

УДК 620.193

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© Н.В. Шель, А.А. Арзамасцев

Shell N.V., Arzamastsev A.A. Some Aspects of carbonaceous steel protection against atmospheric corrosion. Different methods of the classification of the anticorrosive materials and the demands with respect to the corrosion inhibitors and anticorrosive addings are presented. A detailed analysis of the polyfunctional anticorrosive adding KOSZhK to the mineral oils is undertaken.

Введение. Мировые прямые и косвенные потери от коррозии оцениваются сотнями миллиардов долларов в год [1], далеко опережая затраты на борьбу с ней. В нашей стране наибольший коррозионный ущерб связан с потерями в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности, работой автотранспорта [2], сельскохозяйственной и другой техники [3–5].

В США, где коррозия считается вторым национальным бедствием после автокатастроф, на защиту металлов ежегодно выделяется более 10 млрд. долларов [6]. Общие ежегодные потери от нее в Соединенных Штатах за 20 лет (1960–1980 гг.) составили 75 млрд. долларов.

Следует отметить, что все обнаруженные цифры недоучтены, т. к. остро ощущается нехватка информации по прямым, а тем более косвенным потерям.

Многие субъективные оценки не базируются на научно обоснованном подходе.

Так, например, ГОСКОМСТАТ СССР существенно занижил ущерб от коррозии в нефтеперерабатывающей промышленности в 1979–1985 гг. [7].

Общезвестным является тот факт, что попытки полного устранения коррозионных потерь металлов обречены на провал, по меньшей мере, с термодинамической и экономической точек зрения [1]. Одним из реальных экономических способов защиты от коррозии является оптимизация коррозионных потерь, что многократно оправдывается, особенно в условиях жесткой инфляции [8].

Большинство металлоизделий эксплуатируются в условиях одновременного воздействия коррозионной среды и механических напряжений [9]. В этом случае даже при незначительной скорости коррозии ($v_{кор}$) возможно катастрофическое разрушение металла [10], в частности, характерное для деталей и узлов машин, в том числе и сельскохозяйственных.

Успешная защита металлов от коррозии требует хорошего знания механизма этого процесса. Известно, что последний может носить как электрохимический, так и химический характер [11, 12]. Принципиальной особенностью электрохимического механизма, реализующегося в самых различных условиях, в том числе и в растворах сильных электролитов, под тонкими пленками, является, как известно, раздельное протекание электродных процессов.

В настоящее время все возрастающее значение приобретает отказ от старых концепций, базирующихся на подходах, связанных с созданием многокомпонентных консервационных материалов (КМ), в которых каждая составляющая выполняет определенную функцию. Однако в подобных условиях не-

обходимо учитывать взаимовлияние составляющих КМ, что далеко не всегда возможно. Помимо этого, многокомпонентные составы являются нетехнологичными в производстве и применении, а подчас и включают вещества, непроизводимые в России.

В настоящее время необходима и ведется разработка теоретических основ создания консервационных материалов, обладающих высокой прогнозирующей способностью, позволяющих вести целенаправленную разработку малокомпонентных КМ.

Необходим поиск компонентов, обладающих полифункциональностью:

- достаточной защитной и загущающей способностью, позволяющей формировать защитную пленку в разумных температурных интервалах, соответствующих оптимальным социальным условиям проведения консервационных работ;

- эффектом последствия после удаления видимой защитной пленки;

- отсутствием необходимости расконсервации оборудования;

- высоким уровнем солубилизации воды (из водных пленок) и использованием ее в составе композиции как пассивирующего агента. Необходимо предусмотреть и нейтрализацию воды – как агента, стимулирующего коррозию. Такие КМ могут успешно использоваться при консервации в условиях повышенной влажности или во влажной поверхности.

Представления, доминировавшие до настоящего времени, основаны на том, что вода должна вытесняться компонентами КМ за пределы поля консервации и чем быстрее, тем лучше [12]. Однако существование на металлической поверхности 10–15 монослоев молекул H_2O , проконтролировать наличие которых практически невозможно, достаточно для развития интенсивного коррозионного процесса.

Следует также отметить, что одним из важнейших требований к КМ в настоящее время является экологическая чистота составов, содержащих только экологически безопасные компоненты. Так, например, консервационные материалы типа «Слакс» содержат более 33 % фенолов, «Кормин» (маслорастворимый ингибитор коррозии) содержит 5 % первичных алифатических аминов фракции $C_{17}-C_{20}$ и вызывает дерматиты [1].

Резюме: создание КМ нового поколения требует решения следующих задач:

- разработки научных основ создания малокомпонентных экологически чистых консервационных материалов на масляной основе;

- разработки КМ, позволяющих проводить защит-

ные мероприятия в условиях повышенной влажности и по влажной поверхности в различных температурных интервалах. В идеале КМ на масляной основе должны содержать два компонента: полифункциональную присадку и растворитель – свежее или отработанное минеральное масло.

Система требований к ингибиторам коррозии (ИК) и противокоррозионным присадкам (ПКП) и номенклатура КМ. Сегодня очевидным является тот факт, что одним из наиболее приемлемых, в силу дешевизны и технической простоты, является такой способ защиты металлов от коррозии, как ингибиторная защита.

В [1] отмечается необходимость принятия во внимание следующих пунктов при рассмотрении этого вопроса:

1. Требования к ингибиторам коррозии и противокоррозионным присадкам в соответствии с их технической направленностью.

2. Методы оценки экономической эффективности использования ИК и ПКП.

3. Существующие объемы производства ИК и ПКП.

4. Наличие сырьевой базы для расширения производства данных ингибиторов и присадок.

Как отмечается в [13], в нашей стране производство ИК и ПКП тормозится отсутствием сырьевой базы для разработанных рецептов, скудным ассортиментом предлагаемых составов комбинированных ингибиторов, обладающих синергизмом. Однако в мировой патентной литературе [15] они широко представлены.

Нами сформулирован комплекс требований к ингибиторам коррозии, суть которых заключается в следующем:

- 1) достаточная эффективность;
- 2) экономичность;
- 3) технологичность использования готовой формы;
- 4) минимизация числа компонентов комбинированных ингибиторов и антикоррозионных присадок (в идеале – одна);
- 5) простота расконсервации и эффект последствия;
- 6) экологическая чистота;
- 7) возможность варьирования уровнем защитной эффективности.

Существуют различные подходы к номенклатуре консервационных материалов на базе масел.

Согласно [12], предложено следующее деление материалов:

– рабочие нефтепродукты (Р) – содержащие некоторое количество противокоррозионных присадок и маслорастворимых ингибиторов коррозии. Однако эти функциональные присадки не обеспечивают удовлетворительную защиту даже в легких условиях эксплуатации, не говоря о более жестких;

– консервационные составы (К) – продукты переработки нефти со значительным содержанием маслорастворимых ИК, предназначенные для наружной и внутренней консервации металлоизделий на время хранения в различных условиях и не пригодные для их функциональной эксплуатации. При введении техники в работу требуется расконсервация;

– консервационно-рабочие композиции (КР) – отличающиеся от консервационных тем, что их можно сразу использовать при введении машины в эксплуатацию. Эти нефтепродукты имеют высокие защитные и

противокоррозионные свойства, часто такие же, как у консервационных составов, но несколько запяженные по тем или иным функциональным свойствам;

– рабоче-консервационные нефтепродукты (РК) – содержащие противокоррозионные присадки и маслорастворимые ингибиторы коррозии, предназначены для хранения, транспортирования, периодической и постоянной эксплуатации техники. Современные РК имеют очень высокий уровень противокоррозионных и других функционально-эксплуатационных свойств. Их защитные свойства, как правило, несколько ниже, чем у консервационных или КР материалов, однако значительно выше, чем у чисто «рабочих» нефтепродуктов, что позволяет им защищать металл от коррозии в течение длительного времени.

В [17] указывается на преимущество РК-материалов перед рабочими, состоящее в том, что они, снижая коррозионно-механический износ трущихся деталей, повышают надежность изделий и увеличивают срок их службы. Кроме того, машины, работающие на таких материалах, можно устанавливать на хранение без консервации и, соответственно, вводить в эксплуатацию без расконсервации.

Защитное действие различных противокоррозионных составов в первую очередь определяется эффективностью ингибиторов коррозии. Различают анодные, катодные и анодно-катодные замедлители коррозии.

Анодные ингибиторы подавляют анодную реакцию и смещают потенциал коррозии в положительную сторону, иногда переводят металл в устойчивое пассивное состояние. Примерами таких ингибиторов могут служить нитрит натрия, молибдаты, хроматы. При введении в агрессивную среду в недостаточном количестве они опасны, т. к. могут стимулировать локальное разрушение металла.

Катодные ингибиторы повышают перенапряжение катодных реакций, реализуемых в процессах коррозии металлов (Me).

Достаточно широко распространена следующая классификация: ингибиторы атмосферной коррозии; замедлители для нейтральных и водно-солевых сред; ингибиторы для двухфазных систем углеводород – вода; замедлители кислотной коррозии; маслорастворимые ИК.

Подробная классификация ингибиторов атмосферной коррозии предложена в [18], где также приведены результаты испытаний разработанных на их основе КМ в самых различных условиях:

- тропических;
- дожделения;
- полного и частичного погружения в воду;
- солевого тумана;
- агрессивной среды, в частности, в камере окисла серы (IV).

В [9] дана не менее детальная классификация номенклатуры КМ:

1. Бензино-битумные составы (ББС).
2. Пластичные смазки.
3. Жидкие защитные смазки.
4. Пленкообразующие ингибиторные составы ПИНСы.
5. Промежуточные формы.
6. Маслорастворимые ингибиторы коррозии (ИК) и противокоррозионные присадки.

ББС, несмотря на их сравнительно низкую стоимость и высокую доступность, характеризуют-

ся существенными недостатками: высокой огнеопасностью, неудовлетворительной технологичностью, низким уровнем последствия и повышенным расходом бензина.

Пластичные смазки подразделяются [17, 18, 19] на неингибированные и ингибированные. Первые не удовлетворяют современным требованиям, а недостатком вторых является требование многочисленных добавок.

