

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ-ОСНОВЫ НА ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© Е.Д. Таныгина, Л.Е. Цыганкова, П.Н. Бернацкий, А.А. Урядников

Ключевые слова: влагопроницаемость; поверхностно-активные вещества; диффузия; капиллярная конденсация; мицеллообразование.

Изучена влагопроницаемость композиций поверхностно-активных веществ на базе чистых n-алканов или индустриального масла. Показано, что увеличение концентрации присадки и длины углеводородной цепи растворителя приводит к уменьшению массопереноса воды через защитное покрытие, что обусловлено структурой барьерной пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Механизм и кинетика переноса воды к корродирующей поверхности, покрытой масляной защитной пленкой, могут определять интенсивность поражения металла, поскольку вода является непосредственным участником катодной и анодной реакций [1]. Самопроизвольный процесс диффузии водяного пара или конденсированной водной фазы через защитное покрытие, характеризующийся определенной скоростью и направлением, для возникновения которого необходимо наличие движущей силы в виде разности концентраций воды (давления водяного пара) по обе стороны масляной пленки, называют влагопроницаемостью.

Ранее исследование влагопроницаемости неметаллических покрытий проводилось лишь на пленках на основе минеральных масел, изначально представляющих собой многокомпонентные смеси углеводородов, обычно усложненные не регламентированными заводскими присадками. Неопределенность состава подобных объектов в силу синергетических и антагонистических взаимодействий не позволяет оценить вклад природы составляющих, длины и строения углеводородного радикала присадки и растворителя в массоперенос воды через покрытие. Поэтому в данной работе изучена кинетика массопереноса воды в алкановых ($n_c = 7-15$) композициях *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) ($C_{\text{ПАВ}} = 1-20$ мас. %), выступающих в роли защитных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в герметичных эксикаторах при комнатной температуре, 70 и 100 %-ной относительной влажности воздуха. В них располагались стеклянные ячейки с перфорированными металлическими крышками, на дне которых находились бюксы с определенным количеством влагопоглотителя (цеолит марки NaX-B-2Г). На поверхность перфорированных крышек наносили слой растворителя или антикоррозионной композиции фиксированной толщины, контро-

лируемой гравиметрически, создавая эффект металлических образцов, покрытых пленкой. Место притирания крышки и ячейки смазывали вазелином, во избежание попадания через них влаги внутрь бюкса. Таким образом, вода из воздуха эксикатора с 70...100 %-ной влажностью могла попасть внутрь ячеек только через барьерное покрытие, закрывающее отверстия в крышках ячеек. Через определенные временные интервалы (1, 2, 4 и 6 ч) оценивали количество поглощенной воды, прошедшей через слой растворителя или исследуемой композиции. С этой целью рассчитывали разность масс бюксов с влагопоглотителем до опыта и после фиксированного промежутка времени. Кроме того, учитывали наличие в стаканах определенного количества влаги из воздуха до опыта, массу которого рассчитывали по формуле:

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

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. Общую площадь отверстий в крышке, через которые вода проходит внутрь стакана, рассчитывали по формуле:

$$S_n = \left(\frac{\pi \cdot d^2}{4} \right) \cdot n,$$

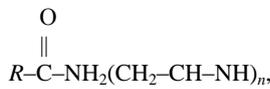
где d – диаметр единичного отверстия; n – количество отверстий.

В качестве маслорастворимых антикоррозионных присадок использованы следующие ПАВ.

КОСЖК – твердое вещество темно-коричневого цвета (ГОСТ 21046-82). Содержит 86 мас. % жирных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ с $n_c = 21-25$, остальное – неомыляемые полимерные кислоты с $n \geq 36$. Кислотное число 100 мг КОН/г. Продукт 4 класса опасности.

Гидразекс-89 – продукт конверсии несимметричного диметилгидразина. Условная молекулярная формула: $[H_{2n+1}C_n \overset{+}{N} H_2-NH(CH_3)_2]Cl^-$; $n_c = 8-9$.

Аминоамид ТВК-2 – желтая вязкая жидкость. Условная формула:



где R – алифатический углеводородный радикал C_nH_{2n+1} = 20–25, n = 2–5. ТВК-2 является продуктом взаимодействия полиэтиленполиамина и смеси гидрированных карбоновых кислот таллового масла в соотношении 1:2. $T_{\text{синтеза}} = 180-200$ °С, азотное число = 13,00, кислотное число = 10,96. Продукт 4 класса опасности.

Амиды непредельных карбоновых кислот – олеиновой $C_{17}H_{33}CONH_2$, эруковой $C_{21}H_{41}CONH_2$, смесь амидов предельных СЖК $C_{10-23}H_{21-47}CONH_2$.

Дистиллированные амины марки А (АД) фракции $C_{10}-C_{14}$ (ТУ 2413-012-00203795-98), содержание первичных RNH_2 равно 87,5 мас. %; вторичных – 4,6 мас. %; углеводов – 7,9 мас. %. Фракционный состав: $\Sigma_{\text{фр.}} C_{14}$ и ниже – 71,35 %; C_{15} и выше 28,65 %.

Кубовый остаток производства высших алифатических аминов (КО) фракции $C_{10}-C_{14}$ (ТУ 2413-012-00203795-98), содержание первичных RNH_2 равно 56,5 мас. %; вторичных – 31,1 мас. %; углеводов – 11,9 мас. %. Усредненная молярная масса – 261 г/моль.

Гомологическая смесь высших алифатических аминов $C_{16}-C_{22}$ (ВАА) Березниковского ОАО «Азот», которые представлены двумя фракциями.

Фракция I содержит 84,2 мас. % первичных аминов; 10,99 мас. % углеводов; 4,81 мас. % вторичных аминов $\Sigma_{\text{фр.}} C_{20}$ и выше 4,3 мас. %. Усредненная молярная масса – 254 г/моль.

Фракция II содержит 85,88 мас. % первичных аминов; 9,29 мас. % углеводов; 4,76 мас. % вторичных аминов; $\Sigma_{\text{фр.}} C_{14}$ и ниже 10,2 мас. %; $\Sigma_{\text{фр.}} C_{20}$ и выше 7,9 мас. %. Усредненная молярная масса – 254 г/моль.

Индивидуальные первичные амины додециламин, гексадециламин; вторичные – ди-н-дециламин, гомологические смеси: жирные амины $C_{10}-C_{16}$; амины, полученные из гидрированных (АГТК) и негидрированных (АТК) талловых кислот.

Смеси оксипропилированных аминов $C_{10}-C_{14}$ и $C_{16}-C_{18}$.

Концентрация присадок в растворителях составляла 1...20 мас. %.

Критерием водопроницаемости является коэффициент $k = \partial \Delta m / \partial \tau$ (скорость массопереноса воды) – отношение массы воды, прошедшей через барьерную пленку Δm , к продолжительности экспозиции τ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Все изученные аполярные апротонные растворители влагопроницаемы: $\partial \Delta m / \partial \tau > 0$ (рис. 1). Зависимость $\Delta m = f(\tau)$ удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой:

$$\Delta m = a + kt. \quad (1)$$

В уравнении (1) $a = 0$, т. к. прямая проходит через начало координат. Скорость массопереноса воды, по крайней мере, в течение 4-х часов от начала эксперимента остается постоянной ($\partial \Delta m / \partial \tau = \text{const}$) и повышается с увеличением относительной влажности воздуха (рис. 1). Кинетика массопереноса воды через пленки $n-C_7H_{16}$ идентична таковой в отсутствие покрытия (рис. 1), а покрытия чистого $n-C_9H_{20}$ стимулируют массоперенос воды при 70...100 %-ной относительной влажности воздуха (рис. 1).

Этот факт можно связать с высокой летучестью $n-C_9H_{20}$, интегральное движение пара направлено как в противоположную сторону от металлической поверхности и цеолита, так и непосредственно к ним, что вызывает дополнительное привес сорбента за счет поглощения летучих алканов.

Влагопроницаемость композиций КОСЖК уменьшается с ростом длины углеводородного радикала алкана ($\partial(d\Delta m/d\tau)/\partial n_c)_{H,C_{\text{ПАВ}}} < 0$ и повышением концентрации присадки, т. е. ($\partial(d\Delta m/d\tau)/\partial C_{\text{ПАВ}})_{H,n_{\text{с алкана}}} < 0$.

Это можно объяснить уменьшением числа или объема полостей, через которые проникает вода, с ростом концентрации присадки или при использовании длинноцепочечного растворителя. Увеличение влажности воздуха повышает величину $(d\Delta m/d\tau)_{C_{\text{ПАВ}}}$ (рис. 2–4).

При малых концентрациях присадки наличие покрытия стимулирует подачу воды к металлической поверхности (табл. 1), исключением являются составы с n -пентадеканом. Однако с ростом концентрации КОСЖК этот эффект пропадает, и при $C_{\text{КОСЖК}} \geq 15$ мас. % наблюдается подавление массопереноса воды для композиций на базе изученных индивидуальных алканов.

Без покрытия $k = d\Delta m/d\tau$ составляет 0,26 и 0,40 г/(см²·час) для 70 и 100 %-ной влажности соответственно. Значение k уменьшается с ростом n_c алкана (рис. 4а, 4в) и $C_{\text{КОСЖК}}$ (рис. 4б, 4г). Зависимость $k = f(n_c \text{ алкана})$ нелинейна (рис. 4) при $C_{\text{ПАВ}} = \text{const}$ и $H = \text{const}$.

