

Авторы:

Посунько Иван Александрович

аспирант

Попов Виктор Дмитриевич

магистрант

ФГБОУ ВО «Российский государственный
аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева»

г. Москва

НЕИНОГЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

***Аннотация:** авторами разработан многофункциональный ингибитор атмосферной коррозии металлов, который является продуктом реакции диэтаноламина (ДЭА) с борной кислотой, впоследствии синтезируемым либо с органическим соединением, либо с синтетическими жирными кислотами, в зависимости от требуемых свойств. Ингибитор может быть использован для приготовления и сохранения рабочих консервационных материалов, это позволяет защитить от коррозии металлические конструкции черных и цветных металлов.*

***Ключевые слова:** полифункциональный ингибитор коррозии, консервация, борат диэтаноламина, высокотемпературное окисление.*

Вопросы защиты металлоизделий от атмосферной коррозии были и остаются актуальными.

Дефицит отечественных консервационных материалов (КМ) остается важной проблемой на сегодняшний день. Это связано, в первую очередь, с отсутствием научно обоснованной концепции их создания, что привело к появлению сложных многокомпонентных композиций, содержащих от 5 до 18 монофункциональных составляющих. Разработка таких составов предусматривала необходимость выполнения каждым компонентом композиции строго определенной

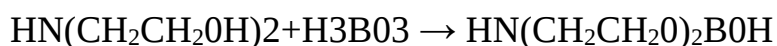
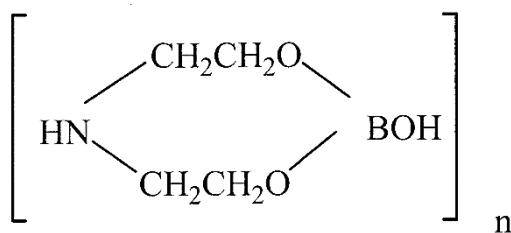
функции. Но при этом не учитывался эффект взаимодействия компонентов, который способен привести к синергетическому усилению или антагонистическому ослаблению индивидуальных свойств многочисленных добавок. Многокомпонентные консервационные составы, характеризующиеся низкой технологичностью при производстве и применении, зачастую бывают экологически небезопасны [1; 2, с. 39; 3, с. 60; 4, с. 19].

Данное обстоятельство привело к разработке иной концепции, направленной на создание двухкомпонентных КМ, состоящих из растворителя и полифункциональной присадки – ингибитора коррозии (ИК). При этом ИК должен представлять собой индивидуальное соединение, отвечающее следующим требованиям: высокая защитная эффективность; технологичность производства и применения; экологическая безопасность (4 или 3 класс опасности); простота расконсервации и эффект последействия; наличие надежной отечественной сырьевой базы; доступная стоимость; гарантийный срок хранения не менее трех лет [12; 13; 17].

Разработанный ИК должен быть полифункциональным, т. е. выступать в роли ингибитора коррозии черных и цветных металлов, антиокислительной и противоизносной присадки к маслам, пластификатора, модификатора, эмульгатора и т. д. Важно, чтобы ИК можно было использовать при приготовлении как консервационных, так и рабоче-консервационных составов.

ИК, отвечающий указанным требованиям, был синтезирован в два этапа.

Первый этап заключается в получении бората диэтанолamina (БДЭА) путем реакции взаимодействия диэтанолamina с борной кислотой по схеме:



Полученный продукт является основой для создания полифункциональных ингибиторов.

На втором этапе производится синтез БДЭА с органическим соединением. Выбор органического соединения зависит от требуемых свойств получаемого продукта. Например, нас интересует создание ИК, растворимого в воде, масле или других органических растворителях.

Для получения маслорастворимых ИК проводится синтез БДЭА с синтетическими жирными кислотами фракции $C_{10} - C_{20}$ или жирными кислотами предельного и непредельного ряда с углеводородным радикалом $C_8 - C_{24}$, входящими в состав природных жиров.

Проведенный спектральный анализ показал, что в полученном ИК «ТЕЛАЗ» присутствуют следующие функциональные группы, определяющие его свойства: метальные, метиленовые, аминные, амидные и др.

