

В. КАЛЛАСТ, А. КУУСК,
Хели ВООРЕ, С. ФАЙНГОЛЬД

ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДИАЛКИЛФЕНИЛСУЛЬФОНАТОВ НА СТАЛИ МАРКИ 10

(Представил О. Эйзен)

Защитные свойства эмульгаторов типа диалкилфенилсульфонатов (ДАФС) исследовались в дистиллированной и в искусственной жесткой водах. Вода с жесткостью 4,7 мг-экв/л была получена растворением 81,5 мг/л CaCl_2 и 394,3 мг/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Концентрация эмульгаторов в воде составляла 0,00265 моль/л (примерно 0,1 вес. %).

Использовались образцы из стали марки 10 размером $5 \times 2 \times 0,2$ см. Перед опытом они очищались мелкозернистой наждачной бумагой, промывались дистиллированной водой, спиртом, эфиром и выдерживались сутки в эксикаторе, после чего взвешивались. Продукты коррозии по окончании опытов удалялись с поверхности стали резинкой.

Эффективность эмульгаторов оценивалась с помощью коэффициентов торможения γ и степени защиты z , %:

$$\gamma = P/P' \text{ и } z = ((P - P')/P) \cdot 100\%,$$

где P' и P — потери веса образца в присутствии эмульгатора и без него.

Адсорбционная способность ДАФС и прочность адсорбционных слоев изучались по данным поляризационных измерений, проведенных на потенциостате марки ПЭБ. Электродом сравнения служил каломельный электрод.

В качестве эмульгаторов исследовались вторичные ДАФС (дигептил-, диоктил- и динонил-ФС-Na, диоктил-ФС-ТЭА, диоктил-ФС- NH_4) и первичные пара-ДАФС (дигептил-, диоктил- и динонил-ФС-Na), полученные по методике [1].

Обсуждение результатов

В дистиллированной воде ингибирующее действие ДАФС повышается с увеличением их молекулярной массы:

втор. дигептил-ФС-Na < втор. диоктил-ФС-Na < втор. динонил-ФС-Na
→ увеличение защитного эффекта ингибитора.

В растворах, содержащих по 0,00265 моль/л втор. диоктил-ФС-Na и втор. динонил-ФС-Na, в первые 2—3 дня коррозии не наблюдалось и в дальнейшем она не была значительной. Изменение структуры молекул от первичных пара-ДАФС до вторичных также практически не оказывало влияния на их защитную способность (таблица, рис. 1 и 2).

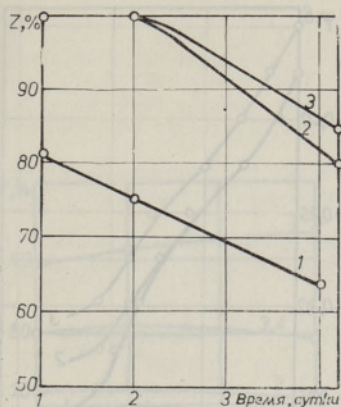


Рис. 1. Зависимость коэффициента z от времени в дистиллированной воде в присутствии 0,00265 моль/л (здесь и на остальных рисунках) вторичных ДАФС: дигептил- (1), диоктил- (2) и динонил-ФС-На (3).

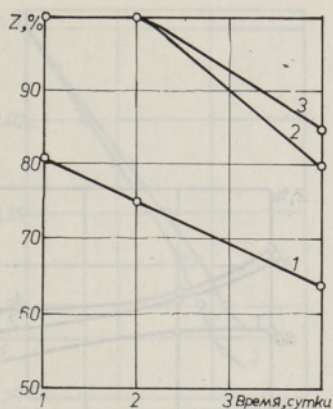


Рис. 2. Зависимость коэффициента z от времени в дистиллированной воде в присутствии пара-первичных ДАФС: дигептил- (1), диоктил- (2) и динонил-ФС-На (3).

Защитный эффект ДАФС при концентрации 0,00265 моль/л на примере стали 10

Эмульгатор	Продолжительность опытов, сутки					
	1		2		4	
	γ_1	z_1	γ_2	z_2	γ_4	z_4

В дистиллированной воде

втор. дигептил-ФС-На	5,3	81	4,0	75	2,5	64
втор. диоктил-ФС-На	—	100	—	100	—	80
втор. динонил-ФС-На	—	100	—	100	—	85
втор. диоктил-ФС-ТЭА	4,0	75	3,1	69	2,1	50
втор. диоктил-ФС- NH_4	4,0	75	3,1	69	2,0	50
пара-дигептил-ФС-На	5,0	81	4,0	75	2,8	64
пара-диоктил-ФС-На	—	100	—	100	—	80
пара-динонил-ФС-На	—	100	—	100	—	85

