

УДК 620.193

ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И АДсорбЦИЯ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ПАВ НА Ст3 ИЗ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ АЛКАНОВ

© В.И. Вигдорович, Е.Д. Таныгина, О.С. Петрова

Vigdorovich V.I., Tanygina E.D., Petrova O.S. The protective efficiency and adsorption of homological SAS mixtures on steel St3 from alkan-based compositions. The protective efficiency and adsorption of homological mixtures RCOOH, R-CO-NH₂(CH₂-CH₂-NH)_n, [H_{2n+1}C_n⁺NH₂-NH(CH₃)₂]Cl⁻ on steel St3 from a hydrocarbon phase was investigated. The protective action, retardation of anode ionisation and surface coating as function of concentration and the nature of SAS and the length of a hydrocarbon radical of a solvent were compared. It is shown that the investigated SAS retard corrosion on the blocking mechanism.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема механизма действия водо-, водо-масло- и маслорастворимых ПАВ на скорость коррозии еще далека от своего решения. В [1] получены уравнения свободной энергии адсорбции ΔG_A^0 и энергии взаимодействия адсорбированной молекулы ПАВ с железом из водного раствора. В кинетическое уравнение, связывающее скорость коррозии с логарифмом концентрации ПАВ, входит адсорбционная постоянная В и, следовательно, свободная энергия адсорбции ΔG_A^0 . В [2, 3] приводится уравнение:

$$\Delta G_A^0 = \Delta G_{\text{ВЫЖ}}^0 + \Delta G_{\text{Ме-ПАВ}}^0 - v \Delta G_{\text{Ме-H}_2\text{O}}^0, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{ВЫЖ}}^0$ – стандартная свободная энергия выжигания органической молекулы из объема раствора на поверхность раздела фаз, $\Delta G_{\text{Ме-ПАВ}}^0$, $\Delta G_{\text{Ме-H}_2\text{O}}^0$ – соответственно стандартные свободные энергии связи молекул ПАВ и воды с металлом, v – число молекул H₂O, вытесняемых из адсорбционного слоя одной молекулой ПАВ. $\Delta G_{\text{Ме-ПАВ}}^0$ – функция потенциала ионизации молекулы. Свободная энергия донорно-акцепторного взаимодействия ПАВ с металлом при $v = \text{const}$ зависит от потенциала ионизации ПАВ (1) [1]. На металлах с высокой гидрофильностью эта энергия зависит от v . Максимум кривой ΔG_A^0 – I обусловлен не столько резонансным потенциалом донорно-акцепторного взаимодействия, сколько влиянием v и $\Delta G_{\text{ВЫЖ}}^0$ на свободную энергию адсорбционного вытеснения воды [2, 3].

В [1] приведена оценка времени жизни молекулы на поверхности металла, которое можно оценить по уравнению:

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H_{\text{адс}} / RT), \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{адс}}$ – энтальпия адсорбции. Если τ мало, то молекула свободно перемещается по поверхности металла, велико – фиксирована на адсорбционном центре, и ее поверхностная диффузия затруднена.

Когда речь идет о масляных защитных пленках, возникает много вопросов, связанных с тем, что на поверхности стали эти композиции вытесняют воду, следовательно, ПАВ адсорбируются из масляной фазы, тогда для свежего покрытия в уравнении (1) член $\Delta G_{\text{ВЫЖ}}^0$ претерпевает изменения, а $v \Delta G_{\text{Ме-H}_2\text{O}}^0 = 0$.

Кроме того, маслорастворимые ПАВ часто образуют свободно- или связнодисперсные мицеллярные растворы. Таким образом, донорно-акцепторное взаимодействие ПАВ и металла требует либо разрушения структуры, либо смещения равновесия:

молекулы ↔ обратные мицеллы

в сторону мономерных частиц, что реализуется, например, при нагреве композиций. Если на поверхности стали адсорбируются сольватированные молекулами неполярного растворителя или обратные мицеллы, то о донорно-акцепторном взаимодействии говорить не приходится, поскольку к поверхности, видимо, обращены углеводородные радикалы компонентов масла. В связнодисперсной системе взаимодействие ПАВ – металл, из-за отсутствия перемещения структурных единиц относительно дисперсионной среды, вообще имеет непредсказуемый характер, определяемый стохастическим расположением частиц при нанесении защитной пленки.

