

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

ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ВОДОМАСЛОРАСТВОРИМЫХ ДИАЛКИЛФЕНИЛСУЛЬФОНАТОВ НА СТАЛИ 10

(Представил О. Эйзен)

С целью изучения водомаслорастворимых диалкилфенилсульфонатов (ДАФС) (м.в. 375—425) как потенциальных эмульгаторов для смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) был синтезирован ряд индивидуальных и технических ДАФС [1]. Ввиду того, что основными требованиями, предъявляемыми к эмульгаторам для СОЖ, кроме смазочного и поверхностно-активного свойств служит защитное действие их против коррозии обрабатываемых поверхностей, представляет интерес изучить в этом отношении ДАФС. В [2] мы изложили результаты изучения защитных свойств индивидуальных ДАФС.

Методика анализа

Предполагали, что защитные свойства эмульгатора в случае соединения с определенной структурой (технический продукт типа ДАФС) и при постоянных стандартных условиях применения зависят от его концентрации в водном растворе и от природы и количества технологических примесей в конечном продукте. Технологические примеси представляют собой, например, следы или остатки несulfированных углеводородов, растворителей, минеральных солей, образующихся при нейтрализации сульфокислот, и др. Кроме того, отклонения в ходе производства от установленного технологического регламента, могут обуславливать наличие в эмульгаторе сульфокислот или избытка щелочи.

На основе изложенного мы применяли следующую методику.

Защитное действие основных технических продуктов ДАФС-1, -2, -3 определяли в дистиллированной и жесткой воде потенциостатически, как описано в [2], и по потере веса образцов в течение 4 сут в зависимости от концентрации ДАФС-1.

Влияние вышеотмеченных примесей в продукте на защитные свойства изучали в растворах с постоянным содержанием (выше ККМ₁) ДАФС-1 (водный раствор ДАФС-1 0,1 вес. % или 0,00265 моль/л) и в случае добавления к этим растворам примесей.

ДАФС-1 представлял собой технический продукт, полученный сульфированием фракций диалкилбензолов, выкипающих в пределах 155—214 °С при остаточном давлении 3,5 мм рт. ст., максимально очищенный от примесей (активного вещества >99,9%) [1]. ДАФС-2 получали сульфированием остатка дистилляции диалкилата, предназначенного для синтеза ДАФС-1. ДАФС-3 синтезировали на основе всей фрак-

Защитные свойства технических диалкилфенилсульфонатов
в зависимости от продолжительности обработки стали 10