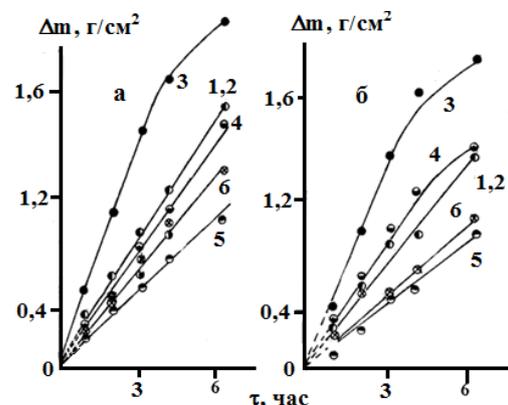


Рис. 1. Влияние природы растворителя на водопроницаемость барьерных пленок. Растворитель: 1 – без покрытия; 2 – $n-C_7H_{16}$; 3 – $n-C_9H_{20}$; 4 – $n-C_{10}H_{22}$; 5 – $n-C_{15}H_{32}$; 6 – И-20А. $H = 100$ (а), 70 % (б). Комнатная температура

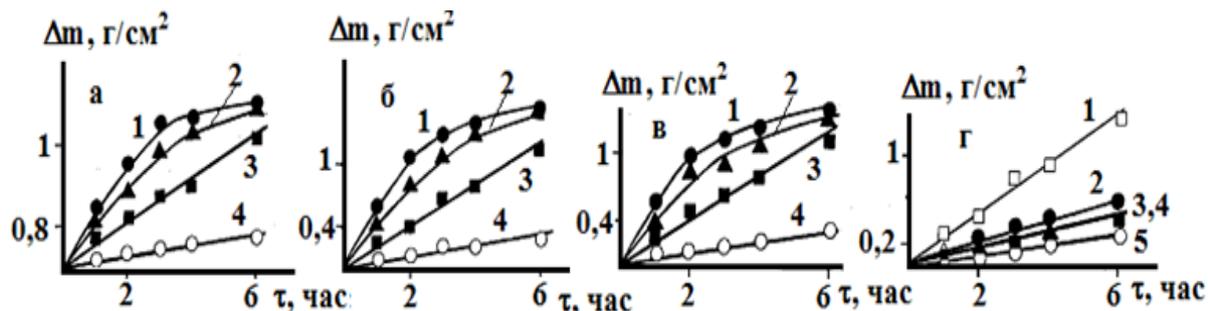


Рис. 2. Зависимость массы поглощенной цеолитом воды от времени (пленки на основе композиций КОСЖК и алканов). $H = 70\%$. $C_{КОСЖК}$, мас. %: (а) 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; (б) 1 – 0; 2 – 3; 3 – 15; 4 – 20. Растворитель-основа: а – н-октан; б – н-нонан; в – н-декан; г – н-пентадекан

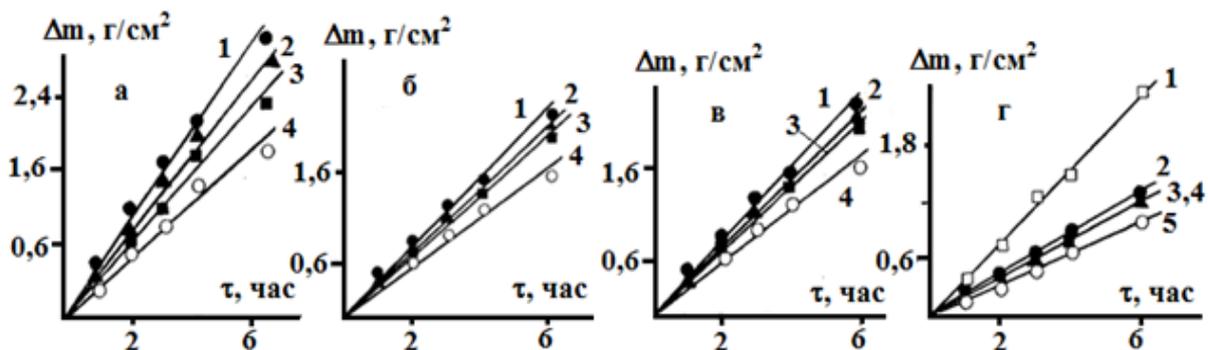


Рис. 3. Зависимость массы поглощенной цеолитом воды от времени (пленки на основе композиций КОСЖК и алканов). $H = 100\%$. $C_{КОСЖК}$, мас. %: (а) 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; (б) 1 – 0; 2 – 3; 3 – 15; 4 – 20. Растворитель: а – н-октан; б – н-нонан; в – н-декан; г – н-пентадекан

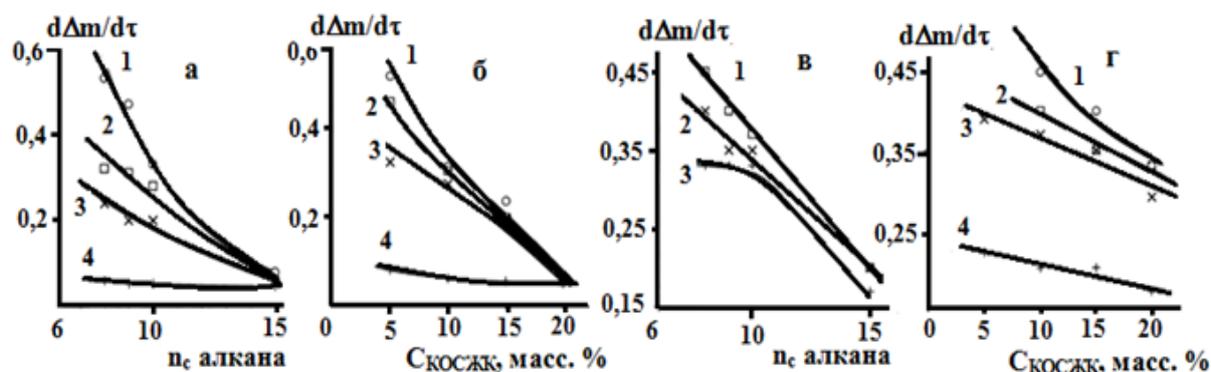


Рис. 4. Зависимость скорости массопереноса воды ($k = dm/dτ$) через пленки композиций на основе КОСЖК и алканов от n_c растворителя при относительной влажности воздуха 70 (а, б) и 100 % (в, г). $C_{КОСЖК}$, мас. %: (а) 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; (б) 1 – 0; 2 – 3; 3 – 15; 4 – 20. Растворитель: а – н-октан; б – н-нонан; в – н-декан; г – н-пентадекан

Таблица 1

Величины $k = dΔm/dτ$ ($Δm$ – величина привеса цеолита за время $τ$).
 H : числитель – 70, знаменатель – 100 %

$C_{ПАВ}$, мас. %	н-октан	н-нонан	н-декан	н-пентадекан
0	–	–	–	0,10/–
5	0,53/–	0,47/–	0,33/0,39	0,08/0,22
10	0,32/0,45	0,31/0,40	0,28/0,37	0,06/0,20
15	0,24/0,4	0,20/0,35	0,20/0,35	0,05/0,20
20	0,06/0,33	0,05/0,33	0,05/0,29	0,05/0,17

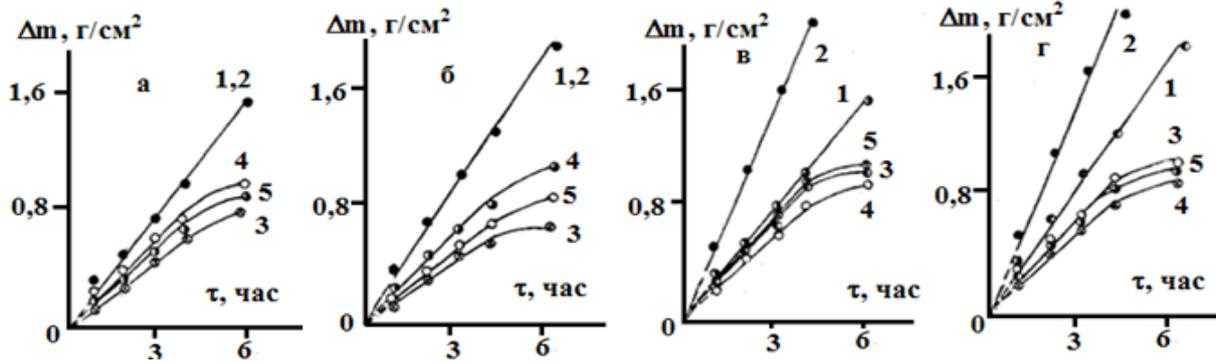


Рис. 5. Зависимость влагопроницаемости композиций амидов на базе $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (а, б) или $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ (в, г) от природы ПАВ: $S_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %; H , %: а и в – 70; б и г – 100. 1 – без покрытия; 2 – 0; 3 – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2$; 4 – $\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2$; 5 – $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CONH}_2$

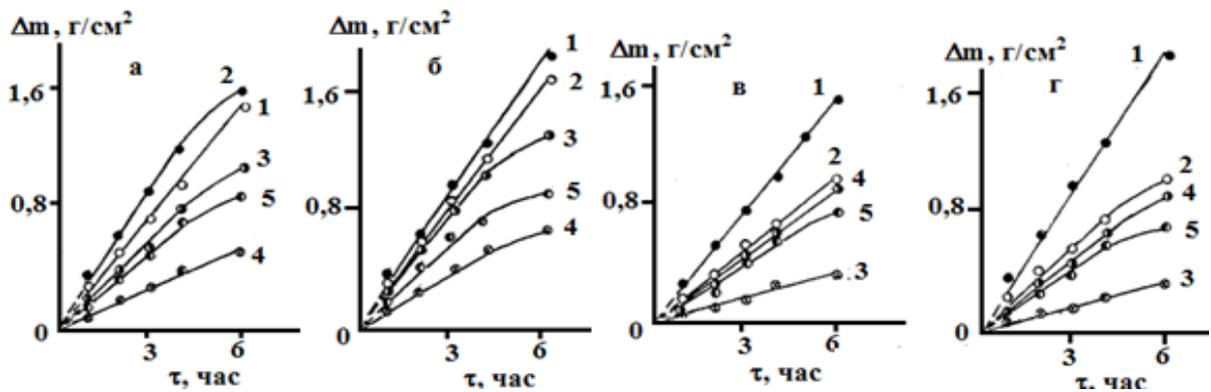


Рис. 6. Зависимость влагопроницаемости композиций амидов на базе $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ (а, б) или $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ (в, г) от природы ПАВ. $S_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %. H , %: а и в – 70; б и г – 100. 1 – 0; 2 – чистый растворитель; 3 – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2$; 4 – $\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2$; 5 – $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CONH}_2$

