

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 620.197.3

К 662

¹В.М. Ледовських, д-р хім. наук²П.Г. Приходченко

ЕФЕКТИ СИНЕРГІЗМУ В СУМІШАХ ПОВЕРХНЕВОАКТИВНИХ РЕЧОВИН

¹ Інститут транспортних технологій НАУ, e-mail: itt@nau.edu.ua² Національний технічний університет України "КПІ", e-mail: pavelpr@inbox.ru

Досліджено природу синергічних ефектів у композиціях поверхневоактивних речовин. Установлено, що явища синергізму спостерігаються в сумішах поверхневоактивних речовин, які відрізняються між собою своєю електричною природою, геометричними розмірами, оскільки складаються з високомолекулярних і низькомолекулярних поверхневоактивних речовин, механізмом дії індивідуальних компонентів сумішей на перебіг окремих електрохімічних реакцій корозії металів (сумішей неорганічних пасиваторів і адсорбційних органічних поверхневоактивних речовин, сумішей, що забезпечують гальмування анодної реакції іонізації металу і прискорення катодної). Показано, що в умовах синергізму спостерігається нададитивне посилення ефективності дії сумішей поверхневоактивних речовин за рахунок створення поверхневих шарів із високим, близьким до граничного, ступенем заповнення поверхні. Розглянуто, як це підтверджується на межі поділу розчин – повітря, розчин – ртуть і розчин – твердий метал характером поверхневої активності індивідуальних поверхневоактивних катіонів і аніонів, а також їх сумішей, де в умовах синергізму різко зростає поверхнева активність завдяки виникненню притягальної взаємодії між різнойменно зарядженими іонами замість відштовхувальної взаємодії однойменних іонів.

Вступ

Поверхневоактивні речовини (ПАР) широко застосовуються в різних галузях виробництва в процесах механічної обробки металів та інших твердих матеріалів, флотаційних технологіях, мастильних матеріалах, миючих засобах тощо [1].

У праці [2] припускається вплив фактора поверхневої активності органічних речовин на ефективність створених на їх основі лікарських препаратів.

Важливим науково-технічним напрямом є використання ПАР як інгібіторів корозії металів [3; 4]. Незважаючи на розвиток промисловості полімерних матеріалів, метали залишаються основними конструкційними матеріалами. Більшість з них термодинамічно нестійкі в умовах експлуатації і зазнають окиснювального корозійного руйнування. Це призводить до втрати металів і особливо коштовного металічного обладнання й апаратури. Загальні збитки від корозії металів досягають 1/10 частини національного доходу країн.

Найпоширенішою є електрохімічна корозія, що відбувається під час контакту металів із розчинами електролітів. Додавання інгібіторів у невеликих кількостях до агресивних середовищ викликає зниження швидкості корозії в багато разів до практично повного її припинення. Механізм дії інгібіторів полягає в зміні стану поверхні ме-

талу, що гальмує перебіг електрохімічних реакцій процесів корозії.

Використання індивідуальних ПАР звичайно характеризується помірною дією. Це пояснюється тим, що вони невзможі забезпечити на поверхні розділу фаз щільних адсорбційних плівок. Наприклад, індивідуальні адсорбційні інгібітори утворюють на поверхні металів лише ажурні шари, що зумовлено взаємним електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених частинок ПАР. Тому такий несущільний шар майже не гальмує корозійні процеси, які характеризуються уповільненою дифузією, наприклад, дифузією кисню, який належить до поширених окисників у водних та гетерогенних середовищах. Більшою мірою індивідуальні адсорбційні інгібітори катіонного типу здатні гальмувати корозію з водневою деполаризацією за рахунок позитивного адсорбційного стрибка потенціалу на поверхні, який створює енергетичний бар'єр для підходу до поверхні металів катіонів водню.

Останнім часом все більшу увагу приділяють змішаним (комбінованим) інгібіторам, які характеризуються нададитивною сумісною дією компонентів сумішей. Це явище отримало назву ефекту синергізму.

