

УДК 665.753.2:543.544.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГУЩАЮЩЕЙ ПРИСАДКИ «МАКСОЙЛ В3-011» В ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЛАХ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ВЭЖХ

Красная Л.В., Чернышева А.В., Гаврилов П.А., Зуева В.Д., Балак Г.М.,
Кузнецова О.Ю., Приваленко А.Н.

ФАУ «25 ГосНИИхиммотологии Минобороны России», Москва, e-mail: 25gosniihim@mil.ru

Разработаны новые методы для определения концентрации загущающей присадки «Максойл В3-011» (действующее вещество – полиалкилметакрилат, далее присадки) в гидравлических маслах с использованием ИК-спектроскопии (диапазон определяемой концентрации от 10,0 до 15,0% мас.) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (диапазон определяемой концентрации от 5,0 до 20,0% мас.). Для определения методом ИК-спектроскопии, регистрируют ИК-спектр пробы гидравлического масла, содержащего присадку, в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ и измеряют площадь пика в диапазоне волновых чисел 1732–1652 см⁻¹, массовую долю (%) определяют по калибровочной зависимости. Для определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии используют две последовательно соединенные колонки MesoPore (Agilent Technologies США, Length/I/D 300 x 7,5 mm), элюент – тетрагидрофуран, определяют площадь пика на 7,187 минуте. Показано, что параллельное использование методов ИК-спектроскопии и ВЭЖХ позволяет не только проводить более достоверное определение концентрации присадки, но и устанавливать идентичность действующего вещества (ИК-спектроскопия) а также молекулярно-массовое распределение полиалкилметакрилата (ВЭЖХ).

Ключевые слова: гидравлические масла, загущающая присадка «максойл В3-011», полиалкилметакрилат, ИК-спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография, гель-проникающая хроматография

DETERMINATION OF THICKENING ADDITIVE «MAXOIL V3-011» IN HYDRAULIC OILS BY IR SPECTROSCOPY AND HPLC METHODS

Krasnaya L.V., Chernysheva A.V., Gavrillov P.A., Zueva V.D., Balak G.M.,
Kuznetsova O.Yu., Privalenko A.N.

FAI «25 State Research Institute of Chemmotology of the Ministry of Defense of Russia», Moscow,
e-mail: 25gosniihim@mil.ru

The new methods of the determination of the thickening additive Maxoil V3-011 (active substance – polyalkyl methacrylate, further in the text – additive) concentration in hydraulic oils using IR spectroscopy (in concentration range from 9.0 to 15.0% by weight) and high-performance liquid chromatography (HPLC) as gel permeation chromatography (in concentration range from 1.0 to 20.0% by weight) have been developed. For the determination by IR spectroscopy IR spectrum of a hydraulic oil containing the additive has been recorded in the range from 400 to 4000 cm⁻¹, and the intensity of the absorption band with maximum at 1731 cm⁻¹ has been measured. The additive concentration has been determined from the calibration dependency. For the determination by HPLC the two columns MesoPore (Agilent Technologies США, Length/I/D 300 x 7,5mm) connected in series have been used, eluent – tetrahydrofuran, the area of chromatographic peak with maximum at 7.187 min has been determined. Simultaneous use of IR- and HPLC-methods allows identification of the hydraulic oil composition including the additive detection, its concentration and molecular mass determination, to be performed. The compliance of the composition of the hydraulic oil being studied, including that for the additive, with the ones indicated in technical documentation may be confirmed.

Keywords: hydraulic oils, thickening additive «Maxoil V3-011», polyalkylmethacrylate, infrared spectroscopy, high performance liquid chromatography, gel permeation chromatography

В современной авиационной технике наряду с топливами и смазками находят широкое применение гидравлические масла. Одновременно с ростом потребности в гидравлических маслах повышаются требования к их качеству, наиболее важными из которых являются температурные и вязкостные характеристики. Если температурные характеристики масел обусловлены природой базового масла, вязкостные свойства корректируются добавлением загущающих присадок [1]. В составе товарных гидравлических масел в качестве загущающих присадок используют полиалкилмета-

крилаты (ПАМА), растворенные в нефтяных базовых маслах.