По механизму действия в углеводородных средах в литературе предложена классификация маслорастворимых ИК на ингибиторы хемосорбционного типа – доноры или акцепторы электронов, на ИК адсорбционного (экранирующего) типа и на быстродействующие, водовытесняющие вещества [5, с. 16; 6, с. 21; 7, с. 140; 8, с. 143; 9, с. 57].

В особый класс выделены комбинированные маслорастворимые ингибиторы коррозии, к которому и относится полученный ИК. Его принцип действия в составе консервационных и рабоче-консервационных материалов заключается в сочетании свойств ингибиторов донорного, акцепторного и экранирующего действия. Экранирующее действие ингибитора обеспечивает быстрое первоначальное удаление воды с поверхности металла за счет Н-связей, сольюбилизации и пр., и удерживание ее в объеме продукта. На освободившейся от влаги поверхности металла электроны функциональных групп с сильным отрицательным суммарным электронным эффектом (NO_2 , $> C = O$ и др.) переходят к металлу и становятся частью его электронного газа. На поверхности металла образуется по-

ложительный слой диполей, контактная разность потенциалов (Δ КРП) повышается, работа выхода электрона уменьшается. При этом изменяется физико-химическая и энергетическая характеристика поверхности металла.

Функциональные группы с положительным суммарным электронным эффектом (NH_3 , NH , OH и т. д.) принимают электроны металла на свои электронные оболочки, поэтому электронная плотность на поверхности молекулы ингибитора возрастает, образуется электроотрицательный слой, увеличивающий энергию выхода электрона из металла, при этом Δ КРП отрицательно. Происходит образование хемосорбционных соединений, атомы азота которых часто вступают в координационную связь с атомами кислорода окисных пленок.

Образующиеся на металле многослойные хемосорбционно-адсорбционные пленки находятся в динамическом равновесии: они могут разрушаться со временем водой; химические и электрохимические процессы могут развиваться и углубляться или, наоборот, прекращаться; пленка может разрушаться механически при трении и т. д. Эти пленки тормозят электрохимические процессы коррозии, вызывая анодную или катодную поляризацию металла.

Оценка эффективности консервационных материалов на основе разработанного ИК «ТЕЛАЗ» и ИК «АКОР-1» была проведена по ГОСТ 9.054 (метод 3). Результаты испытаний представлены на рисунке 2.