В умовах синергізму відбувається значне зростання поверхневої концентрації комбінова-

них ПАР, яке досягається за певних концентрацій та співвідношень компонентів сумішей. Підвищена ефективність синергічних сумішей зумовлена високим, близьким до максимального ступенем заповнення поверхні.

Постановка завдання

Дослідження створення високоефективних синергічних сумішей ПАР різного призначення показали, що природа синергічних ефектів у сумішах ПАР може бути різною.

Ефекти синергізму можуть проявлятися в композиціях, які складаються з високомолекулярних і низькомолекулярних ПАР [5].

Ефекти синергізму, що досягаються при певних співвідношеннях компонентів, можна пояснити оптимальною компоновкою складових сумішей із різними розмірами молекул, що призводить до різкого зростання ефективності обробки поверхонь (рис. 1).

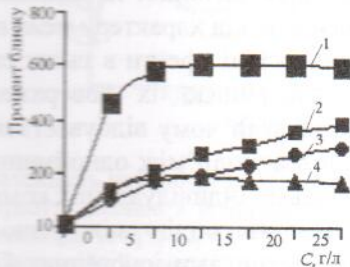


Рис. 1. Залежність блискоутворюючої здатності ПАР та їх композицій від складу водного середовища: 1 – МС-продукти нейтралізації кислот RCOOH моноетаноламіном; 2 – МЕА-моноетаноламін; 3 – ПАА-поліакриламід; 4 – суміш МС + 10 г/л МЕА + 10 г/л ПАА

Ефекти синергізму властиві сумішам неорганічних пасиваторів і адсорбційних ПАР [6]. Наприклад, вони спостерігаються в сумішах органічний амін-нітриг натрію.

Захисний ефект значно перевершує інгібуючу дію кожної окремої речовини в сумішах, що дозволяє в багато разів знизити робочі захисні концентрації компонентів комбінацій. На рис. 2 показано поляризаційні криві перебігу катодної і анодної реакції корозії сталі в 0,1 моль/л хлориду натрію.

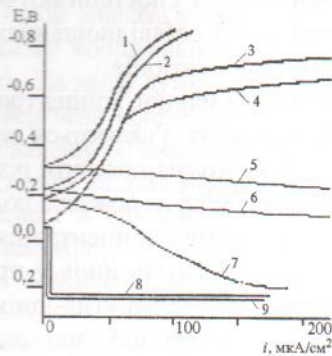


Рис. 2. Катодні і анодні поляризаційні криві: 1, 5 – 0,1 М NaCl; 2, 6 – 0,01 М морфоліну; 3, 7 – 1 г/л NaNO₂; 4, 8 – 0,01М морфоліну + 1 г/л NaNO₂; 4, 9 – 0,01 М морфоліну + 1 г/л NaNO₂ з попередньою витримкою в розчині протягом 5 год

За наявності невеликих кількостей чистого аміну потенціал корозії сталі дещо зміщується в позитивному напрямку завдяки гальмуванню анодної реакції. Однак, як і у разі відсутності інгібіторів, метал кородує в активному стані. Можна вважати, що синергічні ефекти в сумішах нітриг натрію-амін, що містять невеликі концентрації компонентів, зумовлені адсорбцією органічних амінів на активних ділянках металу, скороченням активної поверхні і полегшенням її пасивації при специфічній сумісній адсорбції нітриту.

Явище синергізму може спостерігатися при використанні речовин, які гальмують анодну реакцію іонізації металу і стимулюють катодну (рис. 3) [7; 8].

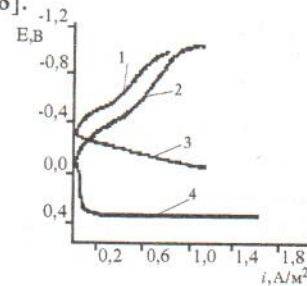
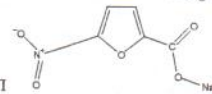


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 0,8 кл: 1, 3 – фон (60 мг/ NaCl + 40 мг/л Na₂SO₄);



2, 4 – 1 ммоль/л

Так, фуруат натрію нездатний ефективно переводити залізо в стійкий пасивний стан у нейтральному середовищі. Анодне розчинення заліза відбувається в активній області. Навпаки, нітрофуруат натрію здатний забезпечити майже повний захист заліза від корозії в нейтральних середовищах.