Жидкие защитные смазки и пленкообразующие ингибированные составы также являются многокомпонентными, что является существенным недостатком.

Структура смазок, в том числе и пластичных, вообще говоря, изучена довольно слабо.

Для объяснения обычно используют идею межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Однако следует отметить, что под ММВ подразумеваются различные типы взаимодействия (ориентационное, индукционное, дисперсионное) [19]. Кроме того, не ясна связь ММВ с природой и структурой молекул загустителя. Не объяснена природа загущающего эффекта, не изучен механизм действия загустителей (парафинов, церезинов и др. классов).

Многокомпонентный состав КМ всех классов, крайне различный по природе индивидуальных составляющих, не дает возможности оценивать их влияние на кинетику электродных реакций и массоперенос воды и молекулярного кислорода. Следует также отметить, что действие отдельных компонентов в многокомпонентной системе может быть как синергетическим, так и антагонистическим.

Установлено, что длительный эффект будет наблюдаться лишь в том случае, если КМ способен создавать на поверхности металла стойкую защитную пленку. Под пленкой понимают [20] слой композиции такой толщины, в котором силы адгезии (сродство к поверхности), когезии (сила между слоями в пленке) и сила тяжести уравновешены. Силы адгезии (F_a) и когезии (F_k) зависят от природы металла и состава КМ, сила тяжести (F_T) определяется плотностью материала пленки и ее толщиной. В равновесном состоянии, когда прекращается каплепадение или сползание защитного материала с поверхности металла,

$$F_a + F_k = F_T.$$

Работа адгезии (A_a), которую необходимо затратить для отрыва адсорбированного моно слоя, если пренебречь силами адсорбции последующих слоев, равна

$$A_a = \sigma_{\text{КМ-В}} + \sigma_{\text{МС-В}} - \sigma_{\text{МС-КМ}} - \sigma_{\text{КМ-В}}(1 + \cos\theta),$$

где $\sigma_{\text{КМ-В}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела КМ–воздух; $\sigma_{\text{МС-В}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела металл–воздух; θ – краевой угол смачивания металла нефтепродуктом.

Работа когезии – работа разрыва столба пленки с образованием двух новых поверхностей раздела

$$A_k = 2\sigma_{\text{КМ-В}}.$$

Для полной смачиваемости необходимо выполнение условия:

$$A_a > A_k > 2\sigma_{\text{КМ-В}} [16].$$

F_k , по-видимому, тесно связана с вязкостью раствора. Вязкость системы [21, 22], в свою очередь, существенно зависит от температуры, природы масла и вводимого ПАВ и, в целом, в значительной мере определяется строением образующейся, как правило, гомогенной жидкости.

Маслорастворимые ПАВ в граничных слоях приобретают псевдокристаллические твердообразные формы [16], застывают при температуре на 20–30° и даже 40° С выше, чем в объеме.

Таким образом, можно говорить, что их поверхностная и объемная вязкость существенно различаются. Это позволяет сделать заключение, что полимолекулярные слои КМ представляют собой упорядоченные слои мицелл, объединенные межмицеллярной жидкостью. Следует отметить, что объемные процессы мицеллообразования изучены гораздо лучше, чем закономерности поверхностного образования мицелл.

Согласно [13], объемное образование мицелл ПАВ характерно для коллоидных ПАВ, в молекулах которых хорошо сбалансированы гидрофильные (полярные, в том числе ионногенные) и лиофобные (гидрофобные) группы, в качестве которых чаще всего выступают углеводородные и фторуглеродные цепи.

Мицеллы, по [12], – это молекулярные или ионные агрегаты размером порядка 3–100 нм, возникающие при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Образование мицелл происходит в довольно узком концентрационном интервале. В неполярных средах мицеллы образуются в результате сил притяжения между молекулами ПАВ. Однако остается неясной природа этих сил. Причиной мицеллообразования в водных полярных средах является гидрофобный эффект – стремление воды к ликвидации внутренних полостей и выталкиванию гидрофобных тел, например, углеводородных радикалов, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием и структурой воды. Следует отметить, что при достижении характерной для каждой композиции некоторой температуры, названной критической температурой мицеллообразования (КТМ) [24], начинается процесс образования мицелл, при достижении же так называемой точки Крафта [25] в системе идет кристаллизация.

В равновесном мицеллярном растворе имеется устойчивое распределение мицелл по размерам, форме, составу с весьма острым максимумом, что приближает мицеллярные системы к монодисперсным.

Мицеллообразование напоминает не только химическую реакцию, но и процесс выделения новой фазы. Переход через ККМ можно интерпретировать как своеобразную микрофазу [26]. Последняя не имеет макроскопического аналога, т. к. мицеллярный раствор может находиться в равновесии с твердой или жидкокристаллической фазами ПАВ.

Поэтому мицеллы не могут быть зародышами этих фаз. Таким образом, мицеллы занимают промежуточное положение между молекулой и фазой.

Важное значение для мицеллярных систем имеет сольubilизация [11]. Под сольubilизацией понимается растворение мицеллярным раствором вещества, которое в отсутствие мицелл в данной среде практически нерастворимо. Следует отметить, что наиболее хорошо изучены ионные мицеллы, образование которых невозможно в мало-

полярных средах. ККМ ионных ПАВ на 1–2 порядка выше, чем неионных.

Сводку современных представлений о мицеллярных системах можно найти в [27, 28]. Квазихимический подход предполагает, что мицеллярная система однофазна, т. е. представляет собой истинный раствор, а любая мицелла – крупная молекула, специфически полимеризованная.

В зависимости от соотношения $C_{\text{ПАВ}}$ и ККМ мицеллы имеют определенную форму, которая с ростом $C_{\text{ПАВ}}$ может изменяться от сферической (мицеллы Гартли) к цилиндрической (мицеллы Мак-Бена) и затем пластинчатой в соответствии с равновесием: сферические $\leftrightarrow$ цилиндрические $\leftrightarrow$ пластинчатые.

В воде, используемой в качестве межмицеллярной жидкости, реализуются, как правило, прямые мицеллы. В них молекулы ПАВ объединены своими гидрофобными радикалами, а полярные группы обращены к воде. В масляной же (неполярной) среде формируются обратные мицеллы, взаимодействующие полярными группами. Следует отметить, что масляные системы характеризуются весьма низкой диэлектрической проницаемостью среды ($\epsilon = 2$), вследствие чего в них практически отсутствует электролитическая диссоциация ионогенных ПАВ.

Особенность обратных мицелл – способность сольбилизовать полярные молекулы, например, H_2O , которые, по [29], локализуются в ядре мицелл. При большом содержании воды образуются в большинстве случаев устойчивые микроэмульсии, что чрезвычайно важно и для создания консервационных материалов на масляной основе со специальными функциональными свойствами.

В отношении сольбилизованной воды остается неясным, является ли она «свободной», т. е. сохраняет все свойства воды в объеме собственной фазы, или «связанной», т. е. принимает участие в различного рода специфических взаимодействиях (образование гидратного слоя, взаимодействие с ядром мицеллы посредством водородных связей и т. д.); возможно ли проникновение молекул H_2O в углеводородную оболочку мицеллы и если да, то насколько глубоко? Какова природа соответствующих взаимодействий? А также какова подвижность углеводородной оболочки и как она зависит от природы полярной группы и содержания сольбилизованной воды? Как связана подвижность углеводородного радикала с вязкостью мицеллярноструктурированных систем?

В [29] на основе обобщенных литературных данных сделан вывод, что при большом содержании воды в центре мицеллы имеется свободная вода, свойства которой не отличаются от таковых в объеме собственно водной фазы. Это имеет место при $W_0 > 20$, где W_0 – соотношение молярных концентраций воды и детергента. Однако не вся сольбилизованная вода является свободной, часть ее молекул принимает участие в образовании гидратного слоя. Образование свободной воды начинается при $10 < W_0 < 20$. Если $W_0 < 10$, то вся вода участвует в образовании гидратного слоя.

Загущающая способность ПАВ, видимо, также связана с мицеллообразованием. Наличие мицеллярной структуры ПАВ приводит к межмицеллярному взаимодействию между мицеллами различных слоев жидкости, которое не только усиливается по сравнению с одиночными молекулами истинного раствора,

но, главное, становится направленным. Определяющую роль при этом играет ван-дер-ваальсово взаимодействие, хотя нельзя исключить и определенного вклада водородных связей. Реализация неравенства $C_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ является не только движущей силой мицеллообразования, но и определяет и число агрегации, и тип мицелл.

Следует отметить, что загуститель может влиять на защитные свойства консервационных материалов [30]. В литературе отмечается [16], что антикоррозионные присадки к маслам подавляют коррозию за счет вытеснения приповерхностных молекул воды, образующих полимолекулярные слои, за пределы поля консервации. Однако возможно и иное объяснение данного эффекта, в принципе отличающееся от общеизвестных. Суть его заключается в сольбилизации мицеллярными структурами растворов ПАВ поверхностно-адсорбированной воды. Предполагается, что молекулы воды не только могут встраиваться внутрь мицелл (внутримицеллярная сольбилизация), но и располагаться на их периферии между направленными в сторону неполярного растворителя углеводородными радикалами (надмицеллярная сольбилизация). Наличие высокой степени сольбилизации в системе ПАВ – углеводород – масло ранее было показано в работах [31, 32]. Кроме того, в ряде случаев, по всей видимости, происходит эмульгирование с образованием эмульсий типа вода в масле [33].

Установлено, что часть молекул H_2O , связанная с мицеллами менее прочно, сравнительно легко испаряется. Другие молекулы воды, составляющие не менее 30...50 % от общего количества сольбилизованной воды, связаны более прочно [31, 32].

