

*На правах рукописи*

**ПЕТРОВА Ольга Сергеевна**

**МОДЕЛЬНЫЕ МАЛОКОМПОНЕНТНЫЕ  
КОНСЕРВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ РЯДА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
АЛКАНОВ**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и  
защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тамбов 2004

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина

**Научный руководитель** доктор химических наук, профессор  
**Вигдорович Владимир Ильич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Селеменев Владимир Федорович**

кандидат химических наук  
**Шубина Анна Геннадиевна**

**Ведущая организация**            Институт физической химии РАН,  
г. Москва

Защита состоится «\_\_\_\_\_» 2004 г. в «\_\_\_\_\_» часов на заседании диссертационного совета Д.212.261.02. в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина по адресу: 392622, г. Тамбов, ул. Советская, 93, аудитория 57.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



*Т.В. Корнеева*

---

---

Подписано к печати 25.08.2004

Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Объем: 1,16 усл. печ. л.; 1,1 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. С. 579<sup>М</sup>

Издательско-полиграфический центр ТГТУ  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Несмотря на то, что номенклатура консервационных материалов (КМ) сегодня довольно широка, потребность в них удовлетворяется далеко не полностью. Кроме того, современные КМ, как правило, представляют собой сложные многокомпонентные композиции, содержащие, в среднем, 5 – 10 составляющих. Научная концепция создания таких КМ предусматривает необходимость выполнения каждым компонентом композиции строго определенной, отведенной исключительно ему функции: пленкообразователя, ингибитора коррозии, пластификатора, модифицирующей добавки и растворителя-основы (вода, масло или углеводородсодержащие составляющие). Однако такой подход возможен только в условиях аддитивного действия составляющих композиции, что, как правило, не проверяется и в реальных условиях маловероятно. Кроме того, реализация этой концепции привела к возрастанию себестоимости КМ, низкой технологичности их производства, а в ряде случаев и применения, недостаточной экологической чистоте, существенному снижению отечественной сырьевой базы. Последнее особенно актуально в условиях частичной и даже полной остановки целого ряда производств основного органического синтеза.

В таких условиях исследователи ищут пути разработки новых материалов. В этом плане можно отметить создание композитных материалов или цинконаполненных композиций с введением от 5 до 15 мас. % связующих.

Еще одним из путей кардинального улучшения ситуации является разработка малокомпонентных материалов, оптимально двухкомпонентных составов, состоящих из растворителя-основы (РО) и полифункциональной присадки. При разработке таких КМ рекомендуется учитывать их достаточную эффективность, себестоимость, технологичность, экологическую чистоту, простоту расконсервации, эффект последствия и наличие отечественной сырьевой базы. Сегодня показана принципиальная возможность создания таких защитных материалов. В качестве РО в них, как правило, выступают минеральные масла – товарные либо отработанные. Полифункциональные присадки, чаще всего, представляют собой отходы химических производств, которые таким образом переходят в категорию побочных продуктов, и продукты различного рода конверсии.

Однако при производстве КМ вообще и малокомпонентных, в частности, роль РО, как правило, остается вне внимания исследователей. Отчасти это связано с неоднозначностью составов самих масел в силу непостоянства составляющих, усугубляющегося введением заводских присадок, что не указывается в паспортах соответствующих партий. Для более глубокого понимания природы и механизма процессов, происходящих на металлах под пленками защитных материалов на масляной основе, необходимо устранить подобную многофакторность, используя модельные составы, в которых сняты причины, ведущие к синергизму или антагонизму компонентов. Это в равной мере относится как к процессам, протекающим на границе раздела металл/пленка/раствор, касающихся непосредственно кинетики электродных процессов и коррозии, в целом, так и к закономерностям, определяющим объемные свойства составов. Именно последние в значительной мере определяют их технологичность, экологические характеристики, энергозатраты при консервации и т.д. Поэтому в настоящей работе изучены модельные системы на базе чистых алканов нормального строения и поверхностно-активные добавки различных классов химических соединений, зарекомендовавшие себя как достаточно перспективные полифункциональные присадки.

**Цель работы.** Изучение влияния природы индивидуальных первичных алканов как РО и перспективных полифункциональных присадок ПАВ на защитную эффективность составов при коррозии углеродистой стали, кинетику парциальных электродных реакций под защитными пленками в нейтральных хлоридных средах, реологические характеристики, влаго- и кислородопроницаемость.