Концентрация и состав эмульгатора, вес. %	Продолжительность обработки, сут					
	1		2		4	
	Коэффициент торможения (γ) и степень защиты (z), %					
	γ_1	z_1	γ_2	z_2	γ_4	z_4
В жесткой воде						
ДАФС-1 (0,005)	1,8	44	1,7	41	1,4	28
(0,01)	2,6	61	2,1	53	1,6	36
(0,1)	5,2	81	4,0	75	2,3	57
(0,2)	6,0	83	4,6	78	3,5	71
(0,4)		100		100		100
ДАФС-2 (0,1)	4,1	76	11,9	92	13,3	93
ДАФС-3 (0,1)	10,0	90	16,0	94	8,3	88
ДАФС-1 (0,1) + NaOH (0,002); pH 10,87	5,2	81	4,0	75	2,3	57
+ NaOH (0,004); pH 11,11		100		100		100
+ сульфокислота (0,002); pH 4,62	5,2	81	4,0	75	3,1	68
+ сульфокислота (0,004); pH 3,70	6,0	83	5,3	81	3,5	71
+ ТЭА (0,0001—0,05)	5,2	81	4,0	75	2,3	57
+ ТЭА; pH 10,27		100		100		100
+ ТЭА (3); pH 10,95		100		100		100
+ изопропанол (0,005)	5,2	81	4,0	75	2,3	57
+ моноалкилбензол (0,01)	4,1	76	4,6	78	5,1	81
+ моноалкилбензол (0,2)	6,4	84	11,8	92	11,3	93
+ моноалкилбензол (0,03)	10,0	90	17,8	94	11,3	93
+ диалкилбензол (0,01)	4,1	76	3,9	75	3,1	68
+ диалкилбензол (0,03)	6,4	84	11,8	92	11,3	93
+ веретенное масло (0,03)	5,8	83	10,7	91	11,3	95
+ моногептилфенилсульфонат натрия (0,001)	4,1	76	4,0	75	3,1	68
+ моногептилфенилсульфонат натрия (0,008)	4,1	76	4,3	76	3,6	72
+ гептилсульфат натрия (0,001)	1,9	47	2,4	58	2,3	56
+ гептилсульфат натрия (0,004)	1,6	37	2,0	50	1,9	47
В дистиллированной воде						
ДАФС-1 (0,005)		20		20		20
(0,01)		100		100		100
(0,05)		100		100		100
(0,1)		100		100		100
ДАФС-2 (0,1)		100		100		100
ДАФС-3 (0,1)		100		100		100
ДАФС-1 (0,005) + диалкилбензолы (0,0005)		20		20		20
+ диалкилбензолы (0,0015)		100		100		100
ДАФС-1 (0,1) + сульфат натрия (0,0005)	5,8	82	—	—	2,9	65
+ сульфат натрия (0,001)	5,3	81	—	—	2,4	58
+ сульфат натрия (0,005)	5,3	81	—	—	2,1	53
+ сульфат натрия (0,1)	4,6	78	—	—	2,0	51

ции диалкилатов, выкипающих при температуре выше 150° при давлении 3,5 мм рт. ст. [1].

Основные измерения проводили в воде с искусственной жесткостью 4,7 мг-экв/л [2]. Однако в жесткой воде результаты измерения, хотя они в большей степени отражают действительное положение, несколько искажены тем, что часть ДАФС выпадает с солями жесткости в виде нерастворимого осадка. По этой причине, т. е. для выявления «чистых эффектов» соединений, ряд измерений проводили в дистиллированной воде. Результаты весовых измерений приведены в таблице. Анодные поляризационные кривые сняты по ранее описанной методике [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Защитное действие ДАФС-1 в жесткой воде против коррозии стали 10 зависит от концентрации его, и при продолжительности опытов в 4 сут 100%-ный защитный эффект достигается при концентрации 0,4 вес. % (таблица). Анодные поляризационные кривые (рис. 1) указывают на рост устойчивости адсорбционных слоев на поверхности металла с увеличением концентрации ДАФС-1. По данным таблицы установлено, что прирост защитного действия (Δ зд.) является постоянным после достижения предела растворимости (0,074%) в жесткой воде, т. е.

$$\frac{\Delta \text{зд.}}{\Delta c} = \text{const.}$$

Практически полный защитный эффект технических продуктов ДАФС-2 и -3 в жесткой воде выявляется при более низких концентрациях. Уже в растворах концентрацией ДАФС 0,1 вес. % коррозия практически прекращается (таблица).

На рис. 2 приведены данные о влиянии фракции моноалкилбензола, диалкилбензола и технического веретенного масла АУ в количестве 0,03 вес. % на защитные свойства раствора ДАФС-1 (0,1 вес. %) в жесткой воде. Все эти углеводороды увеличивают защитные свойства ДАФС-1 до практически полного подавления коррозии стали 10, причем защитное действие мало зависит от типа углеводородной добавки.