Следует также учитывать, что вода в одних случаях может являться эффективным активатором коррозии, в других – не менее активным пассиватором металла [34]. Одной из важных задач является нахождение условий ее второго действия или, хотя бы, нейтрализации первого. Так, например, был обнаружен позитивный эффект воздействия воды при использовании консервационных материалов на основе отработанного моторного масла, загущенного 10 мас. % пушечной смазки или 0,2 мас. % алифатических аминов $\text{C}_{18}\text{--C}_{22}$ [32]. Сольбилизация воды в этих системах существенно замедляет анодную реакцию ионизации металла. Авторы делают вывод о целесообразности проведения в ряде случаев консервации по влажной поверхности, с целью создания в КМ необходимой концентрации сольбилизации.

Как уже было отмечено, поиск полифункциональных присадок является одной из основных задач, решение которой позволит создать антикоррозионные консервационные материалы на масляной основе, полностью отвечающие всем современным требованиям: с высокими защитными и загущающими свойствами, сольбилизующей способностью по отношению к воде, отсутствием токсичных свойств.

КОСЖК – многофункциональные противокоррозионные присадки к минеральным маслам. Ранее было показано [35] и позднее подтверждено [36], что в качестве антикоррозионной присадки, обладающей спектром указанных свойств, могут быть использованы карбоновые кислоты нормального и изостроения, а также кубовые остатки производства синтетических жирных карбоновых кислот (КОСЖК), содержащие до 86 мас. % активного вещества с разной длиной углево-

дородного радикала (остальное – неомыляемые соединения, смолистые продукты, полимерные кислоты). Обнаружена многофункциональность действия отдельных фракций КОСЖ.

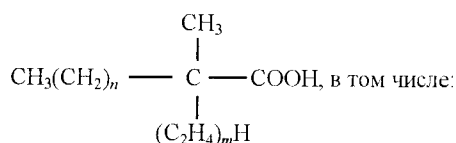
Все карбоновые кислоты (КК) и КОСЖК удовлетворительно совмещаются с моторным, промышленным и специальным (например, трансформаторным) маслами с образованием (по визуальной оценке) однородных систем.

Электрохимическая оценка влияния карбоновых кислот, как компонентов консервационных составов, применительно к использованию трансформаторного масла в качестве растворителя-основы, дана в [37].

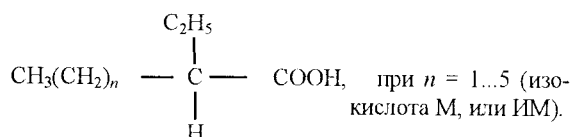
Добавки к трансформаторному маслу (ТМ) карбоновых кислот способствуют возникновению у подобных композиций защитных свойств. Причем установлено [33], что в случае кислот нормального строения существует оптимальная длина углеводородного радикала ($C_{12}-C_{15}$), приводящая к возникновению максимального защитного эффекта, что удовлетворительно совпадает с увеличением потенциала коррозии ($E_{кор}$) при удлинении углеводородного радикала от C_5 до C_{12} и изменением кинетики анодного и катодного процессов.

Изменение же характера разветвления молекулы слабо влияет на кинетику электродных реакций, хотя увеличение числа углеродных атомов в молекуле изокислот $C_{11}-C_{19}$ значительно повышает $E_{кор}$, однако не сопровождается существенным защитным эффектом [37]. Было изучено действие следующих кислот нормального и изостроения:

$CH_3(CH_2)_nCOOH$, где $n + 1 = 5$ (капроновая), 6 (энантовая), 9 (каприновая), 11 (лауриновая), 13 (тетрадекановая), 14 (пентадекановая), 15 (пальмитиновая) и 17 (стеариновая и олеиновая) кислоты.



а) $m = 0$ или 1, при n от 1 до 5 (смесь, именуемая далее изокислотой 1, или И1); б) $m = 1$, при n от 5 до 12 (изокислота 2, или И2); в) $m = 1$, при $n = 13$ (изокислота 3, или И3).



В качестве кислот нормального строения использованы очищенные стандартные препараты с концентрацией основного вещества $\geq 98\%$. Изокислоты представляли собой фракции, практически не содержащие других примесей, кроме парафинов в концентрации $< 2\%$.

В [37] отмечено, что повышению защитного эффекта (Z) способствует увеличение концентрации изокислот, т. к. это приводит к замедлению анодной ионизации Me и сдвигает примерно на 70 мВ $E_{кор}$ по сравнению с $E_{кор}$ стали, покрытой неингибированным ТМ.

Защитные действия композиций возрастают прямо пропорционально увеличению толщины масляной

пленки (рис. 1), вследствие резкого торможения ионизации металла, что, по-видимому, связано с повышением концентрации ПАВ на поверхности металла. Однако это справедливо лишь в отношении кислот с высокой поверхностной активностью, т. к. в противном случае, например, при использовании состава с 5 %-ной добавкой капроновой кислоты, защитный эффект не наблюдался [37].

В том случае, если масляная пленка легко проницаема для молекул H_2O и ионов электролита, на поверхности металла, по-видимому, находится полимолекулярный слой H_2O [16], в связи с чем проникающие гидратированные ионы фонового электролита (в частности, $NaCl$) позволяют протекать реакции ионизации железа по общепринятым для водных сред механизмам комплексообразования [39].

При наличии поверхностно-активных высших алифатических карбоновых кислот в масляной пленке последние концентрируются из объема масла на границе раздела металл/углеводород, вытесняя H_2O и анионы раствора, и тормозят ионизацию металла. С увеличением толщины пленки действие усиливается. При низкой поверхностной активности кислоты ($C_n < 10$) влияние толщины пленки практически не сказывается даже при повышении их концентрации в масле.

Следует отметить, что коррозионная агрессивность Cl^- и его поверхностная активность дают возможность дифференцировать карбоновые кислоты по защитной эффективности. Как уже ранее отмечалось, кислоты изостроения значительно менее эффективны. В случае же карбоновых кислот нормального строения целесообразно использовать соединения, содержащие не менее 16 углеродных атомов в углеводородном радикале. Как видно из табл. 1, защитная способность карбоновых кислот растет скачком с увеличением числа метиленовых групп в углеводородном радикале, что совершенно не согласуется с правилом Траубе. Таким образом, высокая адсорбционная способность является необходимым, но не достаточным условием высокой защитной эффективности соединения.

Большой интерес представляют технологические смеси высших карбоновых кислот, в частности, кубовых

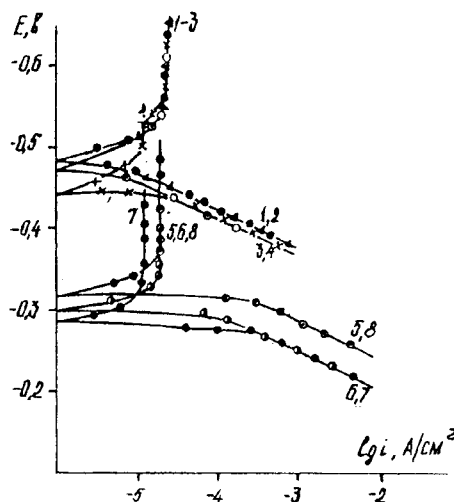


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 под слоем 11–12 (2–8) и 48 мкм (9) трансформаторного масла без (1) и с 5 % карбоновых кислот в 0,5 М растворе $NaCl$ при $20^\circ C$. n_c : 2 и 9–4; 3–5; 4–8; 5–10; 6–13; 7–16 (стеариновая кислота); 8 – олеиновая кислота

Таблица 1

Влияние природы и строения карбоновых кислот на защитную способность при коррозии стали Ст3 при испытаниях в термовлагокамере Г-4 (8 ч при 40° С и 100 %-ной относительной влажности и 16 ч в условиях естественного понижения температуры и влажности, камера отключена), 35-ти суточные испытания

Природа кислоты, введенной в трансформаторное масло (10 мас. %)	Толщина защитной пленки, мкм	Степень поражения поверхности, %
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	5	до 10
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	5	до 7
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	5	отдельные точки
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH*	5	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	9	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	6	0
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	5	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	150	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	300	0
И1	5	до 3
И2	4	до 5
И3	4	0
ИМ	4	10
Контроль без покрытия	4	100 (3 – сутки)

* 4 мас. % кислоты в масле.

Таблица 2

Связь Θ с $C_{\text{КОСЖК}}$

Консервант	Отсутствует	КОСЖК в ММО %					
		0	20	30	40	50	100
Θ	90	90	20	7	7	3	3

остатков их производств. Проведенные ранее исследования привели к неоднозначным результатам, в частности, согласно [40], кубовые остатки синтетических жирных кислот (КОСЖК, ГОСТ 8622-57) не удовлетворяют в полной мере требованиям консервации, т. к. защитные свойства покрытий недостаточно стабильны и пленка отличается высокой водопроницаемостью. В [36] оценивался лишь эффект механической блокировки поверхности металла, хотя были проведены опыты, демонстрирующие эффект последствия КОСЖК, на что указывает величина $E_{\text{кор}}$ стали после смыва консерванта. Для дополнительной оценки эффекта последствия консервант (композиция КОСЖК на основе отработанного моторного масла (ММО)) наносился на стальные образцы погружения, с последующей выдержкой в течение 24 часов на воздухе и дальнейшим смывом последовательно бензином и этиловым спиртом. Затем образцы помещали в термовлагокамеру на 4 часа и оценивали долю пораженной поверхности (Θ). Результаты приведены в табл. 2.

Важно отметить, что КОСЖК увеличивает адгезию консерванта к поверхности и его когезию; сползание пленки и коррозия не наблюдались в течение 30-суточных испытаний в 3 % растворе NaCl

(ГОСТ 9.054-78) при полном погружении (4 мл раствора на 1 см² площади поверхности образца).

Согласно полученным данным [36], при содержании не менее 20 % КОСЖК в ММО, защитное действие консерванта при стендовых испытаниях снижает скорость коррозии почти до нуля (12-месячные испытания под навесом и на открытой площадке).

Таким образом, было отмечено, что КОСЖК является перспективной маслорастворимой антикоррозионной добавкой к ММО в целях создания консервационных материалов нового поколения.

Следует отметить, что низкая себестоимость КОСЖК также играет весомую роль в потребности всестороннего изучения КОСЖК как полифункциональной присадки. Кроме всего прочего, в [36] рассмотрена пассивирующая способность воды, солюбилизированной защитным составом.