По данным коррозионных, натурно-стендовых и электрохимических исследований, ни один масляный консервационный материал не подавляет нацело электрохимическую коррозию стали. Следовательно, парциальные электродные реакции получают воду в количестве, достаточном для формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности стали и гидратации продуктов анодной ионизации. Но это не означа-

ет, что адсорбция ПАВ происходит из водной фазы на поверхности, поскольку при нанесении покрытия воды на поверхности металла еще нет. Тогда электрохимическая коррозия, предполагающая участие воды и в анодной, и в катодной реакции, при 100 %-ной степени заполнения ингибитором поверхности металла обусловлена десорбцией ПАВ с последующей адсорбцией молекул воды, либо смешанной адсорбцией. Но это не снимает всех возникающих вопросов. Для получения дополнительных экспериментальных данных в представленной работе исследована дифференциальная емкость ДЭС и степень заполнения поверхности Ст3 Θ гомологическими смесями ПАВ из растворов в алканах, имитирующих масляные консервационные составы для защиты техники от атмосферной коррозии. Величина Θ сопоставлена с защитной эффективностью покрытий на основе неполярных апротонных индивидуальных растворителей и гомологических смесей азот- и кислородсодержащих ПАВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

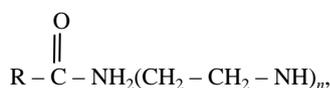
В качестве поверхностно-активных веществ использовали:

– КОСЖК (ГОСТ 21046-82) в концентрации до 20 мас.% с кислотным числом 100 мг КОН/г, содержащие 86 мас.% $C_nH_{2n+1}COOH$ с $n_c = 21-25$, остальное – неомыляемые полимерные кислоты с $n \geq 36$;

– гидразекс-89 (Г89) до 10 мас.% с активным началом, характеризующимся условной молекулярной

формулой: $[H_{2n+1}C_n N H_2-NH(CH_3)_2]Cl^-$; $n_c = 8-9$ (получен в ГНЦ «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург);

– аминоксид ТВК-2 (концентрация до 20 мас.%) с условной формулой:



где R – алифатический углеводородный радикал $n_c = 20-25$, $n = 2-5$. ТВК-2 – продукт взаимодействия полиэтиленполиамина (ПЭПА) 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.

Растворители – индивидуальные алканы нормального строения квалификации ч. д. а.: $n-C_7H_{16}$; $n-C_8H_{18}$; $n-C_9H_{20}$; $n-C_{10}H_{22}$; $n-C_{15}H_{32}$.

Адсорбционную способность алкановых растворов ПАВ, оцениваемую по степени заполнения ими поверхности электрода (Θ), рассчитывали из результатов емкостных измерений (мост Р-5021, работающий по параллельной схеме). Использована трехэлектродная ячейка из стекла «Пирекс», цилиндрический электрод, армированный в оправку из фторопласта с закрытой подпятником торцевой поверхностью. Частота переменного тока 1000 Гц, амплитуда 10 мВ. Рабочий электрод ($S = 0,18$ см²) располагался коаксиально в платиновом ($S = 36,3$ см²). Величину Θ получали из уравнения (3) согласно [4]:

$$\Theta = (C_0 - C_j)/(C_0 - C_\infty), \quad (3)$$

где C_0 , C_j – емкость электрода соответственно в растворе фона (пленка алкана, $C_{\text{ПАВ}} = 0$) и при нанесении исследуемого состава с заданной концентрацией. C_∞ – емкость электрода, которая не изменяется с повышением концентрации ПАВ в композиции. Поляризацию электрода осуществляли из катодной области в анодную с шагом потенциала (ΔE) 100 мВ. Большая величина ΔE обусловлена отсутствием влияния потенциала электрода на емкость при прочих равных условиях. Толщина пленки композиции на поверхности РЭ 20 ± 5 мкм, фоновый раствор – 0,5 М NaCl (комнатная температура, воздушная атмосфера), $C_{\text{ПАВ}} = 3...20$ мас.%. Систематическая ошибка эксперимента при доверительной вероятности 0,95 находилась в пределах 5 % (статистическая обработка по методике малых выборок [5]).