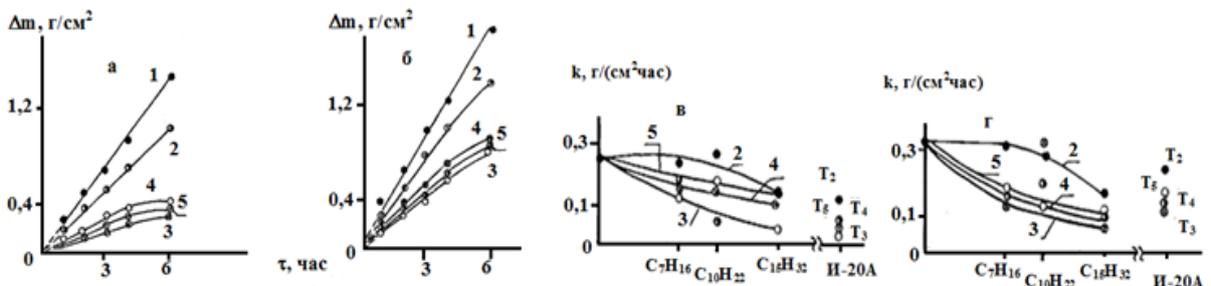


Рис. 7. Зависимость влагопроницаемости композиций на базе амидов и И-30А (а, б) от природы ПАВ и влияние природы растворителя на скорость массопереноса воды через барьерные пленки композиций на базе амидов и углеводородных растворителей (в, г). $S_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %. H , %: а и в – 70; б и г – 100. 1 – без покрытия; 2 и T_2 – чистый растворитель; 3 и T_3 – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2$; 4 и T_4 – $\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2$; 5 и T_5 – $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CONH}_2$. T_2 – точка, характеризующая масло И-20А; T_3, T_4, T_5 – точки, характеризующие композиции на базе амидов и индустриального масла И-20А

Вероятно, пленки алкановых растворов RCOON толщиной L (10–20 мкм) содержат стохастически возникающие в процессе теплового движения цилиндрические капилляры i -го радиуса ($r_i \sim 0,01 \dots 0,1$ мкм). В них может происходить конденсация паров воды и подвод ее к металлической поверхности. Это обеспечивает образование роевого двойного электрического слоя ДЭС на участках металлической поверхности при выходе капилляров.

Как и композиции КОСЖК все изученные композиции амидов влагопроницаемы. Зависимость $\Delta m = f(\tau)$

также аппроксимируется уравнением прямой (1) (рис. 5 и 6, табл. 2), $d\Delta m/d\tau > 0$ и $d\Delta m/d\tau = \text{const}$, по крайней мере, в течение первых 4-х часов от начала эксперимента. Величина k определяется природой ПАВ и растворителя-основы.

Введение амидов в аполлярные растворители всегда приводит к уменьшению влагопроницаемости их барьерных пленок (рис. 5–7). Эффект усиливается с ростом $S_{\text{амида}}$, в то время как для покрытий с низким содержанием КОСЖК иногда происходит стимулирование влагопереноса.

Влияние природы растворителя и ПАВ на скорость массопереноса воды k через барьерные пленки композиций на их основе. H : числитель – 70, знаменатель – 100 %.
Линейный участок в координатах Δm , т. $k_{\text{без покрытия}} = 0,25/0,34 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$

Состав композиции	$C_{\text{ПАВ}}$, мас. %	k , (г/см ² ·ч), растворитель				
		н-С ₇ H ₁₆	н-С ₉ H ₂₀	н-С ₁₀ H ₂₂	н-С ₁₅ H ₃₂	И-20А
Чистый растворитель		0,25/0,34	0,50/0,58	0,25/0,30	0,18/0,19	0,19/0,25
С ₁₇ H ₃₃ CONH ₂	3	0,16/0,24	0,50/0,58	0,23/0,27	0,10/0,13	0,11/0,22
	5	0,16/0,24	0,30/0,35	0,22/0,30	0,08/0,10	0,11/0,18
	7	0,16/0,24	0,30/0,35	0,20/0,32	0,06/0,09	0,09/0,16
	10	0,15/0,15	0,23/0,25	0,18/0,28	0,05/0,09	0,06/0,16
С ₂₁ H ₄₁ CONH ₂	3	0,20/0,29	0,22/0,23	0,22/0,30	0,19/0,19	0,14/0,24
	5	0,20/0,29	0,28/0,36	0,16/0,28	0,19/0,19	0,12/0,19
	7	0,17/0,29	0,23/0,24	0,12/0,18	0,15/0,15	0,12/0,19
	10	0,20/0,20	0,19/0,23	0,07/0,13	0,15/0,15	0,09/0,18
Амиды СЖК	3	0,18/0,26	0,43/0,50	0,20/0,36	0,18/0,25	0,12/0,18
	5	0,18/0,26	0,30/0,50	0,18/0,24	0,14/0,18	0,09/0,18
	7	0,15/0,17	0,30/0,30	0,16/0,20	0,14/0,18	0,09/0,18
	10	0,15/0,17	0,30/0,31	0,16/0,20	0,14/0,16	0,08/0,17

Увеличение концентрации олеаида в н-С₇H₁₆ при $H = \text{const}$ сопровождается $d\Delta m/d\tau \approx \text{const}$. В случае С₂₁H₄₁CONH₂ при $H = 70$ % наиболее эффективно массоперенос воды тормозит композиция с $C_{\text{ПАВ}} = 7$ мас. % в н-С₇H₁₆, при $H = 100$ % – содержащая 10 мас. % амида эруковой кислоты в н-гептане.

Влияние добавки С₁₀₋₂₃H₂₁₋₄₇CONH₂ качественно идентично таковому для индивидуальных непредельных амидов (табл. 2). Величина k для композиций на базе н-С₇H₁₆ изменяется согласно ряду (1):

$$k(\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CONH}_2) > k(\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2) > k(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2). \quad (1)$$

Введение амидов в н-нонан уменьшает влагопроницаемость по сравнению с таковой пленок чистого растворителя (табл. 2, рис. 5в, 5г). Значение k уменьшается с ростом $C_{\text{амида}}$ и понижением H .

В присутствии олеаида, С₂₁H₄₁CONH₂ или смеси предельных амидов СЖК в н-С₉H₂₀ характер зависимости $k = f(C_{\text{ПАВ}})$ качественно идентичен таковому для композиций на базе н-С₇H₁₆ (табл. 2). Величина k для композиций на базе н-С₉H₂₀ изменяется в ряду (2):

$$k(\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2) > k(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2) > k(\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CONH}_2). \quad (2)$$

При введении амидов в н-С₁₀H₂₂ вид зависимости $k = f(C_{\text{ПАВ}})$ остается таким же, как для композиций на базе н-С₇H₁₆ или н-С₉H₂₀ (табл. 2). Влияние природы ПАВ в н-С₁₀H₂₂ на кинетику массопереноса воды передается рядом (3) (рис. 6а, 6б):

$$k(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2) > k(\text{C}_{10-23}\text{H}_{21-47}\text{CONH}_2) > k(\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CONH}_2). \quad (3)$$

Композиции этих же амидов на базе н-пентадекана или индустриального масла И-20А характеризуются теми же зависимостями, что и таковые на базе н-С₇H₁₆ (табл. 2, рис. 6в–6г, 7а–7б). Величина k композиций на

базе н-С₁₅H₃₂ или минерального масла уменьшается в ряду (1).

Скорость подачи воды через барьерные пленки композиций амидов на базе апротонных аполярных растворителей при $C_{\text{ПАВ}} = \text{const}$ и $H = \text{const}$ уменьшается с ростом n_c в молекуле сольвента (рис. 7в, 7г).

В большинстве случаев композиции с КОСЖК более водопроницаемы, чем таковые на базе амидов ($C_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %) при постоянной природе растворителя и относительной влажности воздуха. Исключением являются составы С₂₁H₄₁CONH₂ и амидов СЖК на базе пентадекана при $H = 70$ %.

Наиболее эффективно замедляет массоперенос воды индивидуальный короткоцепочечный непредельный амид олеиновой кислоты (за исключением композиций С₁₇H₃₃CONH₂ на базе н-декана). Таким образом, отсутствует синергетический эффект гомологов и тормозящее влияние увеличения длины углеводородного радикала амидов.

Величина $d\Delta m/d\tau$, видимо, связана с суммарным сечением пор S , зависящим от микрогетерогенной структуры композиции, содержащей несплошности. Они стохастически образуются и исчезают в процессе теплового движения, но величина $S \approx \text{const}$, что следует из $d\Delta m/d\tau = \text{const}$. Наличие пор в масляных пленках проявляется двояко. С одной стороны, несплошности масляного слоя способны пропускать громоздкие частицы (например, молекулы ингибитора). Подобные частицы оказывают расклинивающее давление, которое расширяет размеры пор по мере продвижения этих частиц. После их прохождения поры вновь сжимаются до прежних размеров. Покрытие как бы «дышит». Масляные пленки, вероятно, можно рассматривать как подвижные образования, не способные противостоять расклинивающему эффекту, в отличие от капиллярно-пористых тел с жестким каркасом. Эта способность масляных пленок доказывается независимыми экспериментами, в ходе которых показано, что введение ингибитора в водную коррозионно-агрессивную среду или в состав масляной композиции приводит к иден-

тичным результатам [2]. Одновременно несплошности масляных пленок облегчают транспорт коррозионно-агрессивных агентов к защищаемой ими поверхности.

Интересно было исследовать влияние ПАВ родственной амидам и карбоновым кислотам природы, а именно аминокатиона ТВК-2, при введении этой присадки в алканы на водопроницаемость композиций. Поскольку углеводородный радикал (R) ТВК-2 гидрофиллизирован за счет присутствия в нем атомов азота и разветвлен в отличие от такового амидов и КОСЖК, возможна внутри- и надмицеллярная сольюбилизация, т. е. связывание воды в барьерной пленке при одновременном разрушении структуры покрытия из-за раз-

ветвленности R и слабого загущающего действия ТВК-2, что повышает коэффициент диффузии коррозионно-агрессивных агентов.