Существующий порядок оценки соответствия продукции (топлив, масел, смазок, специальных жидкостей, консервационных материалов и присадок) требованиям нормативной документации предусматривает проведение комплекса мероприятий по идентификации для установления тождественности продукции ее наименованию и другим характерным признакам [2]. Составной частью таких мероприятий является контроль над неизменностью компонентного состава продукции в течение всего

периода ее производства и хранения. Применительно к гидравлическим маслам одним из способов такого контроля является проведение определения наличия и концентрации в нём присадок.

Целью данной работы являлась разработка методов идентификации (компонентного соответствия), а также количественного определения присадки «Максойл В3-011» в составе гидравлического масла.

Материалы и методы исследования

Метод ИК-спектроскопии

Исследование проводили на ИК-Фурье-спектрометре «Nicolet-670» (фирмы «Thermo Electron Corporation», США) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹, разрешающей способностью 1 см⁻¹. Сканирование ИК-спектров проб осуществляли с использованием абсорбционной кюветы с толщиной поглощающего слоя 0,1 мм с окнами из бромида калия (KBr). Обработку данных проводили в программном обеспечении «TQ Analyst».

Метод ВЭЖХ – ГПХ

Хроматографирование проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Flexar» (PerkinElmer, США), способном прокачивать подвижную фазу через колонку со скоростью 0,5–1,5 мл·мин⁻¹ и обеспечивающем (в указанных условиях) точность не менее 0,5%. Способ детектирования – рефрактометрический. Для разделения проб присадок использовали эксклюзионные колонки «MesoPore» (Agilent Technologies, США), Length/I/D 300x7,5 mm, содержащие частицы размером 3 мкм, с внутренним диаметром пор 2–50 нм. В качестве элюента и растворителя использовали тетрагидрофуран с чистотой для хроматографирования (99,5%+). Обработку данных проводили в программном обеспечении Totalchrom. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Перерасчет значений молекулярной массы (ММ) стандартов полистирола к сополимерам ПАМА проводили по коэффициентам для полиоктил(мет)акрилата [3] по стандартным формулам [4].

Параметры метода: Скорость потока растворителя – 0,8 мл/мин изократический режим, объём пробы – 10 мкл с предварительным десятикратным разбавлением ТГФ, температура печи и рефрактометрического детектора – 35 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

Основным компонентом присадки «Максойл В3-011» является полиалкилметакрилат (рис. 1) – продукт полимеризации алкилметакрилатов, которые в свою очередь получают этерификацией метакриловой кислоты спиртами [5].

Согласно техническим требованиям, условная молекулярная масса полиалкилметакрилата в присадке должна находиться в диапазоне от 5000 до 12000 а.е.м. и иметь линейные алкильные заместители в сложноэфирных группах состава С12-С18.

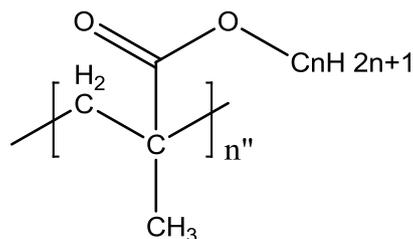


Рис. 1. Мономерное звено полиалкилметакрилатной присадки «Максойл В3-011»

Концентрация присадки в гидравлических маслах составляет 12–15% мас., при этом концентрация основного компонента (полиалкилметакрилата) в присадке составляет 55%.

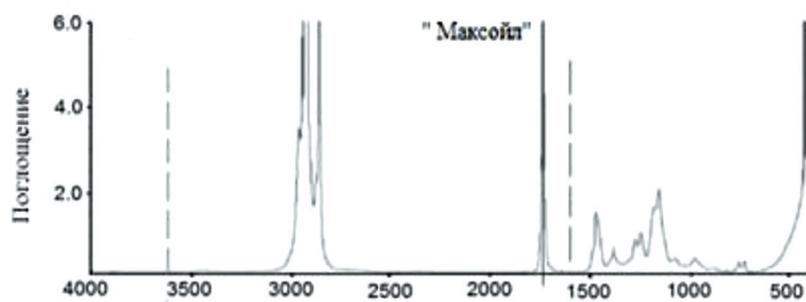
Для исследования состава, идентификации и определения концентрации соединений полимерной природы в настоящее время находят широкое применение методы ИК-спектроскопии и ВЭЖХ – ГПХ. В настоящей работе разработаны методы, позволяющие проводить количественные определения присадки «Максойл В3-011» в матрице гидравлического масла без дополнительной трудоемкой пробоподготовки с высокой точностью.