Защитную эффективность (Z) композиций по отношению к общей коррозии (гравиметрическая оценка, экспозиция 336 часов, комнатная температура, 0,5 М NaCl) рассчитывали по формуле:

$$Z = [(K_0 - K_{\text{инг.}})/K_0] \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где K_0 и $K_{\text{инг.}}$ – соответственно скорость коррозии в отсутствие и присутствии защитной пленки, толщиной (L , гравиметрическая оценка) 20–30 мкм, которую наносили окунаем в ванну с композицией, нагретой до 70 °С (растворы Г89) или при комнатной температуре (композиции КОСЖК и ТВК-2).

Потенциостатические поляризационные измерения проведены на горизонтально расположенном электроде, армированном в эпоксидную смолу (отвердитель – полиэтиленполиамин) и покрытом пленкой защитной композиции $L \sim 20-30$ мкм в предположении образования равномерного покрытия. Использованы трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла «Пирекс» с разделенными шлифом анодным и катодным пространством (потенциостат П-5825М). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – гладкая платина. Потенциалы пересчитаны на н. в. э. Торможение анодной реакции (Z_a) получено из данных потенциостатических анодных поляризационных кривых при потенциале $-0,2$ В (0,5 М NaCl) посредством формулы:

$$Z_a = [(i_0 - i_{\text{инг.}})/i_0] \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где i_0 и $i_{\text{инг.}}$ – соответственно плотность анодного тока в отсутствие и при нанесении барьерной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Емкость стального электрода в отсутствие защитного покрытия практически не зависит от потенциала и составляет ~ 50 мкФ/см². Нанесение пленки чистого растворителя снижает дифференциальную емкость до 33 ± 3 мкФ/см² (рис. 1). Зависимость величины емкости электрода под пленкой чистого алкана от длины углеводородного радикала n_c передается рядом:



По мере повышения концентрации КОСЖК в составе алкановой пленки происходит закономерное снижение емкости, причем эффект несколько усиливается при $n_c \geq 9$ (рис. 1). Независимо от природы алкана C_∞ достигается при 15 мас.% присадки и составляет 17 (н-С₈H₁₈) и 13 мкФ/см² (н-С₁₅H₃₂).

С использованием уравнения (3) рассчитана степень заполнения поверхности Θ Ст3 компонентами КОСЖК при адсорбции из алкановых композиций (табл. 1). Степень заполнения поверхности сопоставлена с величиной защитной эффективности Z алкановых растворов КОСЖК, рассчитанной из данных коррозионных испытаний по уравнению (4), и Z_a из потенциостатических измерений (5). Величины Θ , Z и Z_a симбатно возрастают с повышением содержания КОСЖК (табл. 1).

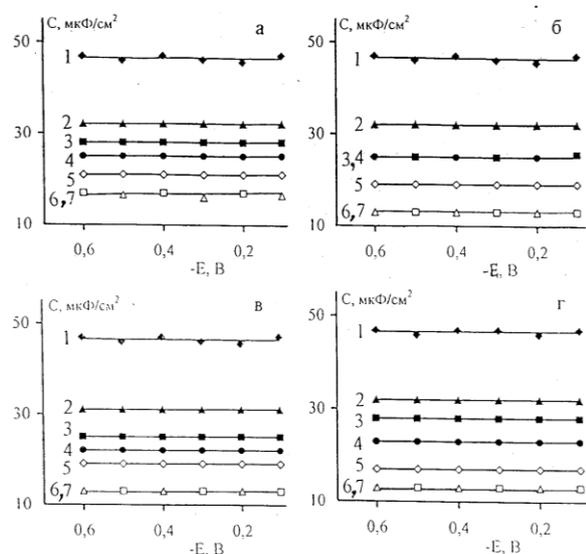


Рис. 1. Зависимость емкости стального электрода (Ст3) от потенциала. Растворитель: а – н-С₇H₁₆; б – н-С₈H₁₈; в – н-С₁₀H₂₂; г – н-С₁₅H₃₂. Концентрация КОСЖК, мас.%. 1 – без покрытия; 2 – 0; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20