Різниця в дії нітрофуруатів і фуруатів зумовлена присутністю в перших нітрогрупи, що прискорює катодний процес і гальмує анодний, коли концентрація інгібітору достатня для пасивації поверхні.

За рахунок цього корозійний потенціал металу зміщується в область його пасивного стану, що забезпечує ефективне екранування поверхні металу. При цьому швидкість корозії зумовлюється дуже малими потоками повної пасивації.

Найпоширенішими є синергічні суміші ПАР різної електричної природи – катіоноактивних з аніоноактивними [3; 9–12].

Ілюстрацією такого міжмолекулярного синергізму є рис. 4 для сумішей аніоноактивних органічних

кислот з O=C(O)c1ccc(cc1)S(=O)(=O)O катіоноактивними ПАР [11].

При певних співвідношеннях концентрацій спостерігаються екстремуми, що відповідають ефекту синергізму.

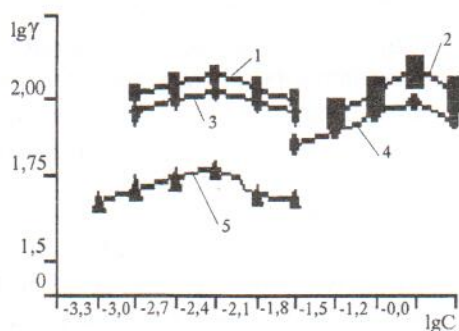


Рис. 4. Залежність антикорозійної дії синергічних сумішей аніонних ПАР типу сульфокислот із солями піридинію від концентрації аніонної ПАР: 1 – бензол-сульфокислоти з хлоридом піридинію; 2 – бензолсульфокислоти з N-метилхлоридом піридинію; 3 – 2-метил-п-бензолсульфокислоти з N-метилхлоридом піридинію; 4 – 2-метил-п-бензол-сульфокислоти з хлоридом піридинію; 5 – 2,6-диметил-п-толуолсульфокислоти з хлоридом піридинію

Природно було б припустити, що ефекти синергізму повинні проявлятися також у разі, коли аніонні і катіонні функціональні групи належать до складу однієї молекули ПАР [13].

Існування такого типу синергізму (внутрішньо-молекулярного) можна проілюструвати на прикладі тіокарбаміду та його азотистих похідних (рис. 5).

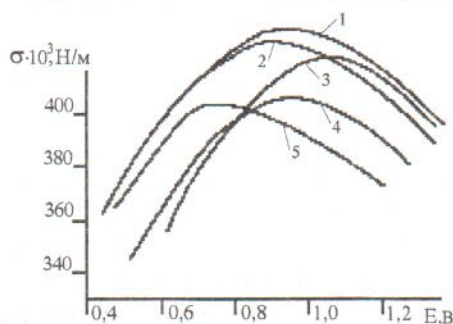


Рис. 5. Електрокапілярні криві на ртуті: 1 – 3 моль/л H_2SO_4 ; 2 – циклогексиламін; 3 – 10^{-2} моль/л тіокарбамід; 4 – 1-бутилгексагідрол-1,3,5-триазин-4-тіон; 5 – тетраалкіл-1,3-діаміно-метилтіокарбамід

На кривих поверхневої активності можна побачити, що при введенні до аніоноактивної молекули тіокарбаміду (крива 3), катіоноактивної молекули циклогексиламіну (крива 2) сильно зростає поверхнева активність ПАР.

Катіонна природа такої складної молекули зростає в міру того, як збільшується кількість введених катіоноактивних угруповань (криві 3, 4).