ИК-спектроскопия

Как видно из рис. 1, в структурной формуле полиалкилметакрилата присутствует сложноэфирный фрагмент, при этом валентные колебания С=О являются характеристичными и находятся в области 1724–1737 см⁻¹ [6]. На рис. 2, а–в, приведены следующие ИК-спектры: присадки «Максойл-В3-001» (рис. 2, а), основы гидравлического масла (рис. 2, б) и базового масла, содержащего 15% присадки «Максойл В3-011» (рис 2, в). Как видно из рис. 2, а, на ИК-спектре присадки присутствует характеристический пик в области валентных колебаний (С=О) эфирной группы при 1731 см⁻¹. При этом характеристичные колебания С=О в сложноэфирной группе не перекрываются с другими колебаниями как самого полиалкилметакрилата, так и компонентами гидравлического масла (рис. 2, б).

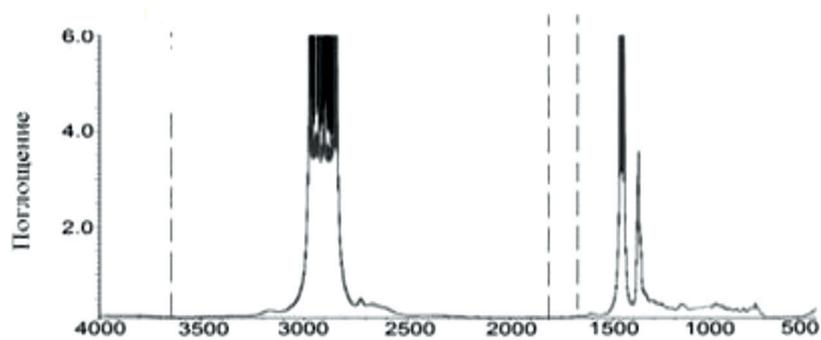
Расчет массовой доли присадки проводили по высоте пика на волновом числе 1731 см⁻¹ с базовой линией, построенной параллельно оси абсцисс из точки на спектре, соответствующей волновому числу 1653 см⁻¹. ИК-спектров присадки «Максойл В3-011» с концентрациями 9, 12 и 15% мас.

Для проведения количественного определения присадки «Максойл В3-011» в гидравлическом масле были приготовлены градуировочные растворы с концентрациями 10, 12, 14 и 15% мас. присадки в основе масла АМГ-10.



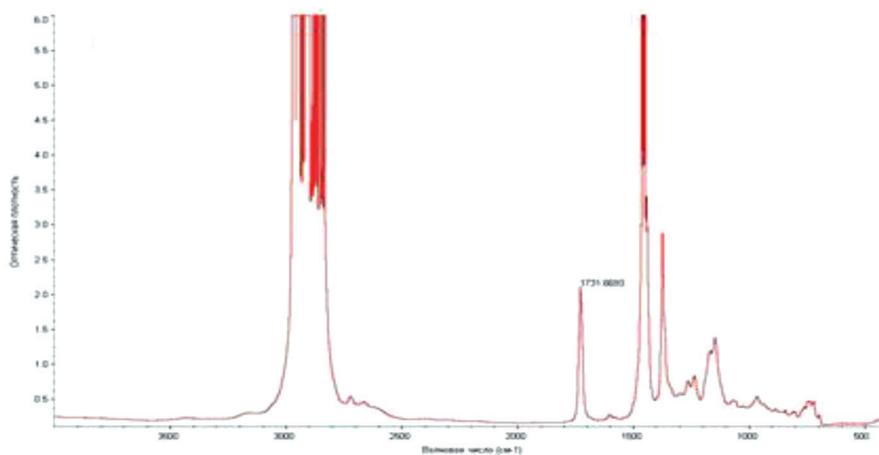
ИК-спектр присадки "Максойл"