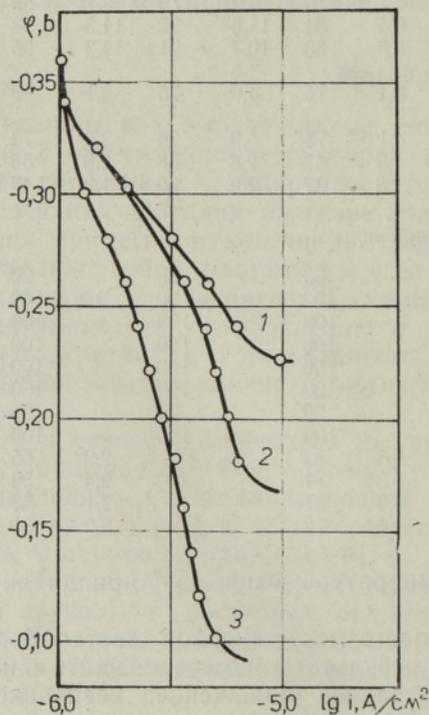


Рис. 1. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока в жесткой воде при различных концентрациях (вес. %) ДАФС-1.

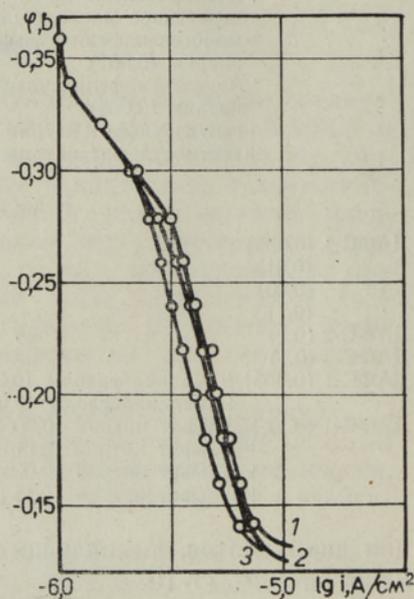


Рис. 2. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока в жесткой воде с 0,1 вес. % ДАФС-1 в присутствии 0,03 вес. % диалкилбензола (1), моноалкилбензола (2) и технического веретенного масла (3).

На рис. 3 показано влияние количества углеводородной добавки на анодную кривую ДАФС-1.

Можно заключить, что плотный адсорбционный слой ДАФС-1 образуется при концентрациях углеводородов—масел около 0,03 вес. % (ДАФС-1 — 0,1 вес. %). Дальнейшее увеличение количества масла не изменяет хода кривой зависимости анодного потенциала от логарифма плотности тока, т. е. при концентрации 0,03 вес. % достигается максимальный защитный эффект.

Эти результаты объясняют высокие защитные свойства ДАФС-2 и -3, так как последние содержат соответственно 32,3 и 34,6% несulfированных углеводородов, которые значительно увеличивают защитные свойства ДАФС.

Присутствие в ДАФС-1 исходной сульфокислоты (0,002 и 0,004 вес. %) вызывает увеличение защитных свойств его (рис. 4). При этом pH растворов соответственно 4,62 и 3,70 (0,1 вес. % ДАФС-1, pH 5,28). Сульфокислота увеличивает удельный вес хемосорбции, в результате которого на поверхности металла образуется более устойчивый адсорбционный слой, чем при физической адсорбции.

Добавление к ДАФС-1 щелочи также увеличивает степень защиты, однако этот эффект проявляется лишь по достижении определенного значения pH (таблица). В случае гидроокиси натрия это наблюдается при значении pH около 11, а в случае триэтаноламина (ТЭА) при pH 10,3 (около 3 вес. % ТЭА).

Присутствие в растворе ДАФС-1 ионов диссоциации Na_2SO_4 не влияет на скорость коррозии стали 10 в жесткой воде. Изучали растворы с содержанием Na_2SO_4 до 0,01 вес. %.