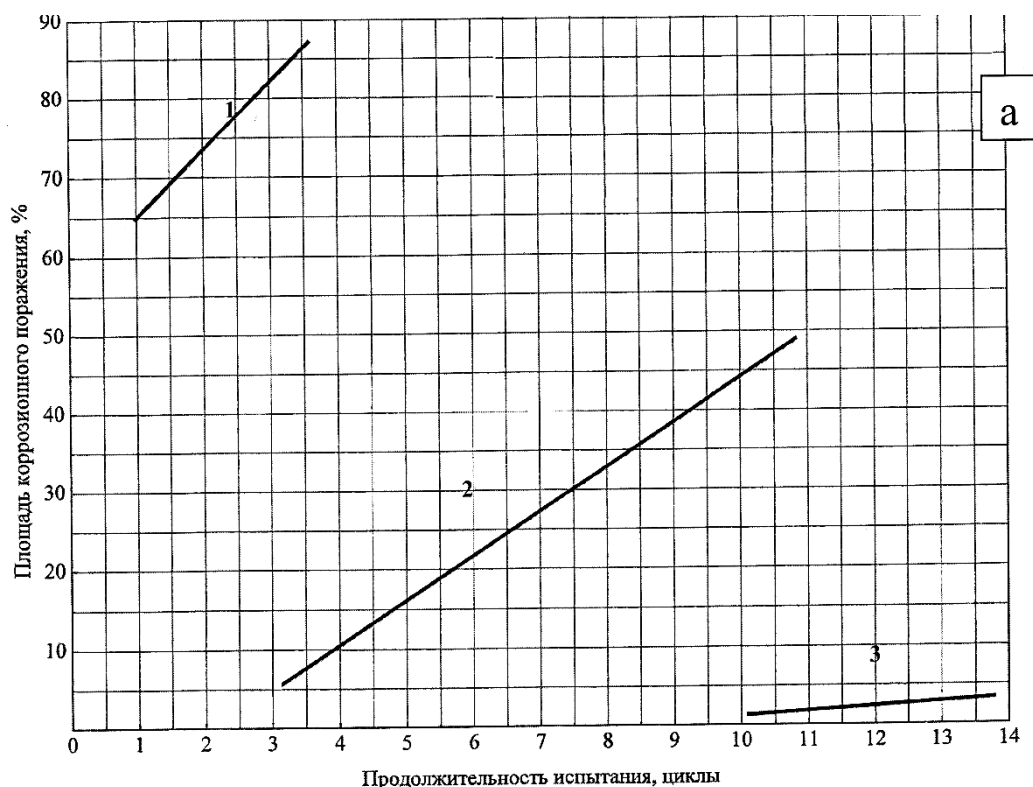


Рис. 1

При приготовлении рабоче-консервационных составов существенное значение имеет влияние ИК на степень окисления масел, использованных в качестве растворителя, и их противоизносные свойства.

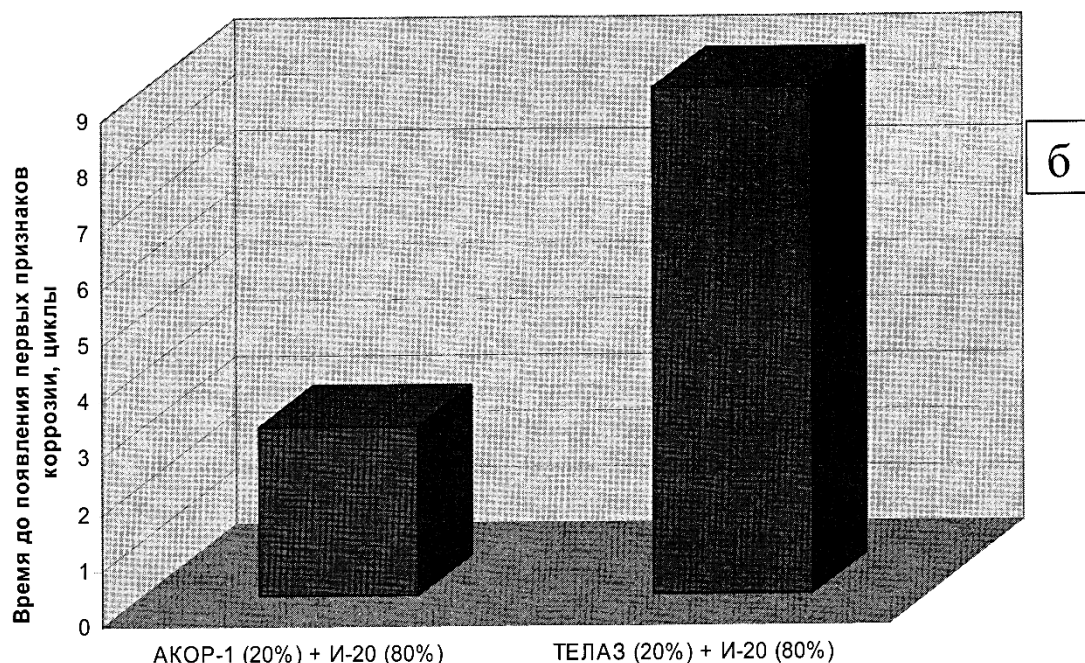


Рис. 2. Сравнительная оценка эффективности ингибиторов коррозии «АКОР-1» и «ТЕЛАЗ» (а – сталь; б – медь)

1 – АКОР-1 (20%) + И-20 А (80%); 2 – ТЕЛАЗ (20%) + И-20 А (80%); 3 – ТЕЛАЗ (7%) + АКОР-1 (13%) + И-20 А (80%).