В жесткой воде

втор. дигептил-ФС-На	3,6	72	3,2	69	2,8	64
втор. диоктил-ФС-На	3,4	70	3,2	69	2,5	61
втор. динонил-ФС-На	2,6	61	2,6	61	2,3	57
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (0,05 вес. %)	9,0	89	10,7	91	14	93
втор. дигептил-ФС-На + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (0,05 вес. %)	3,6	72	3,6	72	3,5	71
втор. диоктил-ФС-На + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (0,05 вес. %)	5,1	80	5,3	81	4,8	79
втор. динонил-ФС-На + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (0,05 вес. %)	5,1	80	5,3	81	4,8	79

В дистиллированной воде довольно четко выявляется роль катиона эмульгаторов. Триэтаноламиновые и аммониевые соли уступают по эффективности защиты натриевым:

втор. диоктил-ФС-На > втор. диоктил-ФС- NH_4 > втор. диоктил-ФС-ТЭА
← увеличение защитного эффекта ингибитора.

Было установлено, что критическая концентрация мицеллообразова-

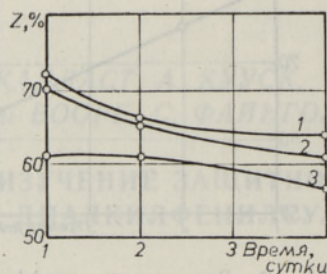


Рис. 3. Зависимость коэффициента z от времени в жесткой воде в присутствии вторичных ДАФС: дигептил- (1), диоктил- (2) и динонил-ФС-На (3).

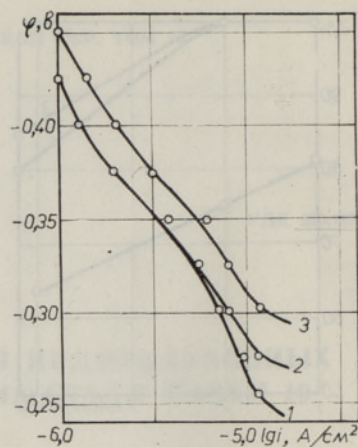


Рис. 4. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока в жесткой воде в присутствии вторичных ДАФС: дигептил- (1), диоктил- (2), динонил-ФС-На (3).

ния (ККМ) эмульгаторов [2] зависит от катиона. В случае втор. диоктил-ФС ККМ снижается в последовательности

$$\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{ТЭА}^+, \\ 0,418 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad 0,344 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad 0,282 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

т. е. между защитными свойствами ДАФС и ККМ имеется прямая корреляция.

Исследование защитной способности эмульгаторов (при концентрации $0,00265 \text{ моль/л}$) в жесткой воде показало (см. рис. 3), что в этом случае ингибирующее действие ДАФС с увеличением их молекулярной массы снижается:

втор. дигептил-ФС-На > втор. диоктил-ФС-На > втор. динонил-ФС-На
← увеличение защитного эффекта ингибитора.

В жесткой воде сульфонаты с более высокой молекулярной массой образуют с катионами кальция и магния труднорастворимые соединения, в результате чего концентрация сульфоната в воде уменьшается. Растворимость сульфонатов кальция и магния увеличивается аналогично приведенному выше ряду [3]. Степень защиты в $0,00265 \text{ М}$ растворах составляет в среднем 60—70%, т. е. в жесткой воде ДАФС уменьшает коррозию стали 10 примерно втрое.

Результаты, полученные весовым методом, подтверждаются потенциостатическими измерениями. Адсорбционный слой втор. динонил-ФС-На оказывается менее стабильно связанным с поверхностью стали, чем слой втор. дигептил-ФС-На (рис. 4). Согласно же адсорбционной теории, втор. динонил-ФС-На должен связываться с поверхностью этого металла, наоборот, прочнее, чем сульфонаты с меньшей молекулярной массой [4]. Такое, на первый взгляд, несоответствие теории объясняется растворимостью. Молярная концентрация втор. динонил-ФС-На в жесткой воде становится недостаточной для создания надежной адсорбционной пленки на поверхности металла и поэтому он легче поддается активации.

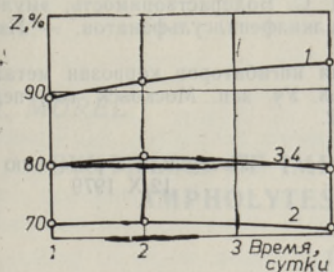


Рис. 5. Зависимость коэффициента z от времени в жесткой воде с 0,05 вес. % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ без вторичных ДАФС (1) и в присутствии втор. дигептил- (2), втор. диоктил- (3) и втор. динонил-ФС-На (4).