Аналогичное влияние имел и растворитель изопропанол в количестве 0,005 вес. %. Моногептилфенилсульфонат натрия в количествах 0,001 и 0,008 вес. % несколько увеличивал защитное действие

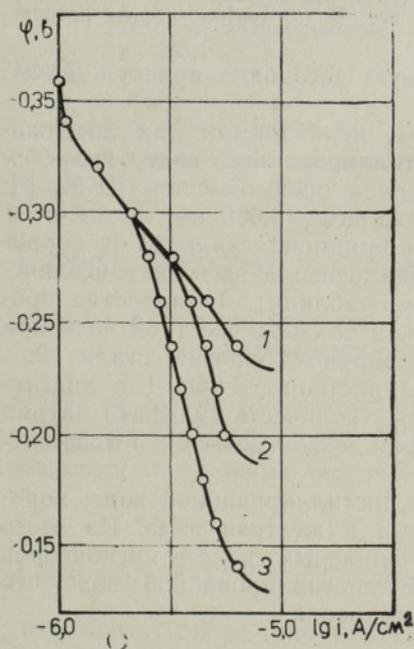


Рис. 3. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока в жесткой воде с 0,1 вес. % ДАФС-1 (1) в присутствии 0,03 (3), 0,05 (3) и 0,01 вес. % (2) технического веретенного масла.

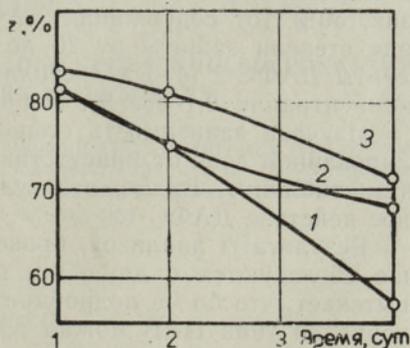


Рис. 4. Зависимость степени защиты от времени обработки 0,1 вес. % ДАФС-1 (1) в жесткой воде в присутствии 2 (от содержания ДАФС-1; 2) и 4% (3) исходной сульфокислоты. pH растворов 5,28, 4,62 и 3,70 соответственно.

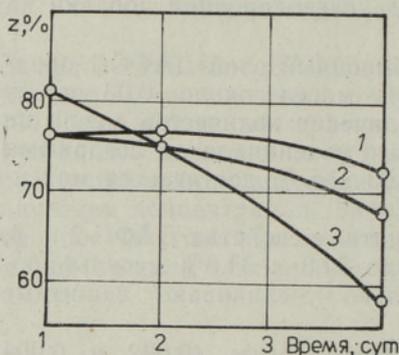


Рис. 5. Зависимость степени защиты от времени обработки ДАФС-1 (0,1 вес. %) в жесткой воде в присутствии моногептилфенилсульфоната натрия (МГФС). 1 — МГФС — 1% (от содержания ДАФС-1), 2 — МГФС — 8% (от содержания ДАФС-1), 3 — ДАФС-1 — 0,01 вес. %.

раствора ДАФС-1 (рис. 5). Низкомолекулярный алкилсульфат — гептилсульфат натрия — оказался нежелательной примесью. По потенциостатическим исследованиям обнаружено, что гептилсульфат способствует десорбции молекул ДАФС с поверхности металла (рис. 6).

Минимальной концентрацией ДАФС-1, необходимой для достижения 100%-ной защиты стали 10 в дистиллированной воде, является 0,01 вес. % (т. е. концентрация, в два раза превышающая ККМ₁ [3]; таблица). Добавление к раствору, содержащему 0,005 вес. % ДАФС-1 в дистиллированной воде, которая слабо защищает сталь 10 от коррозии, 30% (от содержания ДАФС) диалкилбензола вызывает увеличение степени защиты от 20 до 100% (см. таблицу). Технические продукты ДАФС-2 и -3 в дистиллированной, а также в жесткой воде при концентрации 0,1 вес. %, полностью ингибируют коррозию стали 10.

Изучена зависимость степени защиты раствора ДАФС-1 в дистиллированной воде от присутствия различных количеств сульфата натрия (см. таблицу). Видно, что сульфат натрия несколько снижает защитное действие ДАФС-1.

Результаты анализов, проведенных в дистиллированной воде, хорошо согласуются с данными, полученными в жесткой воде. Из этого вытекает, что более подробное изучение защитных свойств ингибиторов коррозии типа ПАВ можно проводить в дистиллированной воде, что обуславливает более высокую точность измерений.