Оценка влияния ИК «АКОР-1» и «ТЕЛАЗ» на процесс окисления масла М-8В была проведена по методу ВО-4. Метод характеризует уровень антиокислительных свойств моторных масел и присадок. Сущность метода заключается в окислении масел в лабораторной установке в присутствии медного катализатора в течение 15 ч при температуре 180°C и подаче воздуха 300 см³/мин с последующим определением изменения вязкости и фотометрического коэффициента загрязненности масел. Соотношение 97,5 : 2,5 масла и консервационных добавок моделирует смешение не сливаемого остатка с чистым маслом после расконсервации двигателя [10, с. 18; 11].

Результаты оценки склонности масел к высокотемпературному окислению представлены на рисунке 3 и в таблице 1.

Такие показатели, как изменение вязкости и фотометрический коэффициент, характеризуют накопление в масле маслорастворимых и нерастворимых продуктов окисления. При высокотемпературном окислении масел, кроме образования смол и карбенов, происходит образование кислот, подтверждением чего является снижение щелочного числа.

Высокотемпературное окисление масел приводит к образованию значительных количеств продуктов глубокого уплотнения, к которым относятся смолы, асфальтены и карбены [14, с. 43; 15, с.169; 16, с. 22; 18, с. 66; 19, с.9].

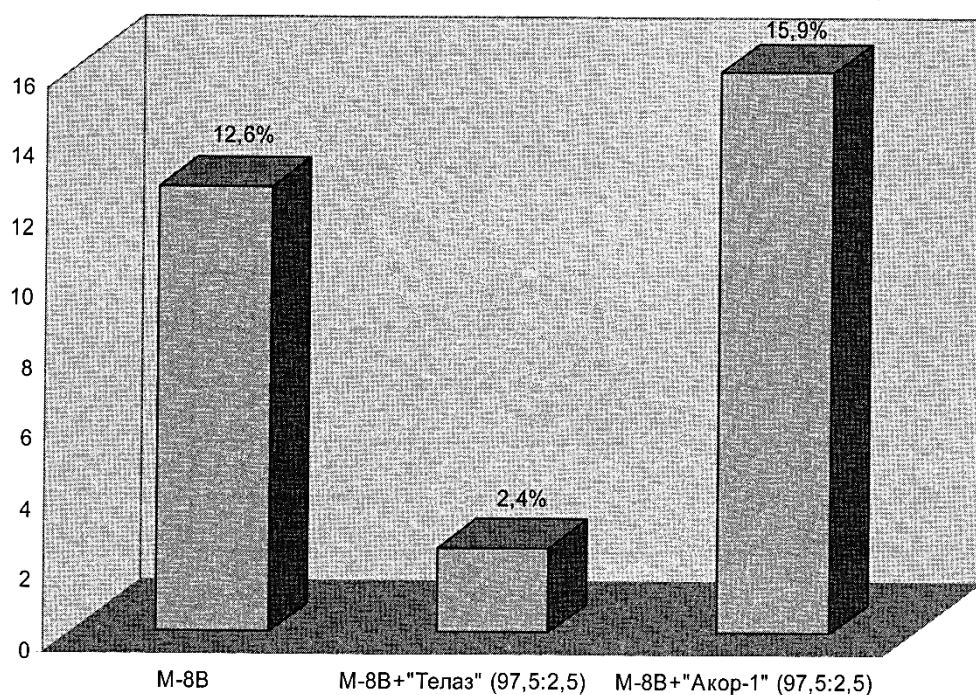


Рис. 3. Изменение вязкости за время испытаний

Таблица 1

Результаты оценки склонности масел к высокотемпературному окислению

Наименование показателя	Образец масла		
	М-8В	М-8В + ИК «ТЕЛАЗ» (90 : 10)	М-8В + ИК «АКОР-1» (90 : 10)
Фотометрический коэффициент загрязненности	144,5	134,7	136,3
Потеря веса за время испытаний, %	8,5	8,9	11,1
Снижение щелочного числа за время испытаний, %	30,6	31,5	30,3

Таким образом, моторное масло М-8В с ИК «ТЕЛАЗ» имеет более высокую термоокислительную стабильность, которая превышает базовое масло более чем в 5 раз. Проведенные исследования позволяют предполагать возможность применения ИК «ТЕЛАЗ» в качестве ингибитора окисления.