### Задачи работы

1 Изучить защитную эффективность составов на базе нормальных гептана, октана, нонана, декана, пентадекана и нормализованных технологических гомоалициклических карбоновых кислот (КОСЖК), продуктов их взаимодействия с полиэтиленполиамином (ТВК-2) и производных диметилгидразина (Г89) как функцию природы растворителя и присадки, ее концентрации, наличия поглощенной воды.

2 Исследовать кинетику и обобщить особенности протекания парциальных электродных реакций (ПЭР) под пленками исследуемых композиций в нейтральных хлоридных средах, влияния на них природы растворителя и ПАВ, содержания различных форм поглощенной составами воды.

3 Изучить влияние перечисленных выше факторов, концентрации присадки и потенциала электрода на адсорбцию молекул ПАВ на поверхности углеродистой стали из тонких масляных пленок композиции, находящихся в нейтральных хлоридных растворах.

4 Изучить вязкостно-температурные характеристики и другие реологические свойства составов как функцию природы растворителя и ПАВ, их концентрации и наличия поглощенной воды.

5 Исследовать влагопроницаемость составов как функцию длины углеводородного радикала РО, относительной влажности воздуха и концентрации ПАВ.

#### **Научная новизна**

1 Впервые получены и обобщены экспериментальные данные по защитной эффективности композиций на базе индивидуальных алканов нормального строения при коррозии углеродистой стали Ст3 в нейтральных хлоридных средах как функция природы РО и ПАВ гомологических смесей трех классов химических соединений, содержания воды в различных формах и структуры композиций.

2 Впервые исследованы и обобщены экспериментальные данные по кинетике ПЭР на углеродистой стали, покрытой тонкими масляными пленками указанных составов как функция потенциала электрода, природы РО и ПАВ, их концентрации, содержания воды и исходной структуры композиции (мицеллярная система, эмульсии).

3 Впервые исследованы и обобщены закономерности адсорбции молекул ПАВ на углеродистой стали из тонких масляных пленок на основе n-алканов, находящихся в нейтральном хлоридном растворе. Установлено влияние потенциала электрода, длины углеводородного радикала, содержания воды, структуры системы.

4 Впервые изучено и интерпретировано влияние природы нормальных алканов и ПАВ, наличия и формы поглощенной воды, структуры составов на реологические характеристики композиций.

5 Впервые исследована влаго- и кислородопроницаемость защитных композиций, как функция всех рассмотренных факторов и продолжительности эксперимента.

#### **Практическая значимость**

Полученные данные являются научной основой разработки малокомпонентных антикоррозионных, консервационных составов нового поколения для защиты металлоизделий от атмосферных воздействий.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1 Экспериментальные данные по защитной эффективности композиций на базе нормальных алканов при коррозии углеродистой стали Ст3 в нейтральных хлоридных средах как функция природы РО и ПАВ гомологических смесей трех классов химических соединений, содержания воды в различных формах и структуры композиций.

2 Экспериментальные данные по кинетике ПЭР на углеродистой стали, покрытой тонкими масляными пленками указанных составов, как функция потенциала электрода, природы РО и ПАВ, их концентрации содержания воды и исходной структуры композиции (мицеллярная система, эмульсии) и их обобщение.

3 Закономерности адсорбции молекул ПАВ на углеродистой стали из тонких масляных пленок на основе n-алканов, находящихся в нейтральном хлоридном растворе и их обобщение. Влияние потенциала электрода, длины углеводородного радикала, структуры системы.

4 Вязкостно-температурные характеристики и другие реологические свойства составов как функция природы растворителя и ПАВ, их концентрации и наличия поглощенной воды.

5 Влаго- и кислородопроницаемость защитных композиций, как функция всех рассмотренных факторов и продолжительности эксперимента.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на V Региональной научно-технической конференции «Вопросы региональной экологии» (Тамбов, 2002), на X-й Межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы химии и химической технологии» (Тамбов, 2003), на Всероссийской конференции «ФАГРАН – 2004» (Воронеж, 2004), на Международной конференции «ЕВРОКОРР – 2004» (Ницца 2004), на научных конференциях аспирантов и преподавателей ТГУ им. Г.Р. Державина (2001 – 2004).