Выводы

1. Водомаслорастворимые технические ДАФС обладают высокой ингибирующей коррозию способностью в отношении стали 10 в концентрациях 0,4 вес. % в жесткой воде и 0,1 вес. % в дистиллированной воде, т. е. в концентрациях выше ККМ₁.

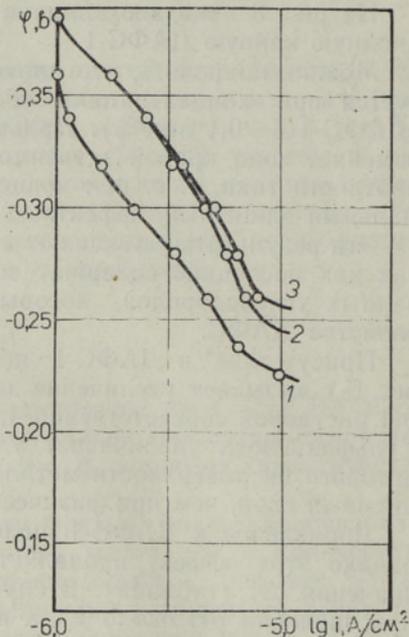


Рис. 6. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока в жесткой воде с 0,1 вес. % ДАФС-1 (1) в присутствии 0,001 (2) и 0,004 вес. % (3) гептилсульфата натрия.

2. Моно- и диалкилбензолы и веретенное масло в концентрациях до 30% от содержания ДАФС увеличивают защитное действие последнего (0,1 вес. %) в жесткой воде до 100%, снижая одновременно концентрацию ДАФС.
3. Изопропанол и сульфат натрия в качестве примесей в ДАФС в жесткой воде не влияют на его защитные свойства.
4. Гептилсульфат натрия уменьшает защитное действие технического ДАФС, вызывая десорбцию адсорбционного слоя с поверхности металла.
5. Моногептилфенилсульфонат натрия несколько увеличивает защитное действие ДАФС.
6. Щелочь в качестве примеси увеличивает защитное действие ДАФС в жесткой воде при pH выше 11 для гидроксида натрия и выше 10,3 для этаноламина.
7. Сульфокислота в количествах до 8% от содержания ДАФС увеличивает рост защитного эффекта ДАФС в жесткой воде.

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. Калласт В., Кууск А., Вооре Х., Файнгольд С. Изучение защитного действия индивидуальных диалкилфенилсульфонатов на стали марки 10. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 196—200.
3. Кууск А., Ээк М., Файнгольд С. Изучение поверхностно-активных свойств диалкилфенилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 4, с. 261—265.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
Таллинский политехнический институт*

Поступила в редакцию
24/X 1979

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

**VEES JA ÖLIS LAHUSTUVATE TEHNILISTE DIALKÜÜLFENÜÜLSULFONAATIDE
KAITSETOIME TERASE MARK nr. 10 SUHTES**

Artiklis on käsitletud kolme tehnilise dialküülfenüülsulfonaadi vesilahuste kaitsetoimet terase mark nr. 10 suhtes, eriti selle sõltuvust kontsentratsioonist ja mitmesugustest lisanditest. On tehtud kindlaks, et 0,1—0,4%-line dialküülfenüülsulfonaat inhibeerib täielikult terase korrosiooni vees, mille karedus on 4,7 mg-ekv/l.

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

**INVESTIGATION OF PROTECTIVE PROPERTIES OF TECHNICAL WATER—OIL
SOLUBLE DIALKYLPHENYL SULPHONATES IN TERMS OF STEEL 10**

The protective action of aqueous water solutions of three technical dialkylphenyl sulphonates (DAPS) in the terms relation of steel 10 was studied. The influence of the concentration and different additives of DAPS on the protective effect was examined. It is concluded that 0.1—0.4% of DAPS are needed for a total inhibition of corrosion in hard water (4.7 mg-eq/l).