Для оценки влияния ИК «АКОР-1» и «ТЕЛАЗ» в составе масла ТМ-5–18 в соотношении (10 : 90) на скорость износа пар трения был проведен эксперимент

согласно ГОСТ 23216–84 и методическим указаниям «Обеспечение износостойкости изделий. Метод оценки служебных свойств смазывающих масел и присадок к ним с использованием роликовых испытательных установок». Результаты испытаний представлены на рисунке 4.

Сущность метода заключается в организации вращения ролика, находящегося в емкости тороидальной формы, в которую помещается испытуемая смазка. Прикладывается нормальная сила – контакт рабочих поверхностей самоустанавливающейся колодки и ролика, после чего осуществляется синхронное измерение скорости изнашивания $V_{изн}$ и момента нормальных сил P_n .

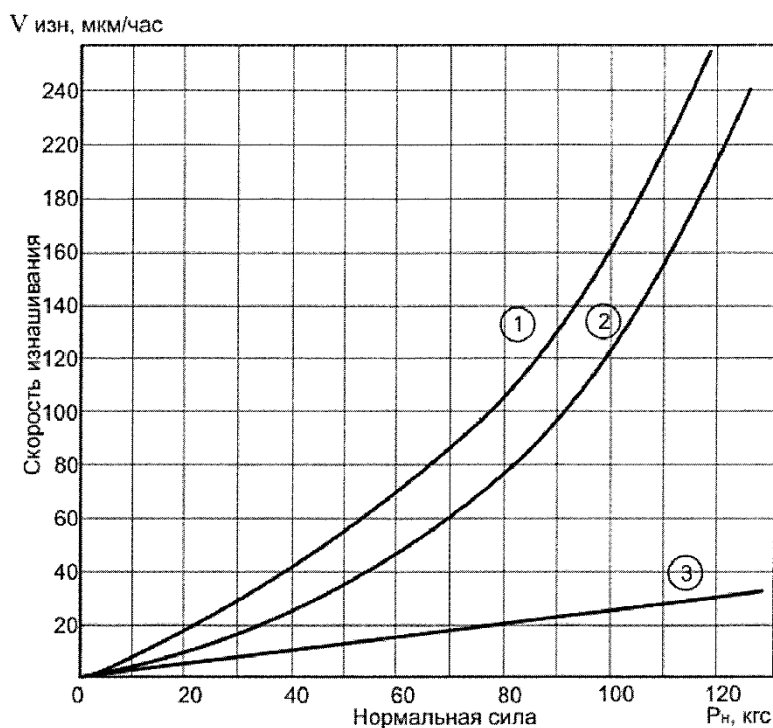


Рис. 4. Зависимость скорости изнашивания ($V_{изн}$) пар трения от величины нормальной силы (P_n) в масляной среде (1 – масло ТМ-5–18), 2 – масло ТМ-5–18 + ИК «АКОР-1», 3 – масло ТМ-5–18 + ИК «ТЕЛАЗ»)

Из рисунка 4 видно, что образец масла ТМ-5–18 с ИК «ТЕЛАЗ» имеет более высокие противоизносные свойства, характеристикой которых является скорость изнашивания ($V_{изн}$).

Таким образом, проведенные исследования ИК на основе боратосодержащего ПАВ, позволяют сделать вывод о перспективе его применения в качестве полифункционального ингибитора коррозии металлов.