Загущающая способность карбоновых кислот и КОСЖК изучалась посредством измерения кинематической вязкости составов в области температур 20–80° С [23, 41, 42]. Использован вискозиметр типа Оствальда, точность термостатирования $\pm 1^\circ$ С. Измерения проводили по ГОСТ 33-82. В качестве растворителя-основы применяли свежие трансформаторное (ТМ) и промышленное (И-20А) масла. Абсолютная величина эффекта загустителя Δv получена как разность между кинематической вязкостью композиции (v_k) и исходного масла (v_m) при $T = \text{const}$

$$\Delta v = (v_k - v_m)_T. \quad (1)$$

Введение в ТМ 10 % капроновой, энантовой, каприновой, 4 % лауриновой кислот практически не изменяет v растворителя-основы (рис. 2) в области температур более 25° С. Однако при $t \leq 25^\circ$ С наблюдается загущающий эффект, Δv которого возрастает по мере изменения строения, что проявляется уже в ряду:

капроновая кислота $\longrightarrow$ энантовая кислота.

Существенное влияние оказывает и величина концентрации КК. Наличие в растворителе-основе 10 %

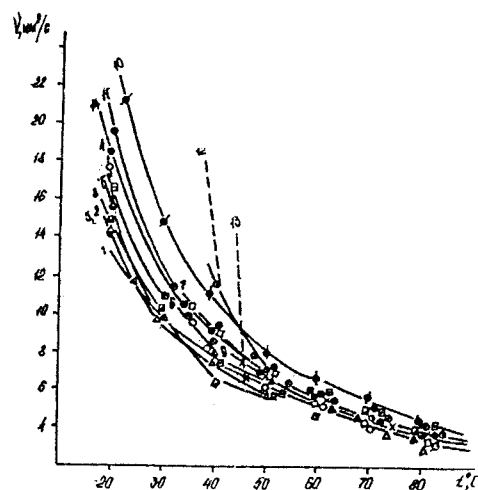


Рис. 2. Вязкость композиции ТМ-КК как $f(t)$. КК: 1 – нет, далее по величине n : 2 – 4; 3 – 5; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 12; 7 – 13; 8 – ИК-1; 9 – ИК-2; 10 – ИК-3; 11 – ИК-М; 12 – 14; 13 – 16 (стеариновая); 14 – 16 (олеиновая). Концентрация КК: 2, 5 и 9 – 4 мас. %, остальное – 10 %

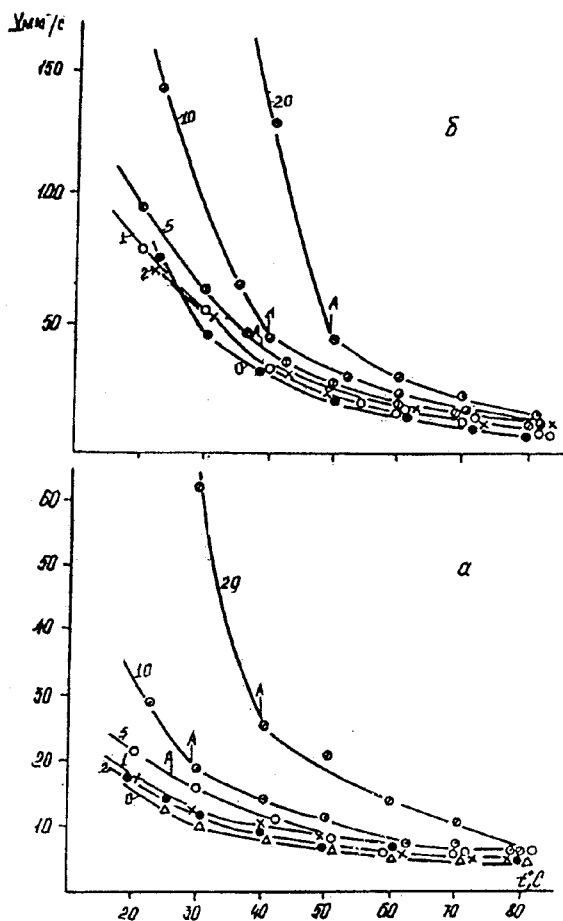


Рис. 3. Вязкость композиций КОСЖК: а — в ТМ, б — в И-20А. Цифра на кривой — концентрация КОСЖК (мас. %)

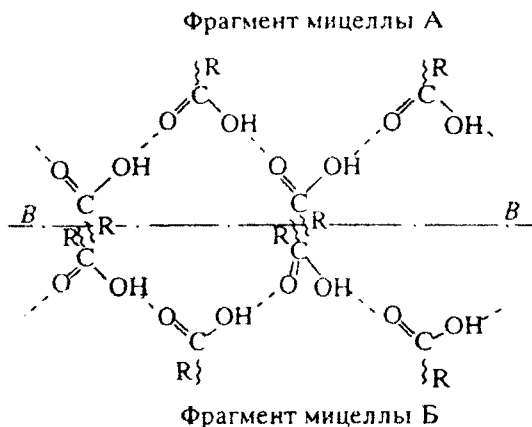


Рис. 4. Фрагменты пластинчатых мицелл А и Б (разделены линией ВВ), образованных молекулами индивидуальных карбоновых кислот и взаимодействующих посредством углеводородных радикалов (R) — — — водородные связи

кислоты C_{10} ($M = 172$ г/моль) вызывает более сильное загущение, чем 4 % кислоты C_{12} ($M = 200$ г/моль).

Изоокислоты И1 и И2 загущают практически так же, как и кислоты C_6 и C_{12} . Отличительной особенностью кислот нормального строения с $n = 12$ и $n = 13$, ИЗ и ИМ является выраженный загущающий эффект уже при $t \leq 50^\circ \text{C}$. Таким образом, основную роль играет длина главной цепи (ГЦ). Наличие боковой цепи (БЦ) способствует повышению загущающей

способности, что доказывается сопоставлением длин ГЦ изоокислот ИЗ и ИМ и тетра- и пентадекановой кислот нормального строения. Однако влияние длины БЦ в пределах гомологической разности (CH_2 и C_2H_4) практически неразличимо.

Загущающая способность пальмитиновой и стеариновой кислот гораздо выше, чем пентадекановой, и снижается в ряду: $C_{17} \rightarrow C_{16} \rightarrow C_{15}$, что следует из участков соответствующих кривых (рис. 2), показанных пунктиром. Однако при $t = 43^\circ \text{C}$ ($n = 14$) и при $t = 46^\circ \text{C}$ ($n = 16$) начинается агрегирование мицелл, образованных этими КК, и выделение их в виде сравнительно крупных, визуально хорошо наблюдаемых кристалликов, забивающих капилляр вискозиметра, в результате чего результаты измерений в этой области существенно искажены.

Переход от жирной карбоновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) к ненасыщенной ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) приводит к значительному снижению загущающей способности в интервале температур $20\text{--}45^\circ \text{C}$ (рис. 2) [41]. Олеиновая кислота в указанном интервале температур является более слабым загустителем, чем $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$ [41]. Природа растворителя-основы не является индифферентной по отношению к загущающей способности ПАВ, что выявляется, например, при замене трансформаторного масла на промышленное И-20А (рис. 3).

Природу эффекта загущения можно интерпретировать с учетом мицеллообразования. Фрагменты структуры двух мицелл, образованных индивидуальной карбоновой кислотой (в качестве ПАВ), показаны на рис. 4 [41]. Их углеводородные радикалы (R) направлены в сторону малополярного радикала, функциональные группы взаимодействуют между собой посредством внутримолекулярных водородных связей (показано штрихами).

Межмицеллярное взаимодействие, по всей видимости, определяется взаимодействием между собой углеводородных радикалов. Природа этого эффекта может быть двойственной. Возможно, это результат сольвофобного эффекта выжимания растворителя-основы, как это имеет место в водных растворах в условиях мицеллообразования [23]. Однако данный эффект может быть обусловлен и ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием углеводородных радикалов, о чем свидетельствует возрастание загущающей способности карбоновых кислот с ростом n_{C} и одновременное снижение ККМ. Следует отметить, что наличие эффекта выжимания противоречит существованию внутримицеллярной сольволизированной воды.

В случае $C_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ эффект загущения практически отсутствует. Величина ККМ определяется не только природой растворителя-основы и загустителя, но и температурой системы. При определенной величине последней ККМ вообще не достигается. Выше уже отмечалось достаточно высокая защитная эффективность составов, содержащих КОСЖК.

Защитный слой КМ толщиной 11–12 мкм обладает низким омическим сопротивлением [41]. Но пленка на основе технологической смеси СЖК замедляет анодный процесс, причем эффект торможения возрастает с повышением ее концентрации в масле. Одновременно увеличивается $E_{\text{кор}}$ (табл. 3), уменьшается скорость коррозии, рассчитанная на базе данных поляризационных измерений.

Таблица 3

Потенциалы коррозии углеродистой стали Ст3 под слоем покрытия $E_{\text{кор}}$ и после смыва защитной пленки $E'_{\text{кор}}$ (по нормальной водородной шкале)

Потенциал	Значение потенциала (В) при концентрации КОСЖК в ММО (мас. %)						
	0	10	20	25	30	40	50
$-E_{\text{кор}}$ (0,5 М NaCl)	0,240	0,230	0,210	—	0,200	—	—
$-E'_{\text{кор}}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ М NaCl)	0,330	—	0,320	0,300	—	0,300	0,295

Таблица 4

Влияние природы масла и ПАВ на сольбилизирующую способность ρ_{max} композиций

Масло	0*	Величина ρ_{max} при введении КК (мас. %) в масло							
		КО – СЖК				$C_{17}H_{33}COOH$		$C_{17}H_{33}COOH$	
		5	10	15	20	5	10	5	10
И-20А	0,00	0,03	0,03	0,04	0,07	0,04	0,04	0,05	0,04
ТМ	0,00	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04

*0 – КК отсутствует.

