювання рентгенівських променів в широким кутах частинками CaCO_3 . Очевидно, це є середньостатистичний розмір карбонатних ядер, з яких побудовано агломерати. Значення радіусів інерції R_4 і R_5 відповідають середньостатистичним розмірам агломератів частинок, різноманітність форм і розмірів яких призводить до неупорядоченого розподілення розсіюючих центрів, в результаті чого розсіювання рентгенівських променів у малокутовій об-

ласті одержує дифузний характер.

Таким чином, метод МРД вказує на велику полідисперсність надмолекулярних структурних утворень, їх збірну побудову (агломерати), яка призводить до утворення мікропор. Необхідно зазначити, агломерати утворюються уже при виникненні частинок CaCO_3 .

Комплексне дослідження трьома незалежними експериментальними методами, чутливими до структурних неоднорідностей різних рівнів надмолекулярної ієрархії, свідчить, що структура досліджуваних об'єктів характеризується широкою полідисперсністю структурних утворень, починаючи з розмірів порядку 10 нм для кальцитних ядер і закінчуючи тисячами нанометрів для агломератів, а також великою різноманітністю форм частинок надлужного сульфонату.

Література

1. Ищук Ю.Л., *Состав, структура и свойства пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1996.
2. McMillen R.L., Pat. 3372115 USA, Опубл. 05.03.68.
3. Eliades T.I., Pat. 4597880 USA, Опубл. 01.07.86.
4. Muir R.J., *NLGI Spokesman*, 1988, **52** (4), 140.
5. Хоттен В.У., *Консистентные смазки*, Под ред. Дж. МакКета, Том 9–10, Москва, Химия, 1970, 131.
6. Кравчук Г.Г., Главати О.Л., Главати Е.В. и др.,

Нефтепереработка и нефтехимия, 1982, Вып.12, 8.

7. Кобылянский Е.В., Македонский О.О., Кравчук Г.Г., Ищук Ю.Л., ХТТМ.

8. Македонський О.О., Родіонова Т.В., Кобилянський Є.В., *Нафта і газ України – 2000*, Доп. на конф. УНГА, Івано-Франківськ, 2000.

9. *Практическая растровая электронная микроскопия*, Под ред. Дж.Гоулдстейна, Х.Яковица, Пер. с англ. под ред. В.И.Петрова, Москва, Мир, 1978, 656.

10. В.А.Мионов, С.А.Янковский, *Спектроскопия в органической химии*, Москва, Химия, 1985.

11. J.Behringer. *Raman Spectroscopy – Theory and Practice*, Ed.H.A.Szymansky, Plen Press, 1967.

12. Г.С.Жданов, *Основы рентгеновского структурного анализа*, Москва, 1940.

13. В.И.Михеїв, *Рентгенометрический определитель минералов*, Москва, Госгеолтехиздат, 1957.

14. Бекренев А.Н., *Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Расчет рентгенограмм*, Куйбышев, КПТИ, 1981.

15. A.Guiniez, G.Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, London; New-York; Paris, Gordon and Breach, 1955.

Надійшла до редакції 21 травня 1998 р.

Особенности надмолекулярной структуры сверхщелочного компонента комплексных сульфонатных смазок

О.А. Македонский^а, Е.В. Кобылянский^б, Ю.Л. Ищук^б, Т.П. Танцора^б

^аОАО “АЗМОЛ”,

Украина, 71114, Бердянск, ул. Шаумяна, 2; тел.: (06153) 3-61-96;

^бУкраинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,

Украина, 03680, Киев, просп. Академика Палладина, 46; тел.: (044) 444-02-84;

^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,

Украина, 02127, Киев, просп. Академика Глушкова, 6; тел.: (044) 266-44-37

Исследованы внешняя форма и пространственное строение сверхщелочных компонентов, полученных из последовательного ряда сверхщелочных сульфонатных смазок, методами сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света, рентгеновского структурного анализа и малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что структура исследуемых объектов характеризуется широкой полидисперсностью структурных образований, начиная с размеров порядка 10 нм для кальцитных ядер и заканчивая тысячами нанометров для агломератов, а также большим разнообразием форм частичек сверхщелочного сульфоната. КР-спектры сверхщелочных компонентов имеют индивидуальный характер. Методами рентгеновского структурного анализа и малоугловой рентгеновской дифрактометрии показано, что ядра мицелл сверхщелочного сульфоната имеют полиморфную модификацию кальцита, а их размеры колеблются в пределах 10 нм.

Peculiarities of Super-Molecular Structure of Overbased Component for Complex Sulphonate Lubricating Greases

O. Makedonsky^a, E. Kobylyansky^b, Yu. Ischuk^b, T. Tantsyura^c

*^aJSC "AZMOL",
71114, 2,Shaumyana Str., Berdyansk, Ukraine, Tel: (06153) 3-61-96;
Ukrainian Scientific and Research Institute for Refining Industry
"MASMA",
<sup>03680, 46, Acad. Palladin avn., Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 444-02-84;
Kyiv National University of Taras Shevchenko,
^{02127, 6, Acad.Glushkov avn., Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 266-44-37}</sup>*

The study of external shape and special structure of the overbased components obtained from successive series of overbased sulphonate lubricating greases with the help of scanning electron microscopy, Raman spectrum, X-ray structure analysis and small angle X-ray diffractometry has been carried out. All analytical methods give evidence that structure of the studied objects is characterised by a broad polydispersion of structural formations beginning with 10 nanometers for Calcium nuclei and to thousands nanometers for agglomerates as well as by the large variety of particles' shapes of overbased sulphonate. Raman spectra of the overbased components have an individual character. X-ray structure analysis and small angle X-ray diffractometry show that nuclei of the overbased sulphonate's micellae have polymorphic modification of calcite, and their sizes vary in the range of 10 nanometers.