Для доведення механізму синергічних ефектів у комбінованих ПАР нами було виконано експериментальне вимірювання і порівняння між собою поверхневої активності суміші типових катіоноактивних ПАР-солей алкіламонію з аніоноактивним йодид-іоном на різних межах поділу: розчин – повітря, розчин – ртуть і розчин – кородуючий метал (рис. 6) [14].

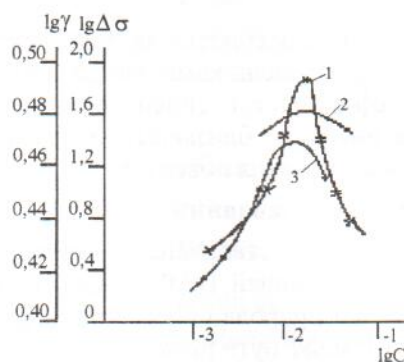


Рис. 6. Залежності різних властивостей розчинів йодиду тетрабутиламонію від логарифма концентрації йодиду тетрабутиламонію:

1 – $lg \gamma$; 2 – зниження поверхневого натягу на межі повітря – розчин; 3 – зниження поверхневого натягу на межі ртуть – розчин

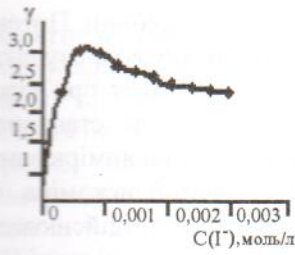
Досліди показали, що максимуми синергізму спостерігаються у разі близьких концентрацій і співвідношеннях катіонної та аніонної складової майже незалежно від характеру межі поділу.

Отже, синергічні ефекти в таких системах зумовлені соадсорбцією їх поверхневоактивних складових, завдяки чому відбувається зміна відштовхуючої взаємодії між однойменно зарядженими частинками індивідуальних компонентів на притягуювальну взаємодію між різнойменно зарядженими частинками іоногенних ПАР. Завдяки цьому на межах поділу відбувається екстремальне зростання поверхневої концентрації ПАР, яка наближується до граничнодопустимої. Цю точку зору підтверджують вимірювання поверхневої активності розчинів йодиду тетраетиламонію в 0,5 моль/л розчині H_2SO_4 при різних температурах. Зі зростанням температури відбувається зменшення поверхневої активності і зміщення екстремумів у бік більших концентрацій ПАР. Такі факти свідчать про переважно фізичний тип адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря.

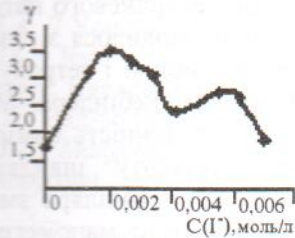
Метод ізомольярних серій (рис. 7, 8) показав, що синергічні ефекти спостерігаються при певних концентраціях і співвідношеннях поверхневоактивних аніонів і катіонів.

Зі зростанням сумарної концентрації ПАР на отриманих залежностях з'являються по двох екстремумах. Цей факт можна пояснити різницею в адсорбції складових суміші на поверхні поділу фаз.

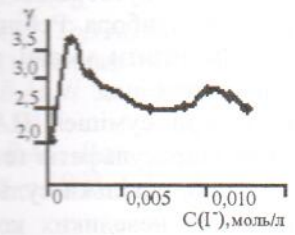
При малих сумарних концентраціях через порівняно невелику кількість іонів у приповерхневому шарі адсорбція тетрабутил-іонів і іонів йоду відбувається синхронно, що викликає виникнення єдиної просторової конфігурації з одним екстремумом, що і проявляється при корозійних випробуваннях (рис. 7, а).



a



b



v

Рис. 7. Залежність інгібуючої дії ізомоларних серій катіона тетрабутиламонію з йодид-іоном від співвідношення компонентів при корозії Ст.3 в 0,5 М сірчаній кислоті при постійній сумарній концентрації ПАА: а – 0,003 моль/л; б – 0,007 моль/л; в – 0,0125 моль/л

При дещо більшій загальній концентрації умови адсорбції поліпшуються і, в першу чергу, збільшується концентрація на поверхні йодид-іонів, що зумовлено меншим їх іонним радіусом у порівнянні з тетраалкіл-іоном. Таке положення відповідає появі екстремуму в області невеликих концентрацій іонів йодиду, тобто при такому співвідношенні ймовірним є розташування чотирьох катіонів навколо йодид-іона.