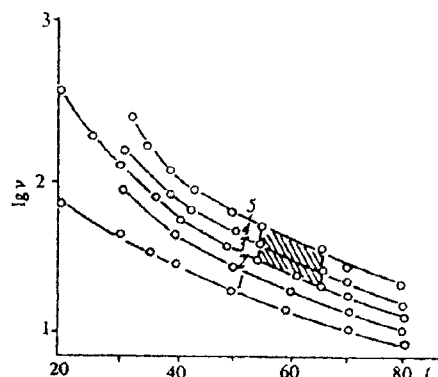


Рис. 5. Зависимость вязкости ν ($\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) консервационных составов на базе масла И-20А от температуры t ($^{\circ}\text{C}$). Концентрация КОСЖК (мас. %): 1 – КОСЖК отсутствует, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30

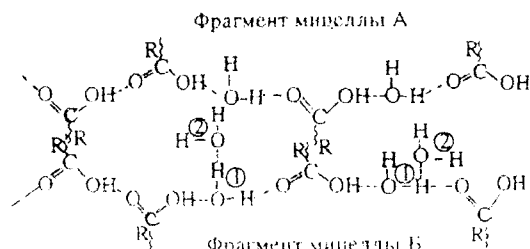


Рис. 6. Фрагменты мицелл А и Б, образованных индивидуальной КК и содержащих внутримицеллярные молекулы воды. Межмицеллярная жидкость не показана. - - - - водородные связи

СЖК обладает эффектом последействия, на что указывают величины $E_{\text{кор}}$ стали после смыва защитной пленки.

Проведены широкие исследования, включающие и заводские испытания, подтверждающие высокую защитную эффективность консервационных материалов на основе КОСЖК и минеральных масел И-20А [41].

Таблица 5

Зависимость объемного коэффициента водопоглощения ρ_{max} от природы растворителя и ПАВ, концентрации поверхностно-активной добавки и температуры

Растворитель	Температура водопоглощения	Природа ПАВ и $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %									
		ТВК-1					СЖК				
		1	3	5	7	10	1	3	5	7	10
Бензол	20	0,6	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	40	0,1	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Толуол	20	0,3	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	40	0,1	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ксилол	20	0,3	0,6	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	40	0,5	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Загущающая способность композиции возрастает с увеличением $C_{\text{КОСЖК}}$, а также с ростом температуры (рис. 5).

Сольбилизация воды композициями минеральных масел с карбоновыми кислотами. Сольбилизирующая способность составов изучалась по методу получения водных вытяжек [41]. С этой целью в стеклянную цилиндрическую воронку с рубашкой заливали равные объемы (40–45 мл) соответствующих КК в растворителе-основе и дистиллированной воды, нагревали до определенной температуры и далее в изотермических условиях перемешивали в течение 30 минут. Затем отключали нагрев и выдерживали смесь в условиях естественного снижения температуры до комнатной в течение 15 часов. Количество поглощенной воды ($V_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{сол}}$) после разделения слоев получали из разности $V_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{сол}} = V_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{исх}} - V_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ост}}$ в предположении, что на объем оставшейся воды ($V_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ост}}$) не влияют экстрагированные водой компоненты композиции. Оценивали отношение $V_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{сол}}/V_{\text{км}} = \rho_{\text{max}}$, которое характеризует объем воды, поглощенный единицей объема исходной композиции.

Сольбилизирующая способность свежих масел, не содержащих специально вводимых КК, ничтожна и не определяется эффектами, обусловленными наличием мицелл, а связана лишь с истинной растворимостью воды в углеводородной фазе. Вместе с тем, сольбилизация воды остается сравнительно низкой и в присутствии КК ($\rho_{\text{max}} < 0,1$, табл. 4), хотя ее псевдорастворимость и возрастает на два порядка. Это обусловлено наличием лишь внутримицеллярной сольбилизации (рис. 6), в процессе которой молекулы H_2O за счет тетраэдрического строения могут образовывать 4 водородные связи.

Надмицеллярная сольбилизация воды, вносящая существенно больший вклад, имеет место, если углеводородные радикалы ПАВ содержат атомы достаточно электроотрицательных элементов, способных также взаимодействовать с молекулами H_2O с образованием Н-связей.

Влияние концентрации сольбилизированной воды прослежено при введении в композиции с 20 % КОСЖК в И-20А воды в концентрации ρ_{max} , 0,5 ρ_{max} и 0,1 ρ_{max} . Увеличение $C_{\text{H}_2\text{O}}$ снижает вязкость составов, но данное влияние сказывается преимущественно в области комнатной температуры (рис. 7).

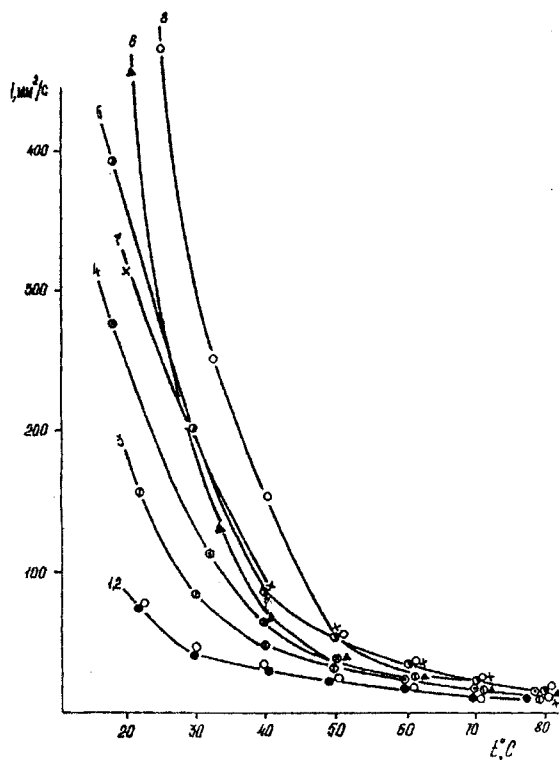


Рис. 7. Влияние концентрации КОСЖК и солюбилизированной воды на кинематическую вязкость композиций в масле И-20А. C_{H_2O} : 1 и 8 — отсутствует; 2 — 5 — ρ_{max} ; 6 — $0,5\rho_{max}$; 7 — $0,1\rho_{max}$. $C_{КОСЖК}$, мас. %: 1 — отсутствует; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 ... 8 — 20

Как уже ранее отмечалось, природа растворителя не остается индифферентной по отношению к загущающей способности карбоновых кислот и КОСЖК, определяемой толщиной пленки на металлической поверхности, и водопоглощению.

Были рассмотрены [44, 45] в качестве растворителя-основы немаслоподобные растворители: бензол, толуол, ксилол и четыреххлористый углерод.

Оценка чистоты растворителей по воде и другим примесям проводилась хроматографически. Ее результаты и метод измерения кинематической вязкости не отличались от используемых в [44]. Методика, применяемая для обводнения составов и количественной оценки объема поглощенной воды в равновесных условиях, рассмотрена в [42, 43].

Водопоглощение и диспергирование происходили в изотермических условиях в делительной воронке с рубашкой (20 и $40 \pm 1^\circ \text{C}$) и стеклянной мешалкой с электродвигателем.

В случае $\rho_{max} < 1$ после остановки мешалки и достаточной выдержки во времени наблюдается расслаивание на водную и масляную (поглощение H_2O) фазы, при $\rho_{max} = 1$ подобное расслоение отсутствует и возникает концентрированная эмульсия [46, 47] с 50 об. % H_2O , т. е. по условиям эксперимента используются равные объемы H_2O и неводной композиции.

В табл. 5 приведены величины коэффициентов объемного поглощения H_2O , как функции природы растворителя и ПАВ, концентрации последних и температур.

Наличие в растворителе-основе смеси синтетических жирных кислот уже при минимальной их кон-

центрации приводит к образованию стабильных концентрированных эмульсий типа вода в масле. Их природа доказывается высокой растворимостью СЖК в используемых растворителях и практической нерастворимостью в воде. Таким образом, высшие одноосновные насыщенные карбоновые кислоты являются эффективными эмульгаторами в бензоле и его гомологах уже при концентрации 24 ммоль/л. Уменьшение концентрации ПАВ вдвое и даже вчетверо посредством введения дистиллированной воды с последующим интенсивным перемешиванием не приводит к разделению фаз композиции при длительном отстаивании. Природа эмульсий подтверждена методом введения в композиции индикатора. С этой целью использован водорастворимый (прямой алтый) и жирорастворимый (*Fat Soluble Red G*) красители.

Зависимость кинематической вязкости получаемых эмульсий вода/масло от температуры носит в различных растворителях следующий характер:

Система на основе бензола. В этих системах [45] (рис. 8а) рост $C_{ПАВ}$ в условиях формирования эмульсий типа в/м ($\rho_{max} = 1$) при 20°C обуславливает систематическое повышение ν_k . Во всем полученном интервале $C_{ПАВ}$ и температур разность $\nu_k - \nu_p > 0$, где ν_k и ν_p — вязкость композиции и растворителя-основы; при 60°C вязкостно-температурные кривые (рис. 8а) композиций и чистого растворителя-основы (РО) существенно сближаются. В полулогарифмических координатах зависимость носит линейный характер (рис. 8б). Следует отметить, что в этом случае величина $d \lg \nu_k / dT$ практически не зависит от $C_{ПАВ}$.

Повышение температуры формирования эмульсий до 40°C (рис. 9) несмотря на неизменность ρ_{max} (табл. 5), ведет к снижению ν_k в изотермических условиях. Следовательно, если концентрация водной составляющей служит фактором, влияющим на ν_k ($T = \text{const}$), то этот фактор не единственный. Возможно, эффект обусловлен изменением природы эмульсий (дисперсность частиц водной фазы, структура адсорбционно-сolvатационного граничного (межфазного) слоя и др.). Выяснение этих причин, как отмечено в [45], представляет серьезный научный и практический интерес и требует специального изучения.