а)



ИК-спектр основы гидравлического масла

б)



в)

Рис. 2. а) ИК-спектр присадки «Максойл-В3-001», б) ИК-спектр основы гидравлического масла, в) ИК-спектр базового масла, содержащего 15% присадки «Максойл В3-011»

Сходимость результатов определения содержания присадки «Максойл В3-011»
в масле АМГ-10

Параметры		Содержание присадки, % мас.			
		10	12	14	15
Номер образца	1	9,876	12,119	14,244	15,045
	2	9,801	12,112	14,226	15,385
	3	9,85	12,123	14,208	15,392
	4	9,788	12,009	14,301	15,402
	5	9,838	12,042	14,052	15,386
	6	9,838	12,061	14,259	15,43
	7	9,82	11,923	14,081	15,526
	8	9,783	12,065	14,176	15,301
	9	9,815	12,068	14,162	15,257
	10	9,88	12,063	14,331	15,373
Среднее значение, x_{cp} , %	11	9,8289	12,059	14,204	15,35
Среднее квадратичное, S	12	0,0338	0,0596	0,0891	0,1287
Коэффициент Стьюдента	13	2,262	2,262	2,262	2,262
Сходимость, %	14	0,1	0,2	0,3	0,4

В таблице приведены данные метрологической экспертизы четырех растворов присадки марки «Максойл В3-011» в основе гидравлического масла АМГ-10 с содержанием 10, 12, 14 и 15% мас. Было выполнено 10 параллельных определений (строки 1–10 в таблице) и рассчитаны среднее квадратичное отклонение и сходимость (абсолютное значение) результатов.

Таким образом, на основе данных ИК-спектроскопии возможно установление идентичности присадки «Максойл В3-011», присутствующей в гидравлических маслах, по характеристичной полосе поглощения (1730 см^{-1}), а также определение ее содержания в диапазоне концентраций нормируемых техническими условиями производителя.

ВЭЖХ

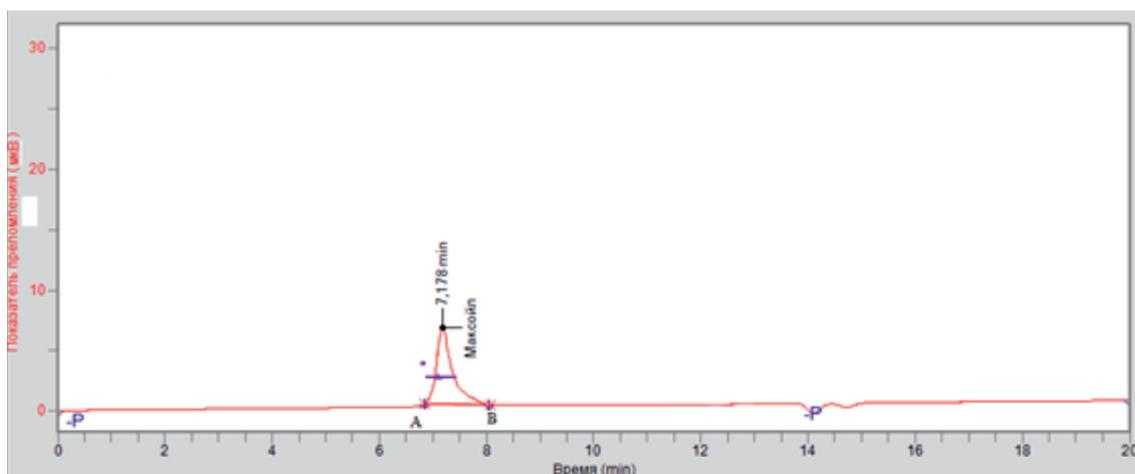
Высокоэффективная жидкостная хроматография в варианте гель-проникающей хроматографии (ВЭЖХ – ГПХ) находит широкое применение для определения молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров, установления содержания примесей и исходных низкомолекулярных соединений в полимерной матрице [7]. Разделение молекулы пробы происходит по их гидродинамическому объёму или по эффективной величине молекулы в растворе, при этом возможно разделение смеси компонентов, отличие молекулярных масс которых составляет 10%.