Зростання вмісту тетраалкіл-іонів призводить до нової поверхневої конфігурації з центральним катіоном. Координаційне число при цьому сягає п'яти. Подальше зростання сумарної концентрації (рис. 7, в) також виявляє наявність двох максимумів, але при цьому координаційні числа сягають восьми – десяти. На нашу думку, це пов'язано з тим, що більша поверхнева концентрація закономірно зростає при збільшенні об'ємного вмісту ПАА.

Дослідження за допомогою ізомоларних серій здійснювалися з використанням гідросульфатів тетраалкіламонію, оскільки сульфат-іони при невеликих концентраціях у розчинах не проявляють помітної поверхневої активності. Це дозволило спостерігати вплив саме катіону амонію на поверхневий натяг. Те, що у розглянутих випадках корозії відбувалося явище синергізму, підтверджує рис. 8.

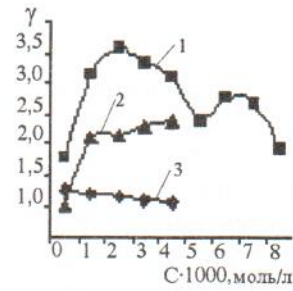


Рис. 8. Залежність інгібуючої дії ПАА при корозії Ст. 3 в 0,5 М сірчаній кислоті від співвідношення компонентів:

1 – ізомоларна серія з сумішшю йодид-іона і тетрабутиламоній катіона із постійною сумарною концентрацією 0,007 моль/л; 2 – йодид калію; 3 – гідросульфат тетрабутиламонію

З рис. 8 видно, що застосування окремо йодиду калію і гідросульфату тетрабутиламонію не дають високих ступенів захисту, тоді як синергічна суміш забезпечує значно кращий ефект.

Нами було досліджено також співвідношення між поверхневою активністю синергічних сумішей на межі поділу розчин – повітря і інгібуючою здатністю аналогічних розчинів (рис. 9, 10).

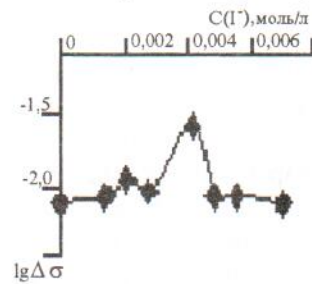


Рис. 9. Залежність поверхневої активності на межі розчин в 0,5 М сірчаній кислоті – повітря сумішей катіона тетраетиламонію з йодид-іоном від співвідношення компонентів при постійній сумарній концентрації ПАА 0,007 моль/л

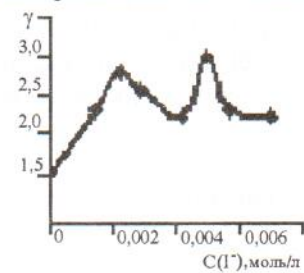


Рис. 10. Залежність інгібуючої дії при корозії Ст.3 в 0,5 М сірчаній кислоті сумішей катіона тетраетиламонію з йодид-аніоном від співвідношення компонентів, при постійній сумарній концентрації ПАА 0,007 моль/л

Результати дослідження з ізомоларними серіями свідчать про те, що внаслідок наявності двох екстремумів при адсорбції характер поверхні відступає на другий план. Очевидно, що максимуми лежать в областях близьких концентрацій і відповідають різним центральним іонам.

Подібні висновки можна зробити як для індивідуальних йодидів тетраалкіламонію, так і для розчинів із різними концентраціями їх поверхневоактивних складових.