Предполагается, что величина $d \lg \nu_k / dT$ не обязательно является независимой от $C_{ПАВ}$ и наличие или отсутствие подобной зависимости определяется концентрационным интервалом ПАВ, которому соответствует используемая величина. Вязкость композиций, стабилизированных СЖК, во всем исследуемом температурном интервале выше, чем безводных композиций (рис. 8а и 9а), причем повышение температуры их формирования ведет к снижению вязкости при прочих равных условиях.

Система на основе толуола и ксилола [45]. Вид зависимостей в данных условиях качественно не отличается от полученных в C_6H_6 :

1. Кинематическая вязкость составов в изотермических условиях возрастает с повышением $C_{ПАВ}$ независимо от температуры эмульсий, а при 80°C их ν_k сравнительно близки к ν_p .

2. Рост температуры получения эмульсий от 20 до 40°C приводит к снижению их ν_k в изотермических условиях.

3. В полулогарифмических координатах зависимость $\nu_k = f(T)$ удовлетворительно аппроксимируется

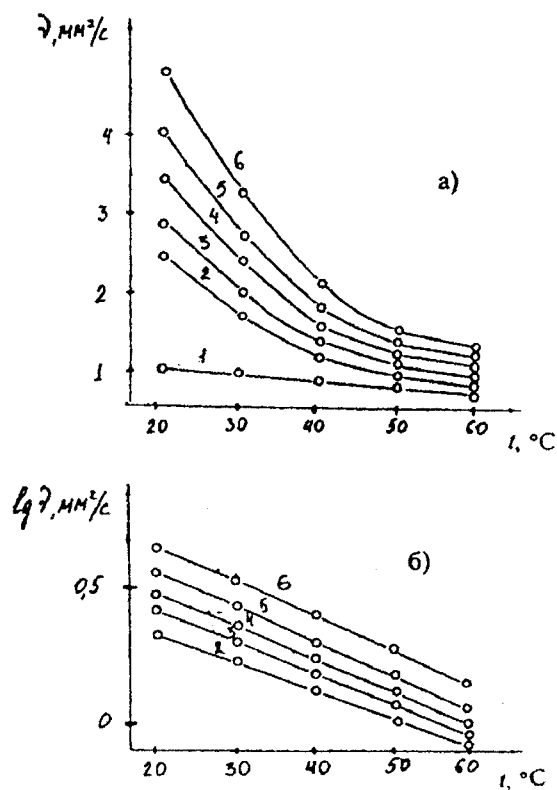


Рис. 8. Зависимость кинематической вязкости эмульсий в/м в бензоле, сформированных при 20° С, от концентрации эмульгатора СЖК и температуры, представленная в различных координатах. $C_{СЖК}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10. $\rho_{\text{бенз}}$: 1 – 0; 2 ... 6 – 1.0

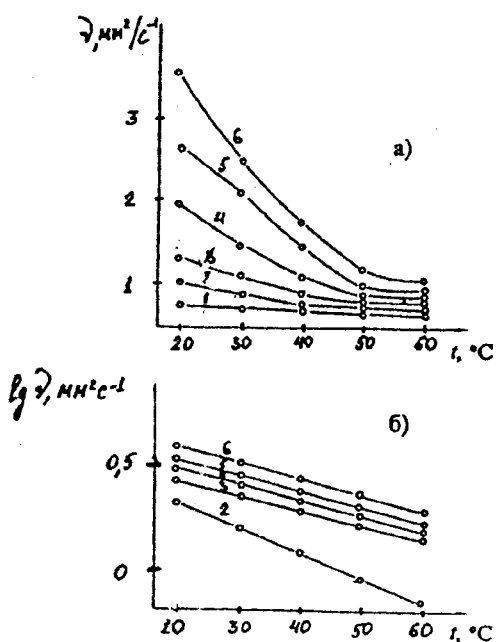


Рис. 9. Эмульсии сформированы при 40° С. Остальное см. на рис. 8

уравнением прямой линии, а величина dg_{vk}/dT практически не зависит от $C_{\text{ПАВ}}$ и температуры формирования эмульсий.

4. Кинематическая вязкость эмульсий выше, чем у безводных систем при тех же концентрациях ПАВ.

Аналогичные зависимости обнаружены и в четыреххлористом углероде.

Таким образом, можно сделать вывод, что поглощение воды составами на основе бензола и его ближайших гомологов в присутствии СЖК (а также амидоаминов [23]) ведет к образованию стабильных эмульсий типа в/м. Однако следует отметить, что введение СЖК в малых концентрациях (<1 мас. %) снижает кинематическую вязкость бензола и его гомологов, в высоких (более 3 %) повышает.

Особенность немаслоподобных растворителей заключается в том, что в них не удается наблюдать $T_{\text{крит}}$ добавки, выше которой ν_i композиций становится практически равной вязкости растворителя-основы. Таким образом, четко прослеживается влияние природы растворителя на $\Delta\nu = f(T)$.

Следует отметить, что вязкость всех изученных композиций на основе немаслоподобных растворителей гораздо ниже вязкости масляных композиций с добавками тех же ПАВ, что, по всей видимости, связано с принципиально иными процессами, протекающими в объеме композиций, и не дает им возможности быть использованными в качестве КМ. Предполагается [44], что в отличие от масляных растворителей в немаслоподобных, молекулы которых лишены длинных углеводородных радикалов, используемые ПАВ не агрегируются.

Кроме того, в таких системах энергия взаимодействия типа «Молекула растворителя-ПАВ» существенно отлична от энергии взаимодействия одноименных молекул типа « $C_6H_6-C_6H_6$ » или «ПАВ₁-ПАВ₁». Причем энергетика этих процессов не аддитивна к природе компонентов системы. Иными словами, величины интегральных эффектов зависят от природы взаимодействия частиц.

Обозначим молекулу любого растворителя через A_i , а вводимого в него ПАВ_i как B_i . Тогда разность энергий связей $\Delta H_{A_i-A_i} - \Delta H_{A_i-B_i}$ и $\Delta H_{B_i-B_i} - \Delta H_{A_i-B_i}$ может быть как положительной, так и отрицательной. Симбатно им изменяется и вязкость систем, т. е. знак $\Delta\nu_i$ (уравнение 1) в зависимости от $C_{\text{ПАВ}}$ может быть как больше (загущение), так и меньше нуля (эффект разбавителя). Такая интерпретация удовлетворительно согласуется с теплотами смешения жидкостей ($\Delta H_{\text{смеш}}$), образующих бинарные системы. Абсолютная величина $\Delta H_{\text{смеш}}$ всегда, а часто и ее знак являются функцией концентрации компонентов композиции [51], причем это наиболее характерно для систем, образующих Н-связи ($CCl_4-CH_3CH_2CH_2OH$; $CHCl_3-CH_3OH$). В исследуемом случае носителем водородных связей в подобных системах являются молекулы ПАВ.

С другой стороны, $\Delta H_{\text{смеш}}$ при постоянном составе композиции существенно зависит от температуры ($CCl_4-CH_3CH_2CH_2OH$) [51]. Таким образом, загущение сопровождается экзотермическим эффектом смешения, эффект разбавителя $-\Delta H_{\text{смеш}} > 0$.

Подобный подход объясняет и отсутствие эффекта сближения величин вязкости чистых растворителей и их композиций с ПАВ при высоких температурах. Но существу, происходит термическая дезактивация ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Аналогичные данные были получены для составов на основе CCl_4 , что говорит об идентичном влия-

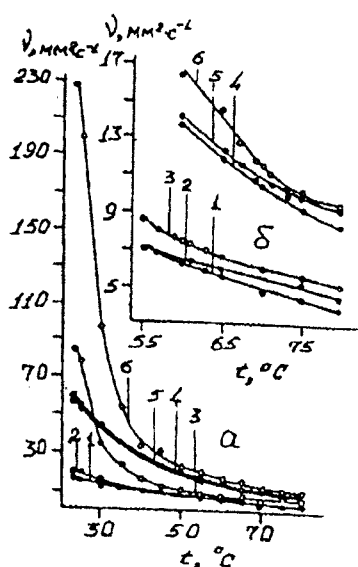


Рис. 10. Влияние природы минерального масла и концентрации эмульгина на зависимость вязкости их композиций от температуры. Природа РО: 1 – 3 – трансформаторное масло; 4 – 6 – промышленное масло И-20А. $C_{\text{эмульгин}}$, мас. %: 1 и 4 – 0; 2 и 5 – 1; 3 и 6 – 10

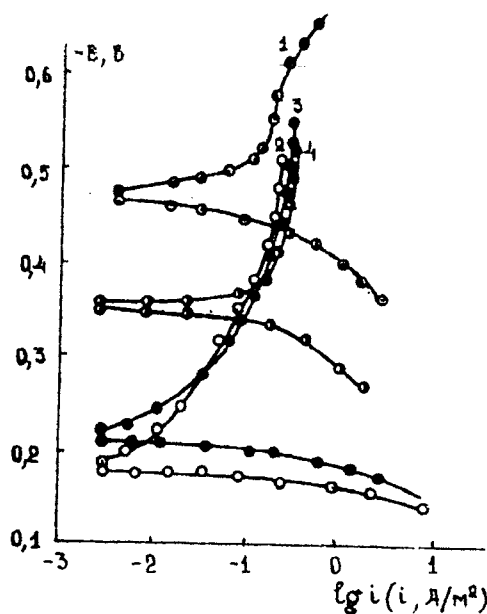


Рис. 11. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в 0,5 М NaCl. 1 – без защиты. 2 – 4 – под пленками на основе масла И-20А. Содержание добавок в масле: 2 – 3 % Антик 2, 3 – 5 % КОСЖК, 4 – 3 % Антик 2 + 5 % КОСЖК. Температура комнатная, аэрация естественная

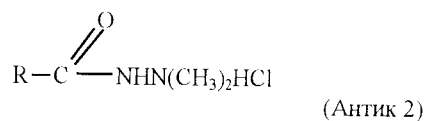
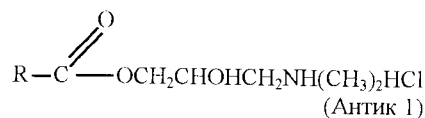
нии немаслоподобных растворителей на свойства изучаемых систем [48].