В работах [8, 9] авторы определяли ММР чистого полиалкилметакрилата с использованием ВЭЖХ на установке с на-

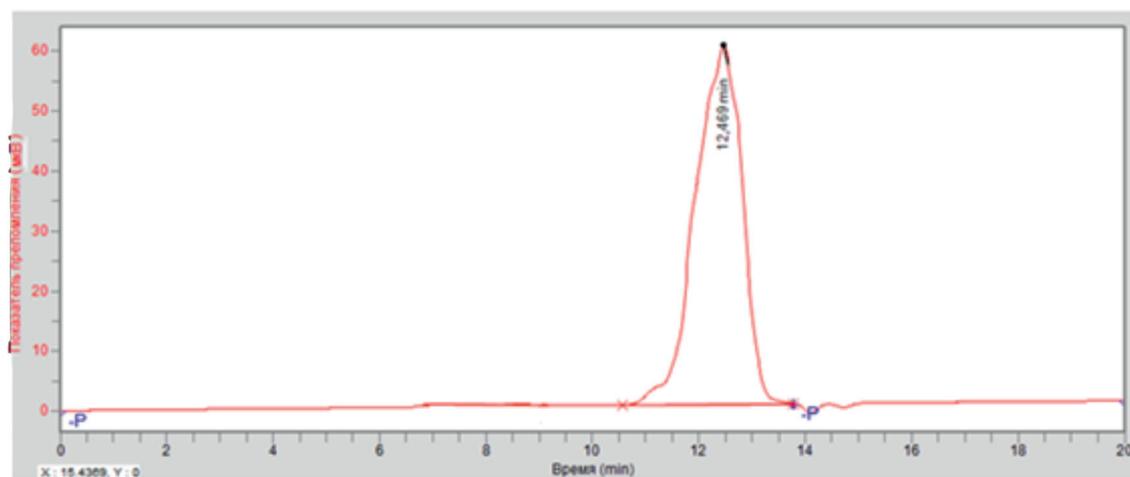
бором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA . Поскольку присадка «Максойл В3-011» представляет собой полимер с молекулярной массой значительно большей, чем у основы масла и других компонентов товарного продукта, для отделения полиалкилметакрилата от остальных компонентов масла в нашей работе был использован комплекс из двух колонок и предколонки, с частицами размером 3 мкм и внутренним диаметром пор 2–50 нм, обеспечивающим разделение согласно данным производителя в диапазоне от 900 до 25000 Да. На рис. 3, а–в, приведены полученные хроматограммы основы гидравлического масла, присадки «Максойл-В3-011» и гидравлического масла, содержащего присадку «Максойл-В3-011».

Как видно из рис. 3, а–в, подобранные условия обеспечивают оптимальные условия отделения полиалкилметакрилата в присадке «Максойл-В3-001» от остальных компонентов гидравлического масла, которые выходят в виде уширенного пика и характеризуются максимумом времени удерживания 12 минут, а время удерживания полиалкилметакрилата составляет 7 минут, при этом ММР полиалкилметакрилата составило порядка 7500 Да.