Список литературы

1. Гайдар С.М. Защита сельскохозяйственной техники от коррозии и износа с применением нанотехнологий: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2011.
2. Гайдар С.М. Модификация консистентных смазок с использованием нанотехнологии // Техника в сельском хозяйстве. – 2010. – №2. – С. 38–40.
3. Гайдар С.М. Новый полифункциональный ингибитор атмосферной коррозии металлов // Международный научный журнал. – 2009. – №5. – С. 60–64.
4. Гайдар С.М. Обеспечение качества и надежности автомобильной техники при длительном хранении с помощью ингибированных составов // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2007. – №4. – С. 19–22.
5. Гайдар С.М. Этаноламиды карбоновых кислот как полифункциональные ингибиторы окисления углеводородов // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №6. – С. 16–20.
6. Гайдар С.М. Ингибированные составы для хранения сельскохозяйственной техники / С.М. Гайдар, А.С. Кононенко // Техника в сельском хозяйстве. – 2011. – №3. – С. 21.
7. Гайдар С.М. Концепция создания ингибиторов коррозии с использованием нанотехнологических подходов / С.М. Гайдар, Р.К. Низамов, М.И. Голубев // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2012. – №7 (90). – С. 140–142.
8. Гайдар С.М. Применение полифункциональных ингибиторов для повышения коррозионной стойкости низкоуглеродистых сталей оборудования животноводческих ферм / С.М. Гайдар, Е.А. Петровская // Инновационные направления развития технологий и технических средств механизации сельского хозяйства: Материалы междунар. науч.-практ. конф., посв. 100-летию кафедры сель-

скохозяйственных машин агроинженерного факультета Воронежского государственного аграрного университета им. императора Петра I / Министерство сельского хозяйства РФ; Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I. – 2015. – С. 140–143.

9. Гайдар С.М. Влияние водорастворимых ингибиторов коррозии на сохранность сельскохозяйственных машин / С.М. Гайдар, Е.А. Пучин, А.С. Кононенко // Вестник ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина». – 2011. – №1 (46). – С. 57–58.

10. Гайдар С.М. Технология консервации автотракторных дизелей рабоче-консервационным составом / С.М. Гайдар, А.В. Пыдрин, М.Ю. Карелина // Техника и оборудование для села. – 2014. – №12. – С. 18–23.

11. Защитная эффективность водорастворимых ингибиторов коррозии при консервации сельскохозяйственной техники / Е.Г. Кузнецова, В.Д. Прохоренков, Л.Г. Князева, А.И. Петрашев, С.М. Гайдар // Техника в сельском хозяйстве. – 2012. – №6. – С. 23–25.

12. Ингибитор коррозии металлов / С.М. Гайдар, А.С. Тарасов, В.А. Лазарев: пат. Рос. Федерация. №2263160; заявл. 12.10.2004; опубл. 27.10.2005.

13. Ингибитор коррозии металлов и консервационное масло, его содержащее / С.М. Гайдар, В.А. Лазарев: пат. Рос. Федерация. №2303081; заявл. 15.06.2006; опубл. 20.07.2007.

14. Консервационные составы на основе водорастворимых ингибиторов коррозии / Е.Г. Кузнецова, Л.Г. Князева, В.Д. Прохоренков, С.М. Гайдар // Наука в центральной России. – 2013. – №5. – С. 43–47.

15. Низамов Р.К. Противокоррозионная защита при очистке сельскохозяйственной техники / Р.К. Низамов, С.М. Гайдар, А.В. Пегушин // Труды ГОСНИТИ. – 2012. – Т. 109. – №1. – С. 169–172.

16. Пучин Е.А. Хранение и противокоррозионная защита сельскохозяйственной техники: Учеб. пособ. для студентов высших учебных заведений, обу-

чающихся по специальностям «Механизация сельского хозяйства» и «Технология обслуживания и ремонта машин в АПК» / Е.А. Пучин, С.М. Гайдар; ФГОУ ВПО «Московский гос. агроинженерный ун-т им. В. П. Горячкина». – М., 2011.

17. Состав для защиты металлов от коррозии и солеотложений / С.М. Гайдар, В.А. Лазарев: пат. Рос. Федерация. №2355821; заявл. 11.04.2008; опубл. 20.05.2009.

18. Структура и интегральная токсичность водных растворов ряда ингибиторов сероводородной коррозии / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, М.Н. Есина, Н.В. Шель [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – №2 (72). – С. 66–70.

19. Теория и практика создания ингибиторов атмосферной коррозии / С.М. Гайдар, Р.К. Низамов, С.А. Гурьянов, М.И. Голубев // Техника и оборудование для села. – 2012. – №4. – С. 8–10.