В присутствии 3 мас.% КОСЖК максимальная величина Θ наблюдается при $n_c = 10$. При содержании КОСЖК 5–10 мас.% Θ для композиций на основе н-пентадекана превышает таковую для составов на базе н-октана. При $C_{КОСЖК} = \text{const}$ и $n_c = \text{const}$ $Z < Z_a$. Это, с одной стороны, свидетельствует о том, что не только степень заполнения поверхности электрода определяет защитную эффективность консервационного состава, а, с другой, о том, что при непродолжительных потенциостатических измерениях содержание воды, расходуемой в анодной реакции на поверхности стали, в пленке невелико, и адсорбция ПАВ имеет место не из водной фазы, а из пленки алкана. Z_a слабо зависит и от концентрации присадки, и от длины углеводородного радикала алкана, $Z_a \rightarrow 100\%$.

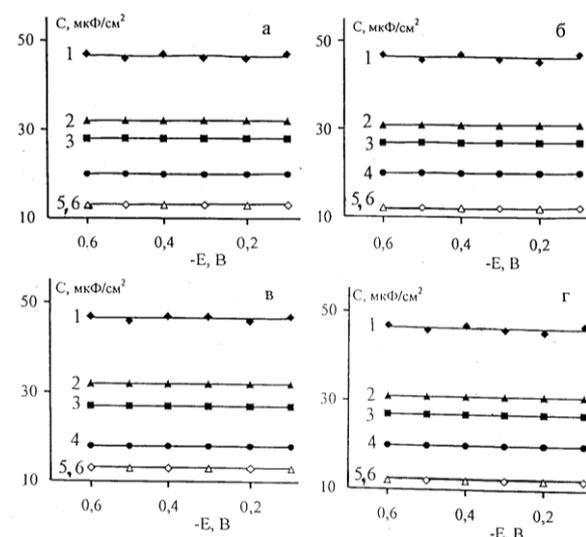


Рис. 2. Зависимость емкости стального электрода (Ст3) от потенциала. Растворитель: а – н-С₇H₁₆; б – н-С₈H₁₈; в – н-С₁₀H₂₂; г – н-С₁₅H₃₂. Концентрация Г89, мас.%. 1 – без покрытия; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10

Таблица 1

Зависимость Z , Z_a и Θ , %, композиций КОСЖК и н-алканов от концентрации присадки и природы растворителя

Алкан		$C_{КОСЖК}$, мас. %				
		3	5	10	15	20
н-С ₈ H ₁₈	Z	16	21	27	45	49
	Z_a	91	92	92	~100	~100
	Θ	27	47	73	100	100
н-С ₉ H ₂₀	Z_a	83	93	99	~100	~100
	Θ	37	37	68	100	100
н-С ₁₀ H ₂₂	Z	18	22	30	40	46
	Z_a	97	98	98	~100	~100
	Θ	28	50	67	100	100
н-С ₁₅ H ₃₂	Z	14	20	25	42	47
	Z_a	98	98	98	~100	~100
	Θ	25	50	80	100	100

Таблица 2

Зависимость Z , Z_a и Θ , %, растворов Г89 от концентрации ПАВ и n_c алкана

Алкан		$C_{Г89}$, мас. %			
		1	3	5	10
н-С ₇ H ₁₆	Z	22	19	23	29
	Z_a	–	~100	~100	~100
	Θ	45	80	100	100
н-С ₈ H ₁₈	Z	10	20	30	35
	Z_a	97	~100	~100	~100
н-С ₁₀ H ₂₂	Z	10	17	46	49
	Z_a	95	~100	~100	~100
н-С ₁₅ H ₃₂	Θ	20	55	100	100
	Z	12	20	76	89
	Z_a	95	~100	~100	~100
	Θ	25	75	100	100