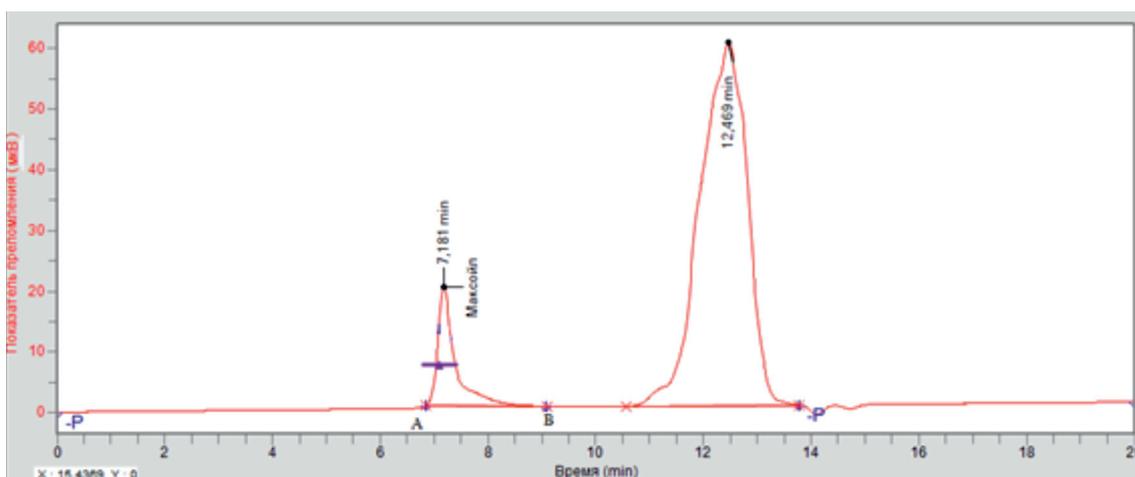
Метрологическая экспертиза проведена на растворах гидравлического масла АМГ-10 с концентрациями 5, 10, 15 и 20% мас., с тремя параллельными определениями. Средняя квадратичная ошибка в определении площади пика (σ) в параллельных опытах составила $\pm 1,5$ отн. %.



а)



б)



в)

Рис. 3. а) хроматограмма основы масла АМГ-10 (время удерживания), б) хроматограмма присадки Максойл-В3-011 с концентрацией 1% в растворе тетрагидрофурана, в) хроматограмма гидравлического масла АМГ-10, содержащего 16,0% мс. присадки «Максойл-В3-011»

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения ВЭЖХ для идентификации присадки «Максойл ВЗ-011», входящей в состав гидравлических масел и определения средней молекулярной массы ПАМА на соответствие/несоответствие заявленной производителем.

Заключение

Разработанные методы позволяют определять массовую долю и молекулярно-массовое распределение присадки «Максойл ВЗ-01» в гидравлических маслах, в частности масла АМГ-10, без дополнительной пробоподготовки.

Показано, что данные, полученные при одновременном применении методов ИК-спектроскопии и ВЭЖХ для исследования полимерных присадок, входящих в состав гидравлических масел, дают более полное представление об идентичности и ММР основного компонента присадки «Максойл ВЗ-001» – полиалкилметакрилата, что в свою очередь позволяет характеризовать соответствие состава масла заявленному производителем.

Список литературы

1. Гришин Н.Н. Энциклопедия химмотологии / Н.Н. Гришин, В.В. Середа. – М.: Перо, 2016. – 285 с.
2. ГОСТ Р 51293 – 99. Идентификация продукции. Общие положения – М.: Стандартинформ, 2008. – 3 с.
3. Brandrup J. Polymer Handbook / J. Brandrup, E.H. Immergut. – NY.: John Wiley and Sons, 1975. – 2366 p.
4. Оудиан Д. Основы химии полимеров / Д. Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
5. Мойкин А.А., Валешная Т.А., Миронычева Ю.Л. Акрамакс – новая загущающая присадка с депрессорными свойствами для гидравлических масел // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – № 6. – С. 5–7.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: Издательство МГУ, 2012. – 55 с.
7. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 472 с.
8. Гераськина Е.В., Маткивская Ю.О., Шкирмантова Д.С., О.А. Таранкова А.А. и др. Исследование загущающей способности сополимеров винилизобутилового эфира и алкил(мет)акрилатов высших алифатических спиртов для минеральных и синтетических масел // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – № 4(1). – С. 135–139.
9. Семенычева Л.Л., Мойкин А.А., Валетова Н.Б., Гераськина Е.В., Маткивская Ю.О. Особенности молекулярно-массовых параметров сополимеров алкилметакрилатов с винилалкиловыми эфирами, синтезированных компенсационным методом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – №4(8). – С. 31–37.