Ранее было показано, что в ряде случаев замена минерального масла И-20А на трансформаторное приводит к снижению v_i композиций при прочих равных условиях, а в ряде случаев переходу от «эффекта загустителя» к «эффекту разбавителя». Это явление обнаружено и при применении других ПАВ в качестве присадок к маслам. Так, например, в случае использования в качестве ПАВ эмульгина (смесь первичных алифатических

аминов фракции C_{10} – C_{15} (5–20 мас. %), C_{16} – C_{20} (22–30 мас. %), вторичных алифатических аминов фракции C_{16} – C_{30} (12–23 мас. %) и парафиновых углеводородов C_{18} – C_{30} (до 100 мас. %)) переход от И-20А к трансформаторному маслу резко снижает кинематическую вязкость составов во всем изучаемом температурном интервале ($\Delta t = 60^\circ \text{C}$), понижая одновременно и величину КТМ₁. Кроме того, при концентрации эмульгина 10 мас. % на кривых $\lg v_i - t$ существуют две критические температуры мицеллообразования, что также свидетельствует о влиянии природы межмицеллярной жидкости (рис. 10) [49].

Дефицит эффективных полифункциональных присадок (ПП) к малокомпонентным консервационным материалам (КМ) требует поиска новых путей решения данной проблемы, одним из которых является использование синергетического воздействия различных присадок, что позволит снизить концентрацию ПП в КМ. Синергетическое воздействие может быть связано как с повышением защитной эффективности или загущающей способности растворителя-основы, либо с их совокупностью. Дополнительными факторами также могут быть воздействие синергетиков на эффект последствия ПП, повышение способности перехода противокоррозионных добавок в H_2O , концентрирующуюся на поверхности гидрофильного Ме (10–15 монослоев под пленкой покрытия) и участвующую в парциальных электродных реакциях при его коррозии.

В [50] рассмотрена эффективность, полифункциональность и синергетическая активность как присадок к КМ производных несимметричного диметилгидразина с молекулярными формулами:



и чистотой продуктов не менее 90 %. $\text{R} - \text{C}_{9-12}\text{H}_{19-25}\text{Cl}$. Показано [50], Антик 1 и Антик 2 не обладают загущающей способностью, которая, вероятно, обусловлена неспособностью гидразидной группировки образовывать межмолекулярные водородные связи, а при определенных концентрациях Антик 2, напротив, даже существенно снижает вязкость РО. Скорость коррозии стали, покрытой композициями Антик 1 (10 мас. %) и Антик 2 (3 мас. %) в масле И-20А, в первом случае остается такой же, как и незащищенного металла, а во втором – даже возрастает приблизительно в 3 раза. Очевидно, стимулирующий эффект обусловлен преобладающим воздействием добавки на катодную реакцию. В таких же условиях замена Антик 2 на 5 мас. % КОСЖК повышает $E_{\text{кор}}$ на 150 мВ (рис. 11) за счет большого торможения анодной реакции ионизации металла. Одновременно уменьшается и скорость коррозии стали до $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Совместное введение в композицию, формирующую защитную пленку, 5 мас. % КОСЖК и 3 мас. % Антик 2 позволяет, по данным поляризационных измерений, дополнительно снизить скорость коррозии металла еще

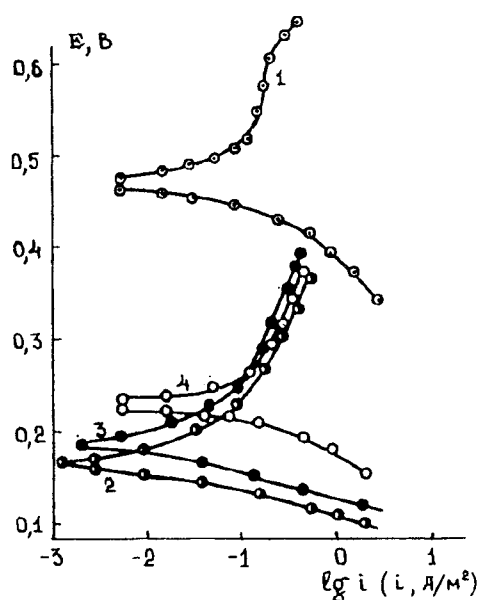


Рис. 12. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в водных вытяжках составов на основе масла И-20А с добавками: 1 – фоновый 0,5 М NaCl, 2 – 4 – 3 % Антик 2 + А. А: 2 – отсутствует, 3 – 3 % ТВК-1, 4 – 5 % КОСЖК. В 3 и 4 добавлен хлорид натрия до концентрации 0,5 моль/л. Условия см. рис. 11

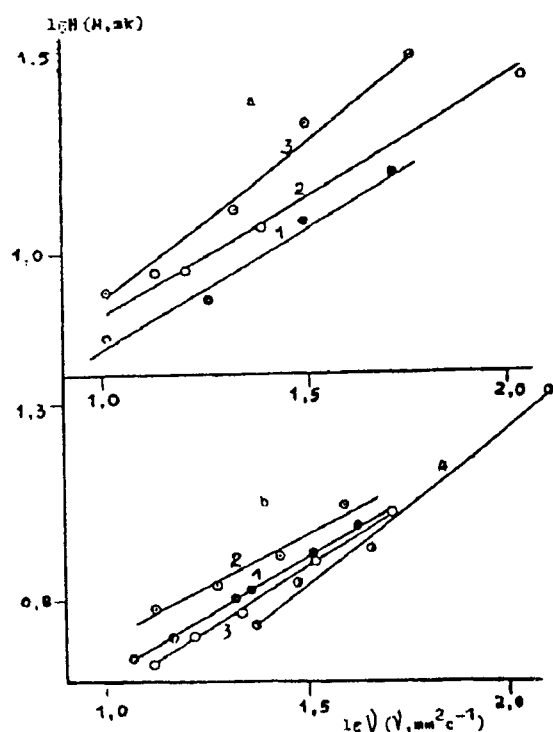


Рис. 13. Зависимость толщины пленки, сформированной на стали Ст3, от концентрации добавки ПАВ в индустриальном масле И-20А. Природа ПАВ: а – ТВК-1, б – СЖК. Содержание ПАВ, мас. %: а) 1 – 1, 2 – 5, 3 – 7, б) 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20

в 1,5 раза. Интересно отметить, что пленка, сформированная на базе композиции, содержащей 3 мас. % аминоксида ТВК-1 и 3 мас. % Антик 2, существенно слабее тормозит анодную реакцию, чем наличие в ней каждой добавки в отдельности. Налицо значительное антагонистическое воздействие присадок.

Таблица 6

Влияние температуры, природы и концентрации ПАВ в минеральном масле И-20А на толщину формирующейся пленки, мк

С _{ПАВ} , мас. %		Температура, °С						
		20	30	40	50	60	70	80
ТВК-1	0	12,2	9,7	8,8	6,2	5,1	4,6	3,3
	1	20,6	15,0	14,9	12,1	7,6	6,2	5,2
	3	46,8	32,7	23,5	19,3	12,5	8,4	8,2
	5	56,1	43,9	43,1	29,1	15,0	12,3	8,3
	7	63,2	48,9	48,8	30,3	15,9	13,1	13,0
СЖК	5	23,8	17,7	11,0	7,5	6,9	5,5	4,2
	10	55,0	34,1	21,1	8,1	5,6	5,4	4,3
	15	158,3	48,8	34,8	7,3	6,8	5,8	5,3
	20	257,0	58,2	42,0	8,7	7,0	5,5	5,4

На рис. 12 приведены поляризационные кривые стали, полученные после проведения 2-минутной процедуры смыва защитной пленки, содержащей Антик 2 и его бинарную смесь с 5 мас. % ТВК-1 или КОСЖК, ламинарным потоком дистиллированной воды с объемной скоростью 40 л·ч⁻¹. Следует отметить, что смываемость состава с КОСЖК самая низкая, а его влияние на кинетику парциальных электродных реакций сильнее. Тем неожиданнее оказались результаты, полученные при снятии АПК на стали в водных вытяжках изученных масляных композиций, приготовленных при 60° С в делительной воронке с рубашкой с последующим оттаиванием и разделением фаз при комнатной температуре. В наибольшей мере анодный процесс тормозится в вытяжке, содержащей присадку Антик 2, молекулы которой могут образовывать гидраты типа RCONHN(CH₃)₂·H₂O.

КОСЖК и аминоксид, очевидно, затормаживают переход диметилгидразидов в водную фазу, хотя сами в ней растворяются в ничтожных количествах. Именно этим можно объяснить меньшее торможение анодной реакции в водных вытяжках композиций, содержащих наряду с диметилгидразидами карбоновых кислот 3 мас. % ТВК-1 и особенно 5 мас. % КОСЖК (рис. 12).

Мицеллярные системы позволяют получить очень большие эффекты загущения и поэтому именно они способны формировать защитные пленки на металлической поверхности в условиях атмосферной коррозии [42, 43].

В [45] представлены зависимости толщины формирующейся защитной пленки от температуры нанесения композиции и концентрации ПАВ в растворе-основе.