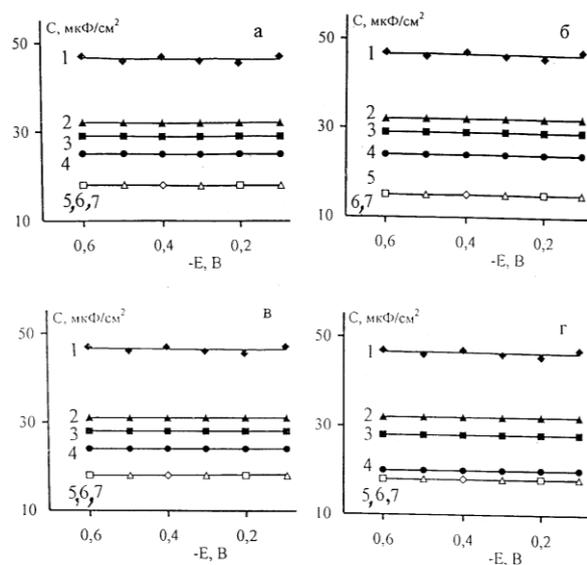


Рис. 3. Зависимость емкости стального электрода ($C_{ст}$) от потенциала. Растворитель: а – $n-C_8H_{18}$; б – $n-C_9H_{20}$; в – $n-C_{10}H_{22}$; г – $n-C_{15}H_{32}$. Концентрация ТВК-2, мас. %: 1 – без покрытия; 2 – 0; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20

Таблица 3

Связь Z и Θ (%) композиций на основе ТВК-2 и алканов с концентрацией ПАВ и n_c растворителя

Алкан		$C_{ТВК-2}$, мас. %				
		3	5	10	15	20
$n-C_8H_{18}$	Z	–	10	11	13	15
	Θ	14	50	100	100	100
$n-C_9H_{20}$	Z	–	11	13	17	20
	Θ	18	50	100	100	100
$n-C_{10}H_{22}$	Z	–	14	18	14	14
	Θ	25	54	100	100	100
$n-C_{15}H_{32}$	Z	–	27	36	37	40
	Θ	25	65	100	100	100

Введение Г89 в алканы, как и КОСЖК, уменьшает емкость стального электрода. Эффект усиливается с повышением содержания гидразекс-89 (1–10 мас.%) и практически не зависит от длины углеводородного радикала растворителя (рис. 2). 10 %-ные растворы Г89 оказывают такое же влияние на емкость электрода, как и 20 %-ные растворы КОСЖК. Независимо от природы алкана C_{∞} достигается уже при 5 мас. % Г89 и составляет 12–13 мкФ/см².

Сопоставление торможения анодной реакции, защитного действия и степени заполнения поверхности стального электрода показывает, что Z , Z_a и Θ возрастают при повышении содержания гидразекс-89 (табл. 2).

Зависимость степени заполнения поверхности электрода от природы растворителя неоднозначна, в отличие от $dZ/dn_c > 0$ и Z_a ($Z_a \approx 100\%$). Максимальная величина Θ ($C_{Г89} = 1-3$ мас. %), как правило, наблюдается для составов на основе $n-C_7H_{16}$ и $n-C_{15}H_{32}$. При $C_{Г89} = 1-3$ мас. % Θ под пленками композиций на основе $n-$

гептана превышают таковые для растворов присадки в других алканах. По аналогии с композициями на основе КОСЖК имеет место неравенство $Z < Z_a$ ($C_{Г89} = \text{const}$, $n_c = \text{const}$). Величины Z , Θ и Z_a для 10 %-ных растворов гидразекс-89 в алканах превышают таковые в случае композиций КОСЖК.

Добавка ТВК-2 к неполярным индивидуальным растворителям, подобно КОСЖК и Г89, снижает емкость стального электрода тем больше, чем выше содержание присадки ($C_{ТВК-2} = 3 \dots 20$ мас. %). При $C_{ТВК-2} = 3$ мас. % Θ увеличивается при возрастании n_c от 8 до 10 (рис. 3). Количественно влияние ТВК-2 на дифференциальную емкость электрода подобно растворам КОСЖК в алканах; независимо от n_c достигается уже при 10 мас. % присадки и составляет 17–20 мкФ/см².