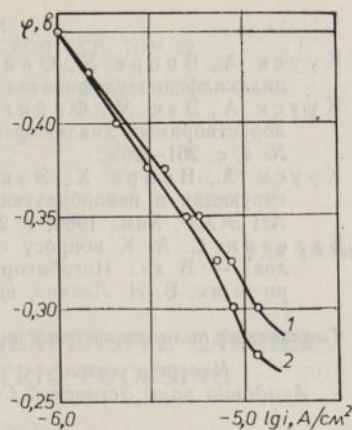


Рис. 6. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока в жесткой воде с 0,05 вес. % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в присутствии втор. дигептил- (1) и втор. динонил-ФС-На (2).

Довольно эффективным ингибитором стали 10 в жесткой воде показал себя триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). При добавке его на поверхности металла наблюдалось образование стабильной защитной пленки из FePO_4 , надежно предохраняющей его от коррозии. При этом полифосфаты в то же время уменьшают жесткость воды. Интересно отметить, что в присутствии ДАФС эффективность полифосфата как ингибитора коррозии снижается, в результате чего скорость коррозии возрастает (рис. 5).

Степень защиты стали 10 в растворе втор. дигептил-ФС-На с $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ примерно такая же, как и без него. Смеси втор. диоктил-ФС-На с $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и втор. динонил-ФС-На с $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ оказываются более эффективными ингибиторами коррозии, чем соответствующие индивидуальные вещества. ДАФС в растворах с 0,05 вес. % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ по защитным свойствам располагаются в таком же порядке, как и в дистиллированной воде. Ингибирующее действие ДАФС повышается с увеличением их молекулярной массы (рис. 5).

Ввиду того, что полифосфаты уменьшают жесткость воды, растворимая часть ДАФС становится приблизительно равной его молекулярной концентрации. Полученные результаты подтверждаются и данными потенциостатических исследований (рис. 6).

Выводы

1. Диалкилфенилсульфонаты являются эффективными ингибиторами коррозии стали 10 как в дистиллированной, так и в жесткой воде.
2. Натриевые соли ДАФС по эффективности защиты превосходят аммониевые и триэтаноламиновые.
3. В дистиллированной и смягченной водах защитный эффект рассмотренных ингибиторов с повышением их молекулярной массы увеличивается. В жесткой воде имеет место обратная зависимость. Подобная аномалия в данном случае обусловлена снижением растворимости ДАФС с повышением их молекулярной массы (к примеру, в 0,1%-ном растворе 65% втор. диоктил-ФС-На выпадает в нерастворимый осадок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кууск А., Вооре Х., Файнгольд С. Синтез индивидуальных и технических диалкилфенилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 1, с. 38—43.
2. Кууск А., Ээк М., Файнгольд С. Поверхностно-активные свойства водомаслорастворимых диалкилфенилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 261—265.
3. Кууск А., Вооре Х., Ээк М., Файнгольд С. Водорастворимость, эмульгирующая и пенообразующая способности диалкилфенилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29 (в печати).
4. Балезин С. А. К вопросу о механизме действия ингибиторов коррозии металлов. — В кн.: Ингибиторы коррозии металлов. Уч. зап. Московск. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина, вып. 2/3, 1962, с. 3—12.

Таллинский политехнический институт

Институт химии
Академии наук Эстонской ССРПоступила в редакцию
12/X 1979

V. KALLAST, A. KUUSK, Heli VOORE, S. FAINGOLD

INDIVIDUAALSETE DIALKÜÜLFENUÜLSULFONAATIDE KAITSETOIME
TERASE MARK nr. 10 SUHTES

Artiklis esitatud andmeid on dialküülfenuülsulfonaadid küllalt efektiivsed korrosiooni-inhibiitorid. Nende kaitsetoime sõltub molekulmassist ja vee karedusest: karedas vees on kaitsetoime madalam kui pehmes vees ja dialküülfenuülsulfonaatide molekulmassi suurenedes kaitsetoime karedas vees väheneb, pehmes suureneb.

V. KALLAST, A. KUUSK, Heli VOORE, S. FAINGOLD

KORROSIONSVERZÖGERNDE WIRKUNG DER INDIVIDUELLEN
DIALKYLPHENYLSULFONATE AUF DEN STAHL 10

Es wurden die Wirkung der Dialkylphenylsulfonate auf die Geschwindigkeit der Korrosionsprozesse des Stahles 10 in neutralen Lösungen und die Kinetik seiner elektrochemischen Prozesse untersucht.

Die Dialkylphenylsulfonate wirken als effektive Korrosionsinhibitoren. Der Inhibitionseffekt hängt vom Molekulargewicht des Dialkylphenylsulfonates und von Wasser härte ab: Im harten Wasser ist er kleiner als im weichen Wasser; bei steigenden Werten des Molekulargewichtes verringert sich der Inhibitionseffekt im harten Wasser, im weichen Wasser verstärkt er sich.