Вязкость составов является интегральным эффектом этих факторов. Изучалась толщина защитной пленки на основе композиции И-20А с ТВК-1 и СЖК, формирующаяся при различной, но постоянной температуре. В другой серии опытов изучалась вязкость тех же композиций, как функция температуры. Согласно [52], в зависимости от ряда факторов толщина пленки, формирующейся на твердой поверхности, определяется уравнением

$$H = 0,93 \frac{(v\eta)^{2/3} \cdot \rho^{1/6}}{\sigma^{1/6} \cdot g^{1/2}} \quad (2)$$

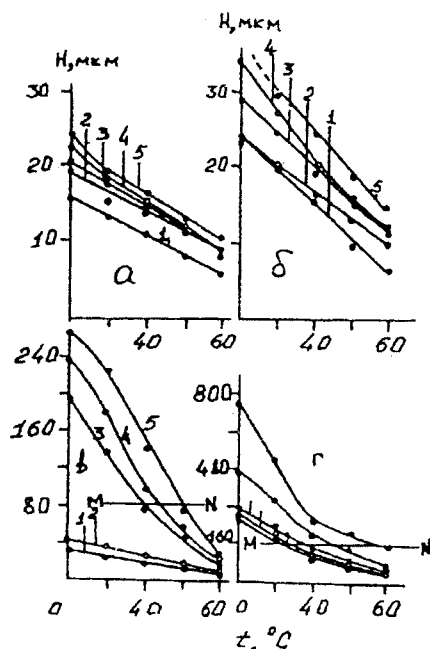


Рис. 14. Зависимость толщины формирующейся защитной пленки на базе ТВК-1 и трансформаторного масла от концентрации ПАВ, температуры ванны консервации и объемного содержания воды в композиции. СТБК-1, мас. %: а – 1, б – 2; в – 5; г – 10. C_{H_2O} , об. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 35, 5 – 50

где ν – кинематическая вязкость жидкости, ϑ – скорость движения пластины вертикально вверх после окунания, ρ – плотность жидкости, σ – поверхностное натяжение, g – ускорение свободного падения.

Таким образом, при прочих равных условиях толщина сформированной стационарной пленки гораздо сильнее зависит от кинематической вязкости, нежели от плотности и поверхностного натяжения. Благодаря этому можно регулировать толщину защитной пленки и расход образующего ее консервационного материала посредством варьирования температуры ванны консервации.

На рис. 13 приведены зависимости, полученные в изотермических условиях при постоянстве природы растворителя-основы (минеральное масло И-20А) и ПАВ, в логарифмических координатах [44]. Легко видеть, что природа и концентрация поверхностно-активной добавки в растворителе-основе при одинаковой кинематической вязкости существенно влияют на толщину покрытия, что обусловлено, по всей видимости, изменением сил когезии не только с природой, но и с концентрацией ПАВ. На рис. 14 представлена зависимость толщины пленки на основе СЖК и трансформаторного масла от концентрации ПАВ и температуры композиции. И эти зависимости подтверждают выводы, полученные по уравнению (2) и в выше изложенных рассуждениях по рис. 13 об эффективном использовании температуры и $C_{СЖК}$ для регулирования расхода консервационного материала. Однако следует отметить, что и в данном случае природа масла не осталась индифферентной по отношению к толщине пленки с различной величиной $C_{СЖК}$.

Для подтверждения природы связи между молекулами ПАВ, образующими мицеллы, была использована ИК-спектроскопия. Согласно данным, приве-

денным в [22], ИК-спектры подтверждают, что ассоциация молекул с образованием мицеллярной структуры в минеральном масле с ПАВ, имеющими в своем составе сильно поляризующие атомы N, O, Cl, обусловлена образованием водородных связей.

Также было установлено, что водородные связи могут существенно различаться по энергиям.

Согласно [53], сольволизация воды при больших концентрациях ПАВ способствует образованию водородных связей, которые, видимо, возникают между молекулами ПАВ и H_2O , что ведет к образованию мицеллярной структуры различного типа и некоторому повышению кинематической вязкости составов. Вода может выступать в виде своеобразных связующих мостиков, что, видимо, связано с ее тетраэдрической структурой. В системе масло – ПАВ – H_2O возникают Н-связи различного типа, различающиеся энергетическими характеристиками, что ведет к расщеплению полос поглощения соответствующих ИК-спектров.

Таким образом, можно сделать вывод, что композиции на основе минеральных, отработанных моторных масел и КОСЖК в определенных концентрациях являются надежными консервационными материалами, но не могут выступать в качестве рабочие-консервационных [53], т. к. отрицательно влияют на эксплуатационные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- Батраков В.В., Вигоорович В.И. Ингибиторы коррозии металлов (междуз. сб.). М., Тамбов, 1995. С. 6-21.
- Северный А.Э., Пучин Е.А., Ефимов И.А., Глазких В.Т. Противокоррозионная защита автомобилей. М.: ГосНИТИ, 1991. 208 с.
- Зусман Л.Л. Проблема оборонного металла. М.: Металлургия, 1964. 125 с.
- Балезин С.А. // ЖФХ. 1973. Т. 47. Вып. 12. С. 2961-2964; «Коррозия и защита в нефтегазодобывающей промышленности» ВНИОЭНГ. 1976. № 1. С. 5-6.
- Харитонов Ю.С., Вайнштейн В.В., Гинцбург С.А. и др. // Химия и технология топливных масел. 1972. № 9. С. 51-54.
- Кессельман Г. С. Экологическая эффективность предотвращения коррозии в нефтяной промышленности. М.: Недра, 1988. С. 45.
- Вигоорович В.И., Шель Н.В. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 953.
- Вигоорович В.И., Насыпайко И.Г., Прохоренков В.Д. Антикоррозионные консервационные материалы. М.: Агропромиздат, 1987. 127 с.
- Белоусов В.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 331-640.
- Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 1. С. 7-12.
- Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1971. Т. 1. № 4. С. 463-438.
- Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богоданов Т.И. и др. Консервационные смазочные материалы. М.: Химия, 1979. 256 с.
- Шехтер Ю.Н., Егоров В.В., Кардаш Н.В. // Расширенные тезисы докладов. Конгресс – «Защита-92» М., 1992. Т. 11. С. 36-38.
- Милованов В.Д., Чхендзе О.Я. // Химия и технология топлив и масел. 1977. № 4. С. 57-59.
- Шехтер Ю.Н., Виленкин А.В., Крейн С.Э. // Химия и технология топливных масел. 1975. С. 32-35.
- Шехтер Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла, смазки). М.: Химия, 1964. 123 с.
- Спицын В.В. Пластичные смазки в СССР. М.: Химия, 1984. 189 с.
- Спицын В.В. Пластичные смазки в СССР. М.: Химия, 1979. 267 с.
- Спицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. М.: Химия, 1974. 414 с.
- Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
- Уварова Н.Н. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 1. С. 70.
- Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1972. 400 с.
- Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. С.-Пб.: Химия, 400 с.
- Русанов А.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 2. С. 169-176.
- Шель Н.В., Чивилева Л.В., Вигоорович В.И., Поздняков А.П. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1998. Т. 3. Вып. 4. С. 379-382.

26. *Вережников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 223 с.
27. *Hall D.G.* // *Faraday Trans.* 1972. V. 68. P. 668.
28. *Шикода К., Накгава Т., Тамамуси Б., Исемури Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966.
29. *Банзал В.К., Ша Д.О.* Мицеллообразование. соллобилизация. микроэмульсия. М.: Мир, 1980. С. 63-87.
30. *Вассерман А.М.* // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 5. С. 391-401.
31. *Пономаренко В.И.* // *Защита металлов.* 1978. Т. 14. № 2. С. 209-205.
32. *Вигдорovich В.И., Тужилкина Н.В.* // Тезисы научно-технической конференции по электрохимии, коррозии и защите металлов в неводных и смешанных растворителях. Тамбов, 1996. С. 27-30.
33. *Вигдорovich В.И., Черникова Л.А., Прохоренков В.Д.* // *Защита металлов.* 1986. Т. 22. № 5. С. 835-839.
34. *Фокин А.В.* // *Химия и технология топлив и масел.* 1993. № 1. 31 с.
35. *Колотыркин Я.М.* // *Успехи химии и технология топлив и масел.* 1962. Т. 31. № 3. С. 323-335.
36. *Алцыбеева А.И., Левин С.З.* Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968. 262 с.
37. *Вигдорovich В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д.* // *Защита металлов.* 1991. Т. 27. № 3. С. 341-343.
38. *Вигдорovich В.И. и др.* // *Защита металлов.* 1987. Т. 23. № 1. С. 167-170.
39. *Szaneer T. Rlenowicz. Szklarska-Smialowaka Z.* // *Corrosion.* 1980. V. 36. № 8. P. 400. № 9. P. 482.
40. *Флорианович Г.М.* Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 36. С. 136.
41. *Маньковская Н.К.* Синтетические жирные кислоты (получение, свойства, применение) М.: Химия, 1965. 165 с.
42. *Вигдорovich В.И., Болдырев А.В., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В.* // *Журнал прикладной химии.* 1996. Т. 69. Вып. 4. С. 611-619.
43. *Вигдорovich В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д.* // *Защита металлов.* 1995. Т. 31. № 5. С. 511-515.
44. *Вигдорovich В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д.* // *Защита металлов.* 1995. Т. 31. № 6. С. 634-639.
45. *Шель Н.В., Ермакова О.Н., Бернацкий П.Н., Цыганкова Л.Е., Вигдорovich В.И.* // *Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки.* Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 2. С. 188-194.
46. *Шель Н.В., Ермакова О.Н., Вигдорovich В.И.* // *Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки.* Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 3. С. 323-329.
47. *Воицкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.
48. *Писаренко А.П., Постелова К.А., Яковлев А.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1964. 247 с.
49. *Шель Н.В., Ермакова О.Н., Вигдорovich В.И.* // *Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки.* Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 3. С. 330-334.
50. *Шель Н.В., Позоняков А.П., Крылова А.В., Вигдорovich В.И., Ермакова О.Н.* // *Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки.* Тамбов, 1998. Т. 3. № 4. С. 373-378.
51. *Вигдорovich В.И., Шель Н.В.* // *Химия и химическая технология.* 1998. Т. 41. Вып. 4. С. 72-77.
52. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
53. *Вигдорovich В.И., Шель Н.В., Селеменев В.Ф., Уварова Н.Н.* // *Защита металлов.* 1997. Т. 33. № 6. С. 656-661.
54. *Энглин А.Б., Коженин А.В., Чуришукоев Е.Е., Вигант Г.Е.* Химия и химическая технология топлив и масел. М.: Химия, 1984. Т. 4. С. 25-26.
55. *Шель Н.В., Вигдорovich В.И., Селеменев В.Ф.* // *Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки.* Тамбов, 1996. Т. 1. Вып. 2. С. 112-115.

Поступила в редакцию 18 марта 1999 г.