Z и Θ растворов ТВК-2 в алканах монотонно возрастают при повышении содержания ПАВ и n_c растворителя (табл. 3). ТВК-2 в рассмотренном ряду ПАВ – самый неэффективный ингибитор коррозии, несмотря на высокую степень заполнения поверхности стали. Трудно сказать, какой фактор ответственен за это. С одной стороны, длина углеводородного радикала ТВК-2 близка таковой КОСЖК. С другой стороны, ТВК-2, в отличие от гомологической смеси RCOOH, содержит аминогруппы, как и Г89. Вероятно, пониженная по сравнению с КОСЖК и Г89 защитная эффективность обусловлена разветвленным углеводородным радикалом амиоамидов карбоновых кислот, включающим гетероатомы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка механизма действия ПАВ в качестве ингибиторов коррозии часто проводится на основе широко развитого в литературе подхода, суть которого в следующем. Если зависимость $\Theta = f(\ln C_{ПАВ})$ линейна, тогда процесс адсорбции ПАВ на стали подчиняется изотерме Темкина [6, 7]

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln(a_0 C_{ПАВ}), \quad (6)$$

f – параметр Темкина учитывает природу растворителя, a_0 – константа адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности.

Для блокировочного действия ингибитора характерна зависимость (7):

$$i = i_0(1 - \Theta), \quad (7)$$

где i_0 , i – соответственно плотность тока в отсутствие и при наличии ПАВ.

Энергетическое действие присадки, ведущее к изменению адсорбционного потенциала, описывается уравнением (8):

$$i = i_0 \exp(-k_1 \Theta). \quad (8)$$

Учитывая, что $Z = \frac{i - i_{инг}}{i} = 1 - \frac{i_{инг}}{i}$, а $\gamma = \frac{i_0}{i}$,
имеем $Z = 1 - \frac{1}{\gamma}$.

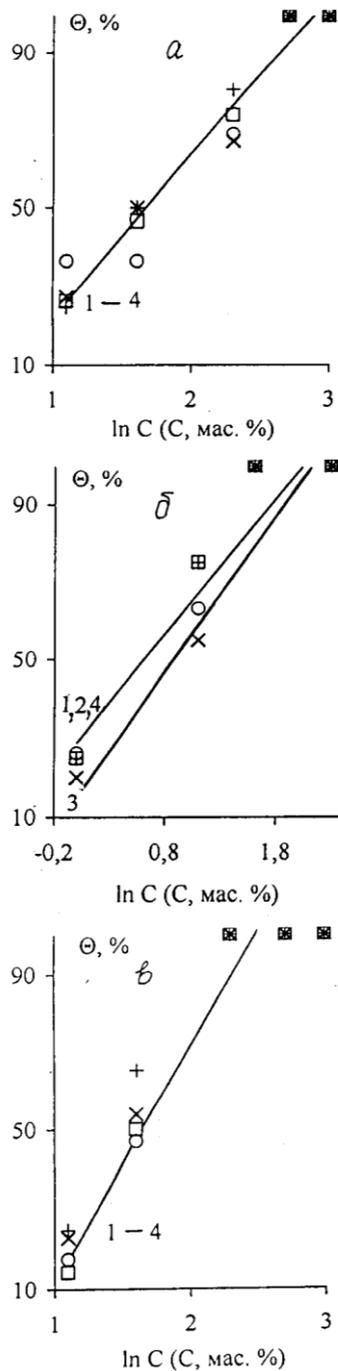


Рис. 4. Зависимость степени заполнения поверхности СтЗ Θ от $\ln C$ композиций на базе КОСЖК (а), Г89 (б), ТВК-2 (в) и н-алканов. n_c : 1 – 8, 2 – 9, 3 – 10, 4 – 15

Если $\gamma = 1/(1 - \Theta)$, то $Z = \Theta$. Следовательно, на равномерно-неоднородной поверхности при блокировочном механизме действия ингибитора имеет место линейная зависимость в координатах $Z - \ln C_{ПАВ}$, что следует из уравнения:

$$Z = a + \frac{1}{f} \ln C_{ПАВ}. \quad (9)$$

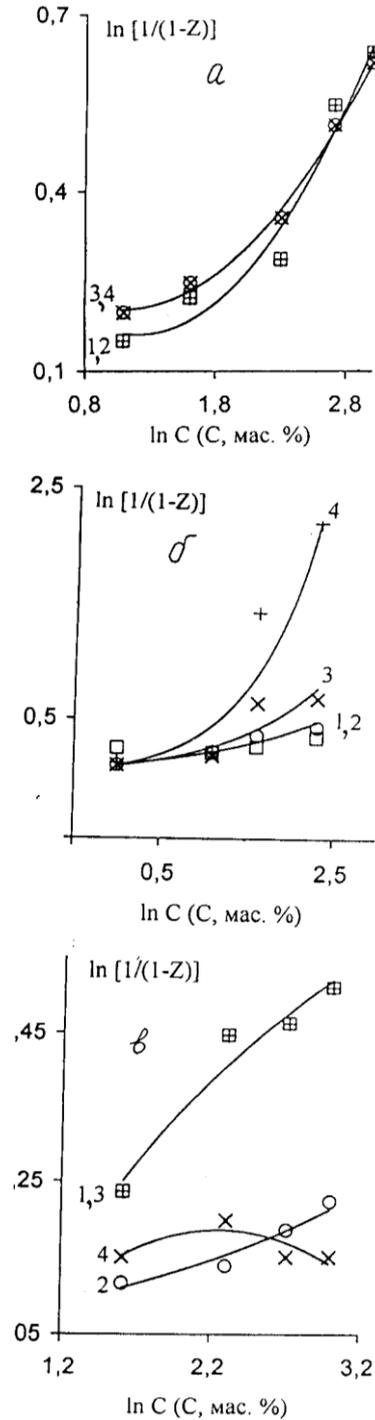


Рис. 5. Зависимость $\ln[1/(1-Z)]$ от $\ln C$ композиций на базе КОСЖК (а), Г89 (б), ТВК-2 (в) и н-алканов. n_c : 1 – 8, 2 – 9, 3 – 10, 4 – 15

Для энергетического действия ингибитора характерна линейная зависимость в координатах $\ln[1/(1-Z)] - \ln C_{ПАВ}$, что следует из уравнения:

$$\ln[1/(1-Z)] = \text{const}_1 + \frac{\text{const}_2}{f} \ln C_{\text{ПАВ}}. \quad (10)$$

В рамках подобного подхода линейная зависимость в координатах $\Theta - \ln C$ имеет место для 3–20 %-ных композиций КОСЖК (рис. 4а); составов Г89 ($C_{\text{ПАВ}} = 1 \dots 5$ мас.%) (рис. 4б), растворов ТВК-2 в концентрационном интервале 3...10 мас.% (рис. 4в). Таким образом, можно предполагать, что указанные присадки подавляют коррозию стали в результате блокировки поверхности независимо от длины углеводородного радикала неполярного апротонного индивидуального растворителя. Последнее может быть обусловлено потерей сольватной оболочки мицеллами или молекулами ПАВ при взаимодействии с металлической поверхностью.

Резкое различие степени заполнения поверхности и защитного действия присадок требует объяснения. Если предположить, что имеет место адсорбция обратных мицелл ПАВ за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия обращенных к поверхности стали углеводородных радикалов ПАВ, тогда при существенной блокировке поверхности громоздкими олигомерами $\Delta G_{\text{Ме-ПАВ}}^{\circ}$ должно быть значительно меньше $\Delta G_{\text{Ме-H}_2\text{O}}^{\circ}$. Диффузия или капиллярная конденсация в стохастически возникающих в покрытии полостях молекул или капель воды приводит к вытеснению мицелл с активных центров, ограничивая, тем самым, время

жизни олигомеров на поверхности стали. Причем, эф-

фект усиливается при наличии гетероатомов в углеводородном радикале (ТВК-2), т. е. с ростом гидрофильности ПАВ, что, вероятно, облегчает поступление воды в покрытие, в частности, за счет надмицеллярной солюбилизации.

Данные рис. 5 отрицают возможность энергетического действия изученных ПАВ, о чем свидетельствует нелинейная зависимость $\ln[1/(1-Z)] = f(\ln C_{\text{ПАВ}})$. Это подтверждает возможность физической адсорбции мицелл ПАВ, отрицая наличие донорно-акцепторного взаимодействия между гетероатомами присадок и поверхностью стали за счет свободных d -орбиталей железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нарезжа Е.В., Попов Л.Д. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 12. С. 163.
2. Bockris J.O., Swenkels D.A. // Electrochem. Soc. 1964. V. 11 № 3. P. 737.
3. Benedetti L., Fontanesi C. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. № 5. P. 737.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1986. 334 с.
5. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
6. Антропов Л.И. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 166, 387-396.
7. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 1. С. 29-34.

Поступила в редакцию 26 апреля 2004 г.