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в семи статьях (в том числе шесть в центральной печати) и пяти тезисах (материалы докладов).

**Объем работы.** Диссертация включает введение, 6 глав, обобщающие выводы и список цитированной литературы, состоящий из 162 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 199 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и 39 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В главе I «Литературный обзор»** изложены общие закономерности протекания атмосферной коррозии и факторы, влияющие на ее скорость. Приведены защитная эффективность и некоторые физико-химические свойства (реологические характеристики, влагопроницаемость, водопоглощение) присадок, представляющих собой гомологические смеси. Обобщены существующие данные по влиянию природы растворителя на эти свойства.

**В главе II** описаны объекты и методы исследований. Полифункциональные присадки – кубовые остатки синтетических жирных кислот (КОСЖК), гидразекс-89 (Г89) и аминокамид ТВК-2. Эти вещества являются отходами производства или продуктами конверсии. В роли растворителя-основы выступали нормальные гептан, октан, нонан, декан и пентадекан. Коррозионные испытания проведены на образцах стали Ст3 в 0,5 М NaCl. Для потенциостатических поляризационных измерений использованы потенциостат П5827м и трехэлектродная ячейка из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространством, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш. Толщина защитных пленок – 10...15 мкм (гравиметрическая оценка). Адсорбционная способность присадок изучена посредством импедансных измерений (мост Р5021, параллельная схема) в трехэлектродной ячейке на цилиндрическом электроде, вмонтированном во фторопласт с закрытой подпятником торцевой поверхностью. Частота переменного тока 1000 Гц, амплитуда 0,010 В. Рабочий электрод (РЭ) ( $S = 0,18 \text{ см}^2$ ) размещался коаксиально в платиновом электроде с поверхностью  $36,3 \text{ см}^2$ .

Кинематическую вязкость композиций  $\nu$  измеряли в соответствии с ГОСТ 33–82. Реологические характеристики оценивали посредством вискозиметра Уббелюде. Измерение влагопроницаемости производилось в герметичных эксикаторах при относительной влажности воздуха 70 и 100 %. Поглотитель – цеолит марки NaX-B-2Г.

Водные вытяжки масляной композиции получали в делительной воронке с рубашкой (20 и 60 °С). Статистическая обработка результатов экспериментальных исследований проводилась по методике малых выборок с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95.

**В главе III** изучены защитная эффективность и другие физико-химические свойства композиций, содержащих КОСЖК. Защитное действие  $Z$  пленок чистых растворителей находится на уровне 13 % и достоверно возрастает с повышением  $C_{\text{КОСЖК}}$ .  $Z$  сухих составов на основе н-С<sub>9</sub>H<sub>20</sub> и н-С<sub>10</sub>H<sub>22</sub> близки и выше систем с н-С<sub>15</sub>H<sub>32</sub>. Для эмульсий ( $C_{\text{КОСЖК}} \leq 15 \text{ мас. \%}$ )  $Z_9 \approx 0$ , кроме н-С<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, где  $Z_9 > Z$ . То же в остальных алканах с  $C_{\text{КОСЖК}} = 20 \text{ мас. \%}$  (табл. 1).

**1 Зависимость защитного эффекта композиций (числитель) и толщины защитной пленки  $L$ , мкм, (знаменатель), сформированной при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  от  $C_{\text{КОСЖК}}$  и природы растворителя**

Алкан	$Z$ , %, при $C_{\text{КОСЖК}}$ (масс. %) в композиции						
	0	3	5	10	15	20	20*
н-С <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	11/1 5	16/17	21/17	27/18	45/18	49/18	54/17
н-С <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	13/1 7	18/17	22/20	30/20	40/20	46/23	51/20
н-С <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	11/1 6	14/14	20/16	25/17	42/17	47/18	59/27

\* Эмульсия с содержанием 30 об. % H<sub>2</sub>O

Защитные пленки чистых алканов увеличивают  $E_{\text{кор}}$  (без покрытия –0,450 В) до –0,270...–0,290 В, уменьшают полученный экстраполяцией поляризационных кривых на  $E_{\text{кор}}$ , ток коррозии и затормаживают анодную реакцию. Но однозначного влияния величины  $n$