

ПАВ. Например, дипольный момент амидов в $\approx 2,5$ раза больше, чем у аминов, так же как и величина отрицательного заряда на атоме азота в амидах по модулю

превышает таковую в аминах (расчеты на основе программы Hyperchem).

ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ АМИНОВ В ИНДУСТРИАЛЬНОМ МАСЛЕ

© С.А. Закурнаев, О.А. Фоменков

При деградации масляных противокоррозионных покрытий под действием атмосферных осадков возможно образование эмульсий. В роли эмульгатора выступает активное начало защитного состава – поверхностно-активное вещество. В ряде случаев обводненные антикоррозионные композиции обнаруживают большую защитную эффективность, чем исходные «безводные» масляные растворы ПАВ. Это, как правило, сопровождается увеличением вязкости покрытия и его толщины. В данной работе в качестве противокоррозионной присадки (эмульгатора) использованы первичные и вторичные RNH_2 : дистиллированные амины ($\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{14}$), КО высших алифатических аминов ($\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{14}$), аминов фракции ($\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{22}$). Микроскопический анализ при 480-кратном увеличении обводненных композиций, полученных при интенсивном перемешивании ($t = \text{const}$, $t = 20^\circ\text{C}$, 20 мин.) в делительной воронке с рубашкой равных объемов 10 %-ной композиции ПАВ с индустриальным маслом И-20А и дистиллированной воды с последующим отстаиванием, в присутствии жир- или водорастворимых красителей показывает, что имеет место образование эмульсий в/м, т. е. гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) ПАВ смещен в сторону масла. ГЛБ связан с константой распределения ПАВ между маслом и водой, таким образом характеризует и склонность ПАВ к переходу в полярный растворитель, без которого невозможно образование двойно-

го электрического слоя на металлической поверхности. Таким образом, эмульгирующая способность противокоррозионной присадки – это важная характеристика консервационного состава. Одним из проявлений эмульгирующей способности ПАВ является дисперсность и кинетическая устойчивость эмульсий.

Дисперсность эмульсий увеличивается с ростом длины углеводородного радикала ПАВ (R). Коэффициент водопоглощения ρ , характеризующий максимальный объем воды, поглощаемый единицей объема масляной композиции в равновесных условиях, не растет с увеличением R амина; $\rho = 0,1$ для дистиллированных аминов и $\rho = 1$ для аминов $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{22}$. Данные эмульсии кинетически устойчивы, не расслаиваются в течение 3 месяцев после образования. Эмульгирующая способность иллюстрирует возможность обратной солюбилизации воды мицеллами ПАВ. Солюбилизация может иметь место при нанесении масляного покрытия на влажную поверхность металла, а также играет значительную роль при транспорте молекул или капель воды через покрытие. При наличии водной пленки, а следовательно, и роевого двойного электрического слоя на поверхности металла происходит перераспределение ПАВ между маслом, водой и металлической поверхностью, на которой в результате адсорбции ПАВ по гетероатому (N) изменяется скорость парциальных электродных реакций.

АНАЛИЗ ЗАГУЩАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЯМ

© Е.Д. Таныгина

Изучение структуры пленок защитных композиций неполярного растворителя и ПАВ имеет большую практическую значимость, поскольку вязкость определяет устойчивость консервационного материала к атмосферным воздействиям и эффект последействия.

Введение поверхностно-активных веществ в неполярные растворители часто сопровождается образованием супрамолекулярных систем. Изучение свободнодисперсной системы сводится к рассмотрению отдельного малого объекта с некоторой областью окружающей его среды.

Таблица 1

Параметры кривых $v-t$	$C_{\text{ПАВ}}$, мас. %, в алкане (числитель – 1, знаменатель – 10 мас. %)							
	H-C ₇ H ₁₆		H-C ₉ H ₂₀		H-C ₁₀ H ₂₂		Масло И-20А	
	0	1/10	0	1/10	0	1/10	0	1/10
Δv , мм ² с ⁻¹ , (20 °С)	0	-0,12/-0,08	0	0/0,07	0	0,07/0,92	0	27/27
v/v_0 (20 °С)	1	0,86/0,88	1	1,00/1,08	1	1,06/1,85	1	1,50/1,50
E^* , кДж/моль при 20 °С	0,83	0,33/0,33	0,66	0,42/0,55	0,67	0,83/0,67	3,32	3,51/3,69
E^* , кДж/моль при 80 °С	–	0,33/0,33	0,50	0,42/0,55	0,42	0,55/0,48	1,66	0,98/1,48