Из экспериментальных данных следует, что все исследованные композиции ТВК-2 влагопроницаемы. Величина $\partial\Delta m/\partial\tau > 0$ (рис. 8 и 9). Как и для композиций амидов и КОСЖК, зависимость $\Delta m = f(\tau)$ удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой (1) в течение 4-х часов экспозиции покрытий. Вновь выполняются неравенства: $(\partial\Delta m/\partial\tau) > 0$ и $(\partial\Delta m/\partial\tau) = \text{const}$. Увеличение относительной влажности воздуха также повышает скорость переноса влаги через защитное покрытие. Вновь $(\partial(d\Delta m/d\tau)/\partial n_c)_{H, C_{\text{ПАВ}}} < 0$ и

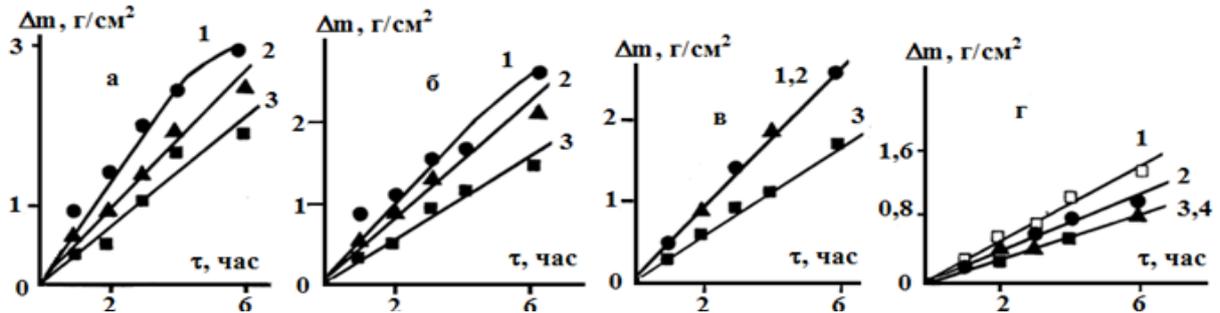


Рис. 8. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от времени. Покрытия на основе ТВК-2 и алканов. $H = 70\%$. Растворитель: а – н-октан; б – н-нонан; в – н-нонан; г – н-пентадекан. $C_{\text{ТВК-2}}$, мас. %: а, б и в: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; г: 1 – без покрытия, 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

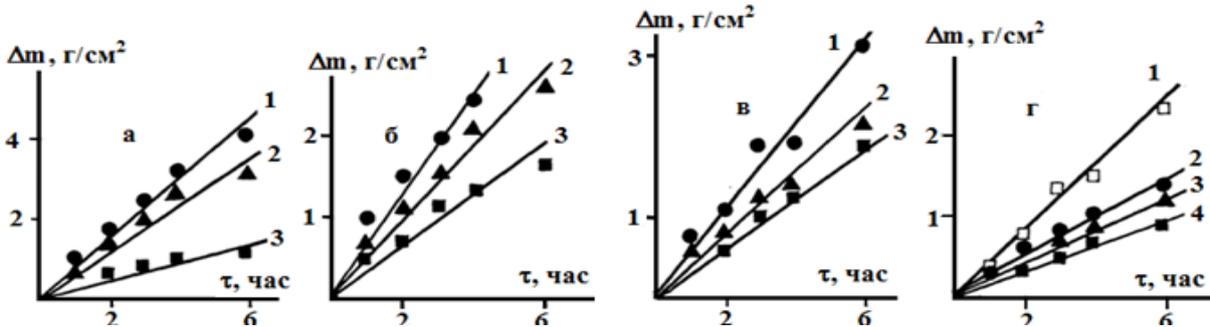


Рис. 9. Зависимость массопереноса воды от времени через пленки на основе композиций ТВК-2 и алканов при $H = 100\%$. Растворитель: а – н-октан; б – н-нонан; в – н-декан; г – н-пентадекан. $C_{\text{ТВК-2}}$, мас. %: а, б и в: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; г: 1 – без покрытия, 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

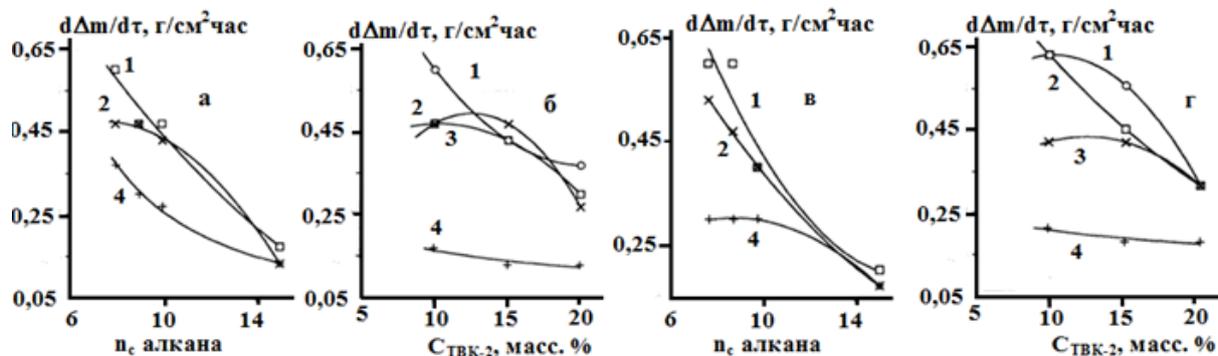


Рис. 10. Зависимость скорости массопереноса воды $k = d\Delta m/d\tau$ через пленки композиций ТВК-2 и алканов от $C_{\text{ТВК-2}}$ (а, в) и n_c растворителя (б, г). $C_{\text{ТВК-2}}$, мас. %: (а) 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; (б) 1 – 0; 2 – 3; 3 – 15; 4 – 20. $H = 70\%$ (а, б) и 100% (в, г)

$(\partial(d\Delta m/dt)/\partial C_{\text{ПАВ}})_{H,n_{\text{с.алкана}}} < 0$ (рис. 10). Качественно зависимости массопереноса воды идентичны таковым для композиций КОСЖК и амидов. Следовательно, можно ожидать идентичных закономерностей изменения суммарного сечения несплошностей в барьерных покрытиях, содержащих ТВК-2.

Но экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Торможение влагопереноса наблюдается только для составов ТВК-2 на базе *n*-пентадекана, в то время как гомологическая смесь RCOOH при высоких концентрациях и амиды во всем изученном концентрационном интервале и в других растворителях затрудняют проникновение воды к корродирующей поверхности. Таким образом, солубилизация воды ядрами обратных мицелл или надмицеллярная солубилизация H₂O за счет гидрофилизированного R ТВК-2 недостаточны для подавления транспорта воды, т. е. доминирует эффект разрыхления структуры барьерного покрытия, причем значительная протяженность одной из боковых углеводородных цепей ($C_nH_{2n+1} = 20-25$) не может элиминировать это негативное влияние.

Если оправдано предположение о связи между структурой барьерной пленки и кинетикой массопереноса воды, то представляет интерес исследование ПАВ, являющихся самыми слабыми загустителями углеводородных растворителей, при введении которых имеет место даже эффект разбавителя. Вероятно, при добавлении этих ПАВ в углеводородные растворители ослабевают межмолекулярные дисперсионные связи алкан-алкан, что в еще большей мере, чем в случае ТВК-2 разрыхляет покрытие. Это может способствовать транспорту деполаризаторов к поверхности стали. Имеются в виду различные гомологические смеси первичных и вторичных аминов АД, КО, ВАА. Их молекулы содержат только один гетероатом и отличаются друг от друга длиной углеводородного радикала.

Все изученные составы АД, КО, ВАА на базе аполлярных апротонных растворителей влагопроницаемы, т. е. $\partial\Delta m/\partial\tau > 0$ (рис. 11, 12), как и композиции КОСЖК, амидов и аминоксидов. Зависимость $\Delta m = f(\tau)$ также удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой. Вновь скорость массопереноса воды постоянна, по крайней мере, в течение первых 4-х часов.

Рост $C_{\text{АД}}$ в *n*-гептане уменьшает влагопроницаемость композиции чистого алкана (табл. 3), аналогичное влияние оказывает и снижение относительной влажности воздуха *H*. Присутствие 3...5 мас. % ВАА ФІ или ВАА ФІІ в *n*-С₇Н₁₆ ускоряет процесс подачи воды через барьерную пленку по сравнению с *k* чистого *n*-гептана (табл. 3), что ранее имело место и в случае ТВК-2 или КОСЖК. Рост содержания ВАА ФІ в *n*-С₇Н₁₆ до 10 мас. % уменьшает влагопроницаемость композиции (табл. 3), что также наблюдалось ранее для ПАВ другой природы. Для композиций аминов на базе *n*-С₇Н₁₆ величина *k* изменяется в соответствии с рядом (4):

$$k(\text{ВАА ФІІ}) > k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{АД}) > k(\text{КО}). \quad (4)$$

В присутствии АД в *n*-нонане картина та же, что в *n*-С₇Н₁₆ (табл. 3).

Замена АД на КО (гомологическую смесь аминов с большей массовой долей вторичных аминов и углеводородов при одинаковом с АД фракционном составе)

при *H* = 70 % приводит к более эффективному понижению влагопроницаемости по сравнению с композициями АД с *n*-С₉Н₂₀ (табл. 3). Видимо, соотношение компонентов КО способствует формированию менее пористой структуры. Возможно образование смешанных мицелл, содержащих одновременно и вторичные, и первичные амины, сольватированные углеводородами, входящими в состав КО наряду с молекулами *n*-нонана.

При введении ВАА в *n*-С₉Н₂₀ характер зависимости $k = f(C_{\text{ПАВ}})$ остается таким же, как и в случае АД и КО (табл. 3). На величину *k* практически не влияет массовая доля первичных аминов, входящих в состав ингибиторной смеси (табл. 3, рис. 11в и 12г). При $C_{\text{ПАВ}} = \text{const}$ и *H* = 70 % в *n*-С₉Н₂₀ наблюдается ряд (5) (рис. 12в):

$$k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{ВАА ФІІ}) > k(\text{АД}) > k(\text{КО}). \quad (5)$$

С повышением *H* = 100 % ряд (5) в *n*-С₉Н₂₀ трансформируется в ряд (6):

$$k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{ВАА ФІІ}) > k(\text{КО}) > k(\text{АД}). \quad (6)$$

Для композиций аминов на базе *n*-С₁₀Н₂₂ характер зависимости $k = f(C_{\text{ПАВ}})$ остается таким же, как и в случае *n*-С₉Н₂₀ (табл. 3). Меняются лишь ряды, характеризующие влияние природы ПАВ (7) и ряд (8) (рис. 12а, 12б):

$$k(\text{ВАА ФІІ}) > k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{КО}) \approx k(\text{АД}); \quad (7, H = 70 \%)$$

$$k(\text{АД}) > k(\text{ВАА ФІІ}) \approx k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{КО}). \quad (8, H = 100 \%)$$

Введение в индустриальное масло И-20А аминов уменьшает величину влагопроницаемости по сравнению с таковой чистого индустриального масла И-20А (табл. 3, рис. 12в, 12г). Функция $k = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $k = f(H)$ для всех исследованных аминов качественно идентична таковой в чистых алканах (табл. 3). Зависимости скорости влагопоглощения от природы амина передаются рядами (9) и (10):

$$k(\text{ВАА ФІІ}) \approx k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{АД}) > k(\text{КО}); \quad (9, H = 70 \%)$$

$$k(\text{ВАА ФІ}) > k(\text{АД}) \approx k(\text{КО}) > k(\text{ВАА ФІІ}). \quad (10, H = 100 \%)$$

В композициях на основе аполлярных углеводородных растворителей и аминов влагопроницаемость пленок на поверхности углеродистой стали Ст3 понижается с ростом содержания присадки, уменьшением относительной влажности воздуха и ростом длины углеводородного радикала как ПАВ, так и растворителя. При росте *H* увеличение *n_c* аполлярного сольвента оказывает большее влияние на соотношение величин k_i^{100}/k_i^{70} , чем повышение содержания ПАВ в барьерной пленке (табл. 3 и 4).

Эффект зависит от природы присадки и наиболее ярко проявляется в случае ВАА ФІ. Особенности массопереноса воды через углеводородные покрытия, вероятно, обусловлены структурой композиции, которая является следствием природы ПАВ и сольвента. ВАА ФІ характеризуется большим *n_c*, чем АД или КО и дру-

гим соотношением массовых долей первичных и вторичных аминов, нежели ВАА ФП. Видимо, разнонаправленное влияние этих факторов и приводит к тому, что в композициях индустриального масла И-20А с этой присадкой резко увеличивается объемная доля

неплотностей, способствующих массопереносу воды к поверхности влагопоглотителя.

Сопоставление влагопроницаемости КОСЖК, амидов и аминов показывает, что таковая композиций $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n_c = 21-25$) обычно превышает влаго-

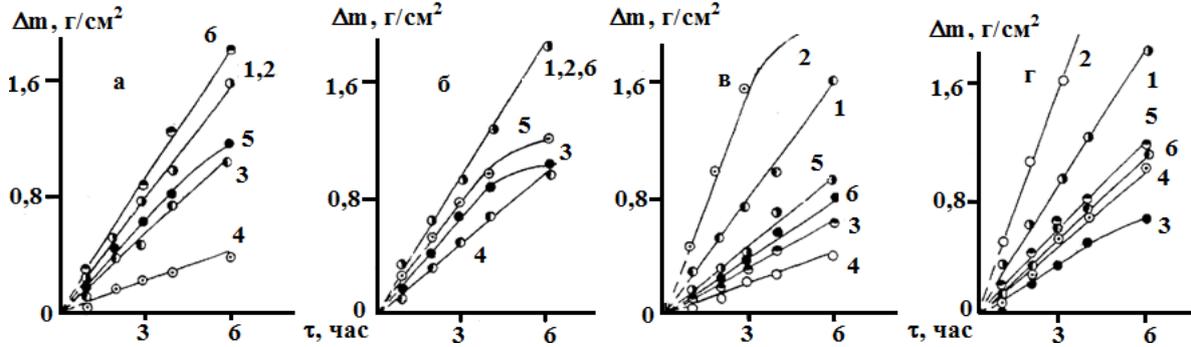


Рис. 11. Зависимость влагопроницаемости композиций на базе аминов и $n-C_7H_{16}$ (а, б) или $n-C_9H_{20}$ (в, г) от природы ПАВ. $C_{ПАВ} = 10$ мас. %. H_c , %: а и в – 70; б и г – 100. 1 – без покрытия; 2 – чистый растворитель; 3 – АД; 4 – КО; 5 – ВАА ФП; 6 – ВАА ФП

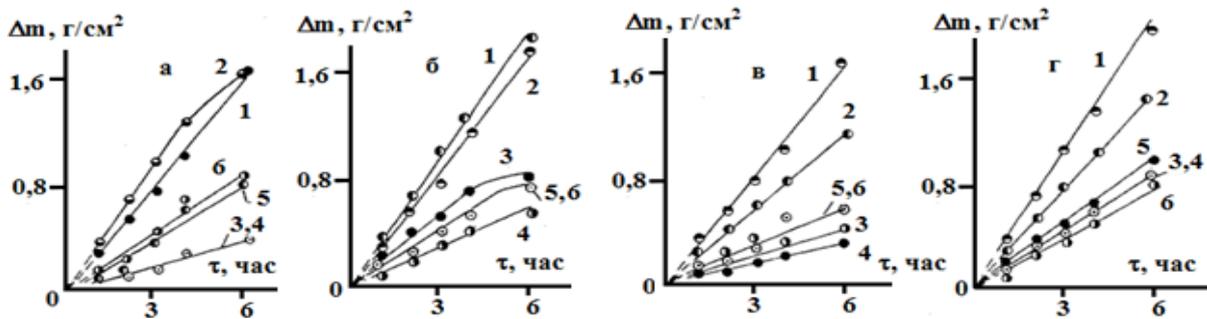


Рис. 12. Зависимость влагопроницаемости композиций на базе аминов и $n-C_{10}H_{22}$ (а, б) или И-20А (в, г) от природы ПАВ. $C_{ПАВ} = 10$ мас. %. H_c , %: а и в – 70; б и г – 100. 1 – без покрытия; 2 – 0; 3 – АД; 4 – КО; 5 – ВАА ФП; 6 – ВАА ФП

Таблица 3

Зависимость коэффициента массопереноса воды (k) от природы амина и растворителя. H_c : числитель – 70, знаменатель – 100 %. Линейный участок в координатах $\Delta m, \tau$. В отсутствие пленки $k = 0,25/0,34$ г/см²·ч

Ингибитор	$C_{ПАВ}$, мас. %	k , г/(см ² ·ч), в растворителе			
		$n-C_7H_{16}$	$n-C_9H_{20}$	$n-C_{10}H_{22}$	И-20А
Чистый растворитель		0,25/0,34	0,50/0,58	0,25/0,30	0,19/0,25
АД	3	0,26/0,30	0,21/0,21	0,24/0,34	0,17/0,28
	5	0,25/0,25	0,7/0,18	0,18/0,30	0,15/0,25
	7	0,21/0,23	0,14/0,15	0,12/0,23	0,10/0,20
	10	0,18/0,23	0,10/0,13	0,07/0,18	0,06/0,12
КО	3	0,17/0,18	0,14/0,28	0,12/0,23	0,12/0,24
	5	0,13/0,24	0,12/0,24	0,10/0,20	0,10/0,20
	7	0,09/0,22	0,09/0,21	0,08/0,13	0,07/0,19
	10	0,08/0,18	0,07/0,17	0,07/0,12	0,05/0,12
ВАА ФП	3	0,35/0,40	0,18/0,27	0,17/0,17	0,14/0,16
	5	0,30/0,33	0,17/0,23	0,15/0,16	0,11/0,15
	7	0,25/0,26	0,15/0,20	0,13/0,15	0,09/0,14
	10	0,22/0,24	0,14/0,20	0,11/0,14	0,06/0,14
ВАА ФП	3	0,35/0,39	0,18/0,23	0,17/0,21	0,14/0,14
	5	0,33/0,36	0,15/0,21	0,15/0,19	0,11/0,13
	7	0,30/0,33	0,14/0,20	0,14/0,18	0,09/0,11
	10	0,28/0,32	0,13/0,20	0,12/0,14	0,06/0,11

Таблица 4

Влияние относительной влажности воздуха на величину k_i^{100}/k_i^{70} . k_i^{100} и k_i^{70} – соответственно, скорость массопереноса воды через барьерную пленку при $H = 100$ и 70% . $C_{\text{амина}} = 10$ мас. %

Присадка	k_i^{100}/k_i^{70} композиций аминов на базе растворителя	
	н-С ₇ H ₁₆	И-20А
АД	1,15	1,65
КО	2,25	2,40
ВАА ФІ	1,10	2,33
ВАА ФІІ	1,14	1,83

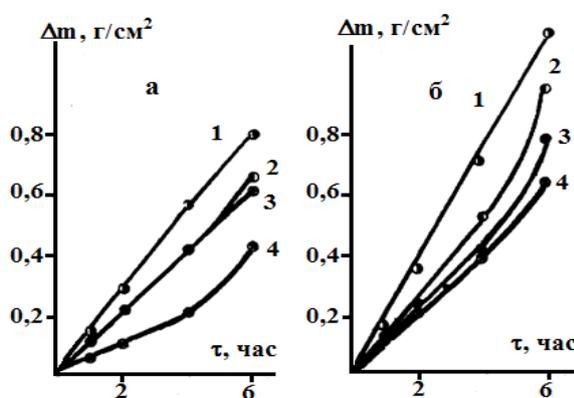


Рис. 13. Привес цеолита как функция времени экспозиции τ при 70 (а) и 100 %-ной (б) относительной влажности воздуха под пленкой составов с $(C_{10}H_{21})_2NH$. Алкан: 1 – н-С₆H₁₄; 2 – н-С₇H₁₆; 3 – н-С₁₀H₂₂; 4 – н-С₁₅H₃₂. $C_{\text{амина}} = 10$ мас. %

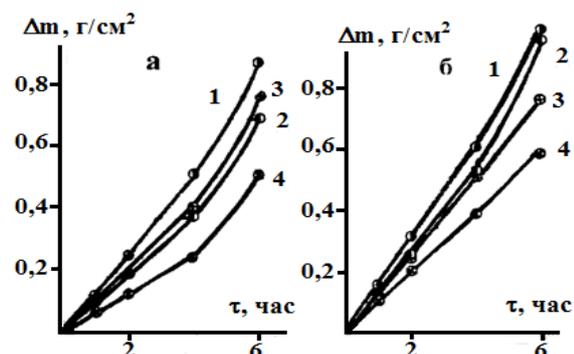


Рис. 14. Привес цеолита как функция времени экспозиции τ при 70 (а) и 100 %-ной (б) относительной влажности воздуха под пленкой составов с $C_{12}H_{25}NH_2$. Алкан: 1 – н-С₆H₁₄; 2 – н-С₇H₁₆; 3 – н-С₁₀H₂₂; 4 – н-С₁₅H₃₂. $C_{\text{амина}} = 10$ мас. %

проницаемость покрытий амидов, причем последняя сопоставима с влагопроницаемостью барьерных пленок на базе гомологических смесей RNH_2 . В ряду аминов АД, КО, ВАА наиболее эффективно подавляют подачу воды к металлической поверхности композиции АД и КО, т. е. гомологических смесей аминов с $n_c = 10-14$. Характерный для них же эффект разбавителя, часто наблюдаемый при их введении в аполиарные рас-

творители, при исследовании кинетики массопереноса воды не проявляется.

Для 10 %-ных композиций индивидуальных $C_{12}H_{25}NH_2$, $(C_{10}H_{21})_2NH$, $C_{16}H_{33}NH_2$, гомологических смесей $C_{10-16}H_{21-33}NH_2$, аминов, полученных из гидрированных (АГТК) и негидрированных (АТК) талловых кислот на базе тех же алканов, как и КОСЖК, амидов, аминов АД, КО, ВАА, аминоконида ТВК-2, независимо от природы ПАВ и n_c алкана, величина $(\partial\Delta m/\partial\tau)_{C_{\text{ПАВ}}} > 0$. Зависимость в координатах $\Delta m - \tau$ удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой (1) (рис. 13–16, табл. 5).

При увеличении влажности воздуха $(\partial\Delta m/\partial\tau)_{C_{\text{ПАВ}}}$ повышается. В большинстве случаев при 100 %-ной относительной влажности воздуха $\partial k/\partial n_{c \text{ алкана}} < 0$ как для индивидуальных аминов, так и для их гомологических смесей $C_{10-16}H_{21-33}NH_2$, АТК и АГТК. Для многих серий эксперимента зависимость $k = f(n_c)$ можно представить в виде уравнения:

$$k = b - \rho n_{c \text{ алкана}} \quad (2)$$

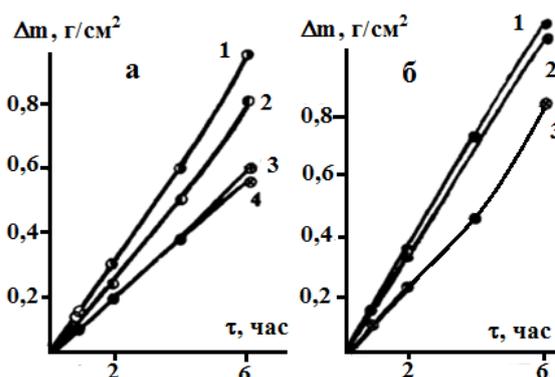


Рис. 15. Привес цеолита как функция времени экспозиции τ при 70 (а) и 100 %-ной (б) относительной влажности воздуха под пленкой составов с $C_{16}H_{33}NH_2$. Алкан: 1 – н-С₆H₁₄; 2 – н-С₇H₁₆; 3 – н-С₁₀H₂₂; 4 – н-С₁₅H₃₂. $C_{\text{амина}} = 10$ мас. %

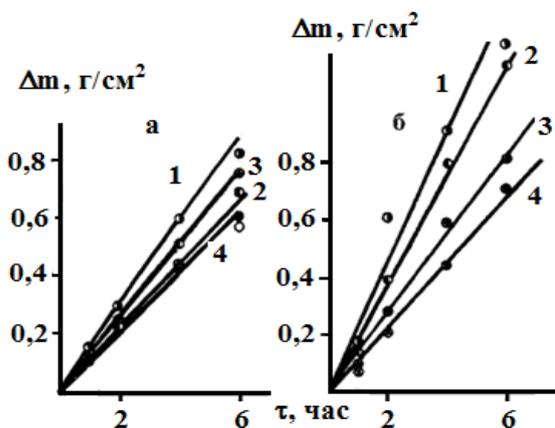


Рис. 16. Привес цеолита как функция времени экспозиции τ при 70 (а) и 100 %-ной (б) относительной влажности воздуха под пленкой составов с гомологической смесью аминов СЖК $C_{10-16}H_{21-33}NH_2$. Алкан: 1 – н-С₆H₁₄; 2 – н-С₇H₁₆; 3 – н-С₁₀H₂₂; 4 – н-С₁₅H₃₂. $C_{\text{амина}} = 10$ мас. %

Таблица 5

Зависимость величины k от природы ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %) и n_c алкана.
Относительная влажность воздуха: числитель – 70, знаменатель – 100 %

ПАВ	k , г/см ² ·час, композиций ПАВ и алканов			
	н-С ₆ H ₁₄	н-С ₇ H ₁₆	н-С ₁₀ H ₂₂	н-С ₁₅ H ₃₂
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-/0,15	-/0,13	-/0,12	0,55/0,09
(C ₁₀ H ₂₁) ₂ NH	-/0,18	0,10/-	-/0,10	0,05/0,09
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	0,15/0,18	-/0,18	0,90/0,18	0,90/0,11
АТК	0,15/0,22	0,11/0,19	0,13/0,13	0,10/0,11
АГТК	0,08/0,11	0,05/-	0,07/0,09	0,07/0,06
C ₁₀₋₁₆ H ₂₁₋₃₃ NH ₂	0,13/0,17	0,10/0,15	0,09/0,15	0,07/0,14

где $b = \lim_{n_c \text{ алкана} \rightarrow 0} (\Delta m / \Delta \tau)$; ρ – константа, зависящая от наличия несплошностей (полостей) в масляной пленке, служащих путями для подвода молекул, кластеров (ассоциатов) или капель воды, а также частиц других коррозионно-агрессивных агентов (табл. 6). Отметим, что константы ρ и b для АТК при прочих равных условиях по абсолютной величине больше таковых, характерных для жирных аминов C₁₀₋₁₆H₂₁₋₃₃NH₂ и C₁₂H₂₅NH₂ (табл. 6).

При 100 %-ной относительной влажности воздуха в присутствии вторичного амина (C₁₀H₂₁)₂NH влагопроницаемость уменьшается с ростом n_c растворителя (рис. 13). В условиях 70 %-ной влажности массоперенос для н-гептана и н-декана, содержащих (C₁₀H₂₁)₂NH, одинаков.

Замена (C₁₀H₂₁)₂NH на первичный C₁₂H₂₅NH₂ практически не изменяет картину (рис. 14). Единственным отличием является полное подобие процесса для н-С₆H₁₄ и н-С₇H₁₆ при 100 %-ной относительной влажности (рис. 14б).

При введении в защитную композицию C₁₆H₃₃NH₂ качественная картина остается той же. При 70 %-ной влажности скорости массопереноса в композициях с н-деканом и н-пентадеканом совпадают (рис. 15а). С повышением относительной влажности до 100 % массоперенос вообще одинаков для всех исследуемых растворителей, исключением является н-пентадекан (рис. 15б).

Замена индивидуальных аминов на их гомологическую смесь (жирные амины) приводит к росту толщины защитного барьерного покрытия и облегчению массопереноса воды (рис. 16). В остальном сохраняются закономерности, характеризующие зависимость влагопереноса от природы растворителя и концентрации присадки, наблюдаемые для индивидуальных аминов.

Композиции, содержащие гомологическую смесь АТК, также более проницаемы при 100 %-ной относительной влажности по сравнению с таковыми в случае индивидуальных аминов (рис. 17а, 17б). В остальном закономерности остаются теми же.

Составы, содержащие гомологическую смесь АГТК на базе всех исследуемых растворителей, в течение первых 4-х часов эксперимента наиболее эффективно тормозят массоперенос воды по сравнению другими композициями RNH₂. После 4-х часов экспозиции для всех исследуемых композиций АГТК резко увеличивается массоперенос влаги (рис. 17в, 17г). Как при 70, так и при 100 %-ной относительной влажности скорость

массопереноса для всех исследуемых составов (кроме таковых на базе н-пентадекана) одинакова.

Замена композиций алифатических аминов на составы с гомологической смесью оксигетилированных аминов C₁₀₋₁₄ в качестве присадки увеличивает массоперенос как при 70, так и при 100 %-ной относительной влажности воздуха (рис. 18а, 18б). Зависимость массопереноса от продолжительности эксперимента, как и в случае с алифатическими аминами, хорошо аппроксимируется уравнением прямой линии. Скорость переноса влаги через пленку барьерного покрытия практически не зависит от природы растворителя. Исключением являются составы на базе н-С₁₅H₃₂, для которых она несколько меньше (рис. 18а, 18б).

Замена гомологической смеси оксигетилированных аминов на смесь с более длинной углеводородной цепью (ОЭА C₁₆₋₁₈) не приводит к каким-либо заметным изменениям (рис. 18в, 18г). Наблюдаются те же величины скорости массопереноса, что и для составов с более низкими гомологами.

Подобный эффект, вероятно, объясняется тем, что оксигетилированные амины обладают заметно меньшим загущающим эффектом по сравнению с алифатическими, т. е. ослаблено взаимодействие ПАВ с радикалами сольвента. Следовательно, меньше и толщины стационарных барьерных пленок, что облегчает диффузию через них молекул воды и частиц коррозионно-агрессивных компонентов.

Одним из самых эффективных как ингибиторов коррозии СтЗ, так и загустителей аполярных апротонных растворителей в изученном ряду ПАВ является гидразек-89. Это узкая фракция гомологов со сравнительно коротким углеводородным радикалом ($n_c = 8-9$) и громоздкой полярной группой с двумя соседними атомами азота. Следствием этого является как плохая растворимость в воде, так и в углеводородах и выраженная склонность к Г89 мицеллообразованию за счет

Таблица 6

Зависимость параметров « ρ » и « b » уравнения (2) от природы ПАВ при 100 %-ной относительной влажности воздуха

ПАВ	ρ , г/см ² ·ч	b , г/см ² ·ч
АТК	0,268	0,009
C ₁₀₋₁₆ H ₂₁₋₃₃ NH ₂	0,185	0,004
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	0,180	0,005

водородных связей, а при высоких концентрациях – к формированию связнодисперсных систем [3]. Высоковязкие композиции Г89 обладают выраженной солубилизирующей способностью, т. е. могут связывать воду в ядрах обратных мицелл, форма которых зависит от концентрации присадки [3]. Для составов Г89 на базе всех изученных алканов величина $d\Delta m/d\tau > 0$ (рис. 19 и 20). Зависимость $\Delta m = f(\tau)$ удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой. Коэффициент $k = \partial\Delta m/\partial\tau$ повышается при увеличении влажности воздуха (табл. 7). Водопроницаемость покрытий

уменьшается с увеличением концентрации Г89 (рис. 19–21) и ростом длины углеводородного радикала алкана (рис. 21).

Влагопроницаемость барьерных пленок композиций Г89 мало отличается от таковой других ПАВ при прочих равных условиях (табл. 1–4, 7). Например, $k_{Г89}$ близка таковой АД и $C_{17}H_{33}CONH_2$ на базе $n-C_7H_{16}$ при 70 %-ной относительной влажности воздуха ($C_{ПАВ} = 10$ мас. %) и КО, $C_{12}H_{25}NH_2$, $C_{21}H_{41}CONH_2$ на основе $n-C_{10}H_{22}$ при $H = 100$ %.

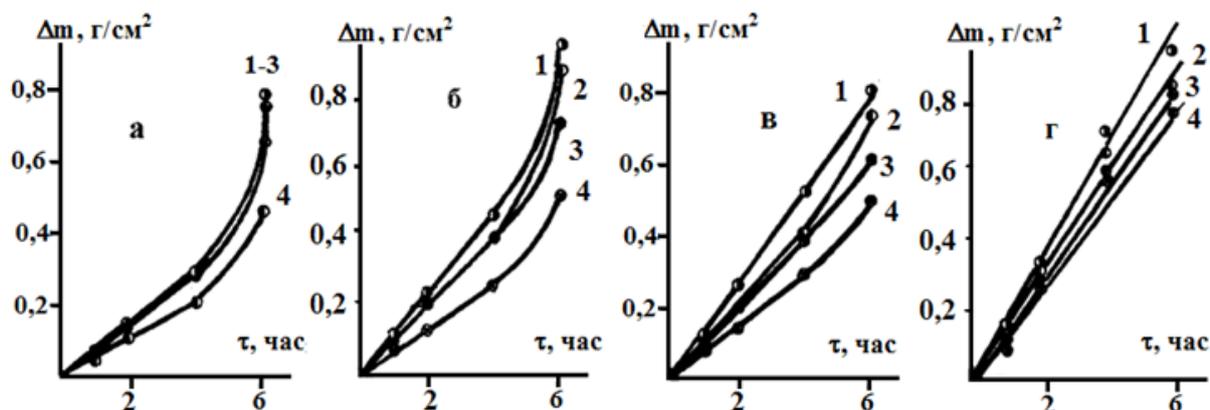


Рис. 17. Привес цеолита как функция времени экспозиции τ при 70 (а, в) и 100 %-ной (б, г) относительной влажности воздуха под пленкой составов с АТК (а, б) и АГТК (в, г). Алкан: 1 – $n-C_6H_{14}$; 2 – $n-C_7H_{16}$; 3 – $n-C_{10}H_{22}$; 4 – $n-C_{15}H_{32}$. Самина = 10 мас. %

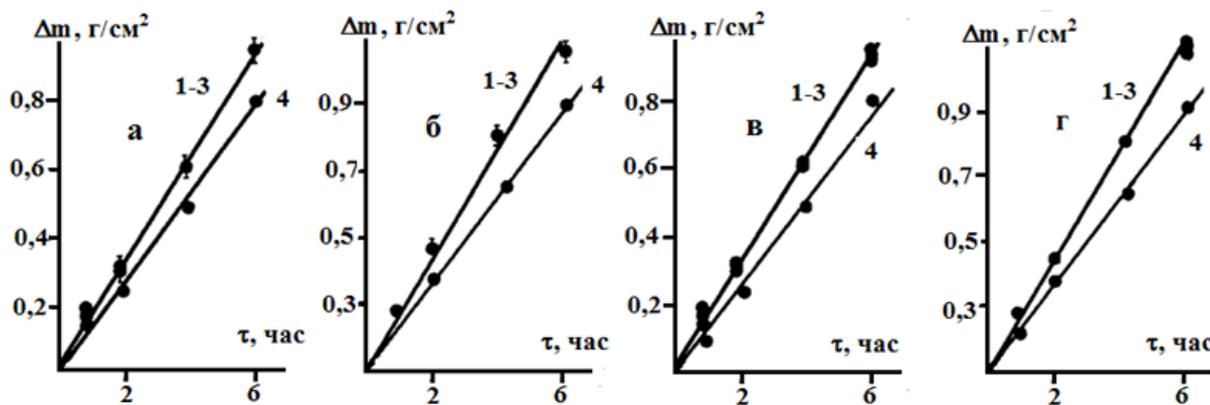


Рис. 18. Привес цеолита как функция времени экспозиции τ при 70 (а, в) и 100 %-ной (б, г) относительной влажности воздуха под пленкой составов с гомологической смесью ОЗА C_{10-14} (а, б) и C_{16-18} (в, г). Алкан: 1 – $n-C_6H_{14}$; 2 – $n-C_7H_{16}$; 3 – $n-C_{10}H_{22}$; 4 – $n-C_{15}H_{32}$. $C_{ОЗА} = 10$ мас. %

Таблица 7

Величины $d\Delta m/d\tau$ для покрытий композиций Г89, где Δm – величина привеса влагопоглотителя (цеолит) за время τ . Числитель – 70, знаменатель – 100 %-ная относительная влажность воздуха.
Без покрытия $k = 0,26/0,40$ г/(см²·ч)

$C_{ПАВ}$, мас. %	$d\Delta m/d\tau$, г/(см ² ·ч), в растворителе			
	н-гептан	н-октан	н-декан	н-пентадекан
1	–/–	0,26/0,36	0,22/0,25	0,14/0,20
3	0,23/0,38	0,21/0,36	0,15/0,17	0,12/0,15
5	0,17/0,26	0,17/0,27	0,15/0,15	0,10/0,14
10	0,17/0,28	0,14/0,16	0,12/0,14	0,09/0,11

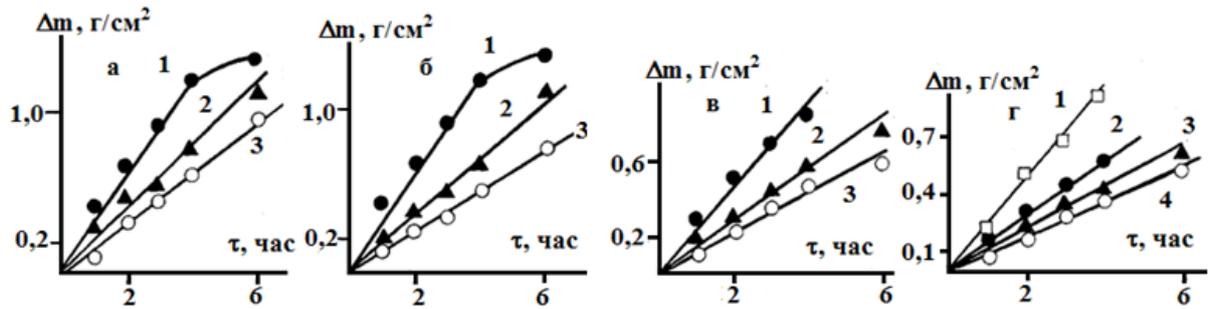


Рис. 19. Зависимость массы поглощенной цеолитом воды от времени (пленки на основе композиций Г89 и алканов). $H = 70$ %. Растворитель: а – н-гептан; б – н-октан; в – н-декан; г – н-пентадекан. $C_{Г89}$, мас. %: 1 – без покрытия; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10

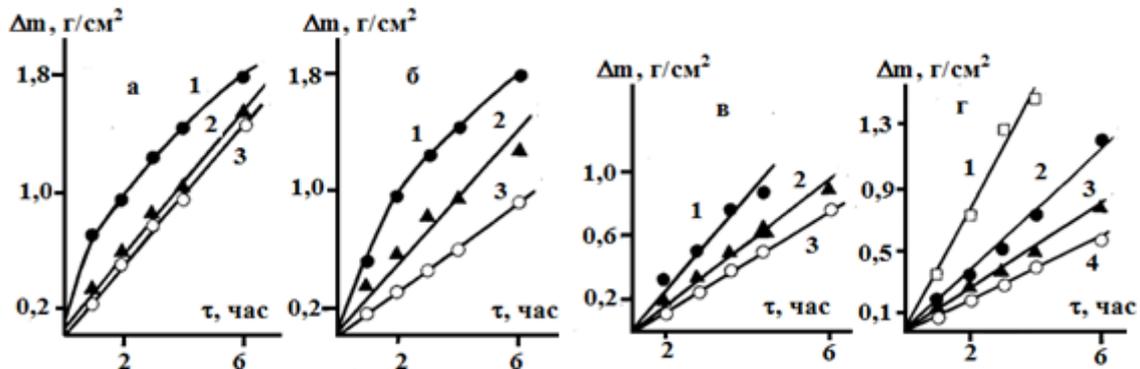


Рис. 20. Зависимость массы поглощенной цеолитом воды от времени (пленки на основе композиций Г89 и алканов). $H = 100$ %. Растворитель: а – н-гептан; б – н-октан; в – н-декан; г – н-пентадекан. $C_{Г89}$, мас. %: 1 – без покрытия; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10

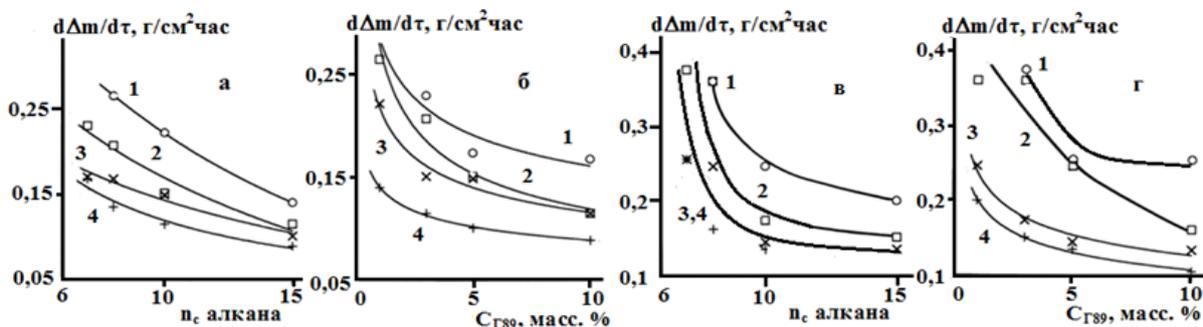


Рис. 21. Зависимость скорости массопереноса воды $k = dm/dt$ через покрытие от n_c алкана (а, в) и $C_{Г89}$ (б, г). $H = 70$ (а, б) и 100 % (в, г). Растворитель: 1 – н-гептан; 2 – н-октан; 3 – н-декан; 4 – н-пентадекан. $C_{Г89}$, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10

Барьерные пленки, как не содержащие ПАВ, так в присутствии антикоррозионных присадок, не способны прекратить доступ воды к поверхности металла. Расчеты [4] показали, что даже при снижении скорости переноса H_2O на 80–90 % (по сравнению с незащищенной поверхностью) подводимой воды достаточно для протекания парциальных электродных реакций со скоростью, большей скорости коррозии, определенной экспериментально, т. е. массоперенос воды не лимитирует скорость процесса в целом.

Возможны, по крайней мере, две причины появления проникающей в поры покрытия водной фазы. Первая – образование в результате конденсации водной фазы на внешней поверхности масляного барьерного слоя, которая постепенно заполняет поры, а на ней образуется новый слой. Рост относительной влажности воздуха от 70 до 100 % стимулирует этот процесс.

Более вероятной причиной появления влаги в каналах является ее капиллярная конденсация в результате снижения парциального давления насыщенного пара в капиллярах (P_k) по сравнению с гладкой поверхностью (P_s) в соответствии с известным уравнением [5]:

$$P_k = P_s \cdot \exp(2\sigma \cdot V_m / rRT), \quad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; V_m – молярный объем конденсирующегося пара; r – радиус капилляра; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура процесса. В силу разного диаметра капилляров, способность влаги к конденсации в них различна. Не исключено, что, попадая в поры на границе пленка – воздух, вода конденсируется не сразу, а начиная с определенного удаления от потолка масляной фазы. Естественно, что молекулы H_2O с дли-

нами связи $L_{o-n} = 0,096$ нм, $L_{n-n} = 0,15$ нм и углом между связями $\sim 104,5^\circ$ [6] легко входят в каналы. Уже на начальном этапе капиллярная конденсация начинает эффективно протекать и в каналах с $r \leq 200$ нм.

Отметим, что возможность капиллярной конденсации, обусловленной снижением давления насыщенного пара воды в капиллярах, может быть поставлена под сомнение в силу гидрофобности углеводородной основы пленки и полифункциональной присадки. Однако следует учесть, что уровень гидрофобности, который позволил бы однозначно оценить пределы протекания капиллярной конденсации, требует знания конкретных критериев, которые сегодня отсутствуют. В фундаментальное уравнение (3) входит лишь поверхностное натяжение жидкости (в данном случае алкана или минерального масла), которое таковым критерием не является. Например, если стенки каналов образованы полярными группами ПАВ, выведенными в результате самоадсорбции из внешнего аполярного апротонного растворителя в ядра обратных мицелл, то стенки пор становятся гидрофильными, а их σ не равно таковому углеводородного сольвента на границе жидкость – газ.

В то же время железо и углеродистая сталь являются гидрофильными объектами, хотя краевой угол смачивания на них воды и водных эмульсий типа масло/вода составляет $77...82^\circ$ [7].

Общие закономерности возможной диффузии через несплошности масляной пленки паров воды приведены в [3]. Возможны три механизма процесса:

- 1) молекулы, ударяясь о стенки капилляра, сразу отражаются от них и вновь сталкиваются и т. д.;
- 2) столкнувшись со стенками капилляра, молекулы воды остаются на них некоторое время, испаряются, затем все начинается сначала;
- 3) адсорбированные молекулы воды двигаются вдоль стенок капилляра (двумерная поверхностная диффузия) в течение определенного времени τ .

При рассмотрении молекулярной диффузии также нельзя игнорировать тот факт, что слабое дисперсионное взаимодействие вода – масло «обезличено» [8], т. е. не столько масло «не любит» воду, сколько вода «не любит» масло. Эта несимметричная взаимная неразстворимость обусловлена тем, что в рыхлой структуре масла гораздо легче создать полость, соизмеримую по объему с молекулой воды, чем, разорвав водородные связи между молекулами H_2O , разместить в образовавшейся полости громоздкие молекулы компонентов масла. Таким образом, молекулы H_2O могут диффундировать непосредственно через масляное покрытие, минуя капилляры.

Возможно, вклады капиллярной конденсации и диффузии H_2O в виде пара во влагонепроницаемость антикоррозионных покрытий соизмеримы.

В присутствии ПАВ в композиции формируется определенная пространственная структура, отличная от таковой сольвента, независимо от того, является ли ингибитор эффективным загустителем или нет. При этом изменяется эффективное суммарное сечение несплошностей в барьерной пленке.

Если допустить, что такие капилляры неподвижны, то на масляную пленку можно перенести закономерности массопереноса веществ, предложенные для полимерных мембран, учитывая, что качественно характер физико-химического взаимодействия составляющих

мембраны структурных единиц аналогичен таковому в масляных покрытиях. Количественно различия вызваны большей длиной углеводородной цепи полимеров мембраны, чем мономеров, входящих в состав исследуемых покрытий. Подобный подход позволяет выяснить физический смысл $k = d\Delta m/dt$.

Перенос воды через капиллярно-пористую защитную пленку выражается уравнением [9]:

$$\frac{\Delta m}{\tau \rho} = \frac{\pi \sum n_i r_i^4}{8\eta l} \Delta P, \quad (4)$$

где Δm – масса воды, г/см²; η – динамическая вязкость воды или водного раствора электролита, Па·с; n_i – число пор i -го радиуса; P_1, P_2 – давление паров воды над и под пленкой соответственно. P_1 и P_2 можно рассчитать по уравнению Томсона–Кельвина:

$$P_k = P_s \cdot \exp(2\sigma \cdot V_m / rRT). \quad (3)$$

Обозначим $\pi \sum_i n_i r_i^4 = Q$, где $r_i = 0,01-0,1$ мкм

[5]. Тогда уравнение (4) принимает вид:

$$\Delta m = \frac{Q\rho}{8\eta l} \Delta P \tau, \quad (5)$$

где $\frac{Q\rho}{8\eta l} \Delta P = \text{const}$, что следует из условий эксперимента. Величина k из (1) задается уравнением:

$$k = \frac{\pi \sum_i n_i r_i^4 \rho}{8\eta l} \Delta P. \quad (6)$$

Предположим, что величина Q характеризует долю площади поверхности металла, на которой отсутствует масляное покрытие, или суммарную площадь роевого ДЭС, обеспечивающего протекание электрохимической коррозии. Это справедливо, если на участках металла, покрытых масляной пленкой, коррозионный процесс подавлен и ДЭС отсутствует.

Из уравнения (6) следует, что скорость массопереноса воды через капилляры не зависит от вязкости композиций, т. к. η – динамическая вязкость воды или водного раствора электролита. Величина k обратно пропорциональна толщине барьерной пленки l , которая, в свою очередь, является функцией вязкости композиций по уравнению Левича [10]. k прямо пропорционально ΔP , которая повышается симбиозом с относительной влажностью воздуха ($H = P_1/P_0$, где P_1 и P_0 – соответственно, фактическое давление водяного пара в эксикаторе и давление насыщенного пара при фиксированных исследуемых условиях), и величине Q , зависящей от структуры покрытия (табл. 8). Величины Q рассчитаны по уравнению (5). Легко видеть, что значение Q уменьшается с ростом n_c растворителя (табл. 7) и зависит от природы ПАВ. Причем это влияние ослабевает при переходе к тяжелым алканам.

Таблица 8

Величины Q , $\text{мкм}^4/\text{см}^2$ для алкановых растворов КОСЖК, ТВК-2 и Г89 ($C_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %)

ПАВ	Q , $\text{мкм}^4/\text{см}^2$, в растворителе			
	н-октан	н-нонан	н-декан	н-пентадекан
КОСЖК	25	23	20	11
ТВК-2	41	34	22	11
Г89	21	20	9	8

Снижение скорости массопереноса воды через покрытия при увеличении длины углеводородного радикала аполярного растворителя может быть обусловлено уменьшением коэффициента диффузии водяного пара при повышении η растворов ПАВ в алканах или минеральных маслах.

Уменьшение влагопереноса с повышением $C_{\text{ПАВ}}$, вероятно, объясняется солубилизацией воды обратными мицеллами. Это, однако, не может полностью предотвратить массоперенос воды. Молекула воды, перемещаясь из ядра одной мицеллы к ядру другой, достигает, в конце концов, металлической поверхности. С повышением содержания ПАВ в композиции возможно превращение сферических мицелл в цилиндрические, пластинчатые и пр. При наличии цилиндрических мицелл, ориентированных осью цилиндра нормально к металлической поверхности, видимо, образуются гидрофильные капилляры. Они могут способствовать и молекулярной диффузии, и связыванию воды в покрытии за счет обратной солубилизации и капиллярной конденсации. Тогда скорость массопереноса воды будет определяться соотношением скоростей этих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
2. *Румянцев Ф.А.* Кинетика электродных процессов и коррозия меди под тонкими пленками ингибированных масляных композиций в нейтральных и кислых средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2006. 23 с.
3. *Таныгина Е.Д.* Полифункциональные свойства производных полиэтиленполиамина и диметилгидразина как маслорастворимых ингибиторов коррозии: дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2000. 180 с.

4. *Шубина А.Г.* Высшие алифатические амины как полифункциональные компоненты антикоррозионных консервационных материалов на масляной основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2001. 23 с.
5. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1984. 368 с.
6. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1961.
7. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
8. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
9. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.
10. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., соглашение № 14.В37.21.08.33.

Поступила в редакцию 18 февраля 2013 г.

Tanygina E.D., Tsygankova L.E., Bernatzkiy P.N., Uryadnikov A.A. APOLAR SOLVENT NATURE INFLUENCE ON WATER PERMEABILITY OF ANTICORROSIVE COMPOSITIONS

Water permeability of the compositions of surface active substances on base of pure alkanes or industrial oil was investigated. It was shown, that the increasing of the SAS concentration and alkanes hydrocarbon chain growth promote the downward of the composition's water permeability due to the structure of the barrier film.

Key words: water permeability; surface active substances; diffusion; capillary condensation; micelle formation.