Відомо, що при кислотній обробці металів (травленні) відбувається сильне зниження їх механічних характеристик (рис. 11). Але в присутності синергічних ПАР механічні властивості металів не тільки зберігаються, але й поліпшуються.

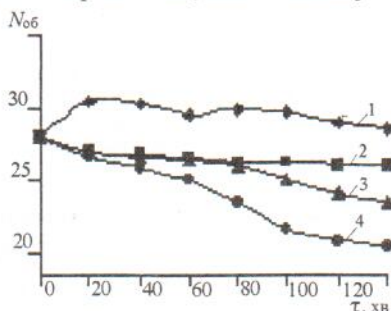
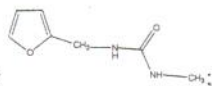


Рис. 11. Залежність кількості обертів до руйнування при скручуванні дроту Ст.0 ($d=0,8$ мм) від тривалості її травлення:

1 – у суміші; 2 – у mosto; 3 – у
4 – у 0,5 моль/л H_2SO_4



Отримані результати корисні для створення гетерогенно-каталітичних процесів, високоефективних миючих засобів, флотуючих агентів, а також лікарських препаратів, оскільки дія багатьох із них залежить від поверхневої активності, з ростом якої ефективність препаратів зростає. На підставі отриманих результатів можлива розробка шляхів екстремального підвищення поверхневої активності лікарських препаратів за рахунок забезпечення ефектів синергізму.

Методи досліджень

Інгібуючу активність ПАР оцінювали за допомогою коефіцієнта гальмування, що визначався масометричним методом. Коефіцієнт гальмування являє собою відношення швидкості корозії в неінгібованій кислоті до швидкості корозії в інгібованій кислоті

$$\gamma = \frac{v_0}{v}; \quad v = \frac{m_1 - m_2}{\tau s},$$

де m_1 і m_2 – маси зразків відповідно до і після корозійних випробувань; τ – тривалість випробувань, год; s – площа поверхні зразка, m^2 .

Вплив адсорбції ПАР на перебіг окремих (катодної і анодної) електрохімічних реакцій процесу корозії сталі визначали за допомогою поляризаційних вимірювань у потенціостатичному режимі. Катодні та анодні криві сталі знімали в чистому 0,5 М розчині H_2SO_4 , а також в аналогічному розчині, що містить домішки ПАР. Електрод

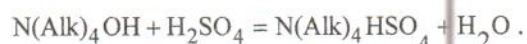
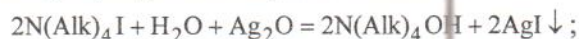
порівняння – хлорсрібний. Потенціали перераховували на нормальну водневу шкалу.

Блиск, що досягався при використанні домішок, визначався щодо стандартного еталона – увіюлового скла – при вимірюванні за допомогою електричного фотоблискоміра ФБ-21. Обробка сталі Ст.45 ($f=24$ Гц) здійснювали полірованими кулями діаметром 6 мм зі сталі ШХ-15.

Визначення поверхневого натягу на межі розчин – повітря проводилося з використанням йодидів тетраетиламонію і тетрабутиламонію марки ХЧ на приборі Ребіндера. Метод Ребіндера забезпечує високу точність вимірювань. При виконанні експерименту швидкість утворення бульбашок на кінці капіляра зменшували доти, доки перепад тиску на манометрі переставав залежати від швидкості утворення бульбашок.

Використання прибора Ребіндера дозволило максимально наблизити умови в поверхневому шарі до рівноважних.

Ізомольні серії сумішей ПАР вивчалися з використанням гідросульфатів тетраетиламонію і тетрабутиламонію, оскільки сульфат-іони у водних розчинах при невеликих концентраціях не виявляють помітної поверхневої активності. Зазначені гідросульфати синтезували за схемою



Адсорбційні властивості ПАР оцінювали на основі електрокапілярних вимірювань на ртуті в чистому 0,5 моль/л розчині сірчаної кислоти, а також в аналогічному розчині з домішками ПАР (електрометр Гуі). Величини поверхневого натягу ртуті, що викликані адсорбцією ПАР, визначали