Цель данной работы – исследование кинематической вязкости композиций дистиллированных аминов C_{10–14} (содержание первичных аминов равно 87,5, вторичных – 4,6; углеводов – 7,9 %) и алканов C_{7–10} или индустриального масла И-20А. Индивидуальные алканы позволяют оценить влияние природы неполярного растворителя, т. к. при этом отсутствуют синергетики и антагонисты RNH₂. Загущающее действие рассчитывали по формуле:

$$\Delta v = v_{k,i} - v_i^o,$$

где $v_{k,i}$ и v_i^o – соответственно кинематическая вязкость композиции и чистого растворителя (таблица 1).

Введение ПАВ в индивидуальные неполярные растворители иногда сопровождается уменьшением кинематической вязкости (эффект разбавителя). Кажущаяся энергия активации вязкого течения E^* зависит от температуры. Вероятно, это связано с образованием обратных мицелл при понижении температуры. Часто $d\Delta v/dC_{\text{ПАВ}} > 0$, $d\Delta v/dn_{\text{с алкана}} > 0$ при прочих равных условиях. Изученные композиции представляют собой ньютоновы жидкости, для которых v/v_0 характеризует объемную долю мицелл ПАВ. $d(v/v_0)/dn_{\text{с алкана}} > 0$, вероятно, вследствие увеличения толщины сольватных оболочек.

ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ АМИНОВ В КОМПОЗИЦИИ С АЛКАНАМИ

© Е.Д. Таныгина

К структурированным защитным пленкам масло-растворимых ПАВ применимы некоторые представления, развитые для полимерных мембран, в частности, понятия диффузионной проницаемости и водопроницаемости. Расчет диффузионной проницаемости P можно проводить по формуле [1]:

$$P = D \left[\frac{1+bx}{1+x} \right] \exp \left[\frac{-\beta(1-\alpha)x}{1+\alpha x} \right],$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии; α , β и b – экспериментальные константы для данного вещества при $t = \text{const}$; x – параметр, выражающий содержание воды в мембране; $x = (1-\varepsilon)/\varepsilon$, ε – объемная доля воды в мембране. Водопроницаемость оценивается объемом жидкости, прошедшей через единицу поверхности за единицу времени при единичном перепаде

давления. Водопроницаемость защитных пленок, как и гидрофобных мембран, обусловлена малыми размерами молекулы воды, кластеров из молекул воды и их взаимодействием с полярными группами полимерной матрицы или молекул ПАВ. Если известны α , β , ε и b , то можно рассчитать проницаемость защитной пленки для любого полютанта, стимулирующего атмосферную коррозию техники, хранящейся на открытой площадке.

Водопроницаемость оценивали по изменению массы цеолита марки NaX-B-2Г, отнесенной к единице площади отверстий в перфорированных крышках ячеек, Δm (г/см²) (таблица 1). На крышки ячеек, помещенных в эксикаторы с 70 и 100 %-ной относительной влажностью воздуха RH, предварительно наносили пленку композиции дистиллированных аминов C_{10–14} (содержание первичных аминов – 87,5, вторичных – 4,6; углеводов – 7,9 %) и алканов C_{7–10} (15–20 мкм). Продолжительность эксперимента $\tau = 1-6$ ч.

Скорость массопереноса воды через защитную пленку k зависит от RH. $dk/(RH) < 0$, $dk/dC_{\text{ПАВ}} < 0$. Зависимость k от длины углеводородного радикала алкана имеет неоднозначный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tone S., Shinohara K., Igorashi Y., Otake T. // J. of membrane science. 1984. V. 19. P. 195-208.

Таблица 1

RH, %	$k = (\partial \Delta m / \partial \tau)_{C_{\text{ПАВ}}, H, n_c}$, г/см ² ч, при $C_{\text{ПАВ}}$ в алкане (числитель – 1; знаменатель – 10 мас. %)					
	H-C ₇ H ₁₆		H-C ₉ H ₂₀		H-C ₁₀ H ₂₂	
	0	1/10	0	1/10	0	1/10
70	0,50	0,38/0,33	0,67	0,33/0,28	0,50	0,30/0,42
100	0,50	0,33/0,20	0,28	0,25/0,13	0,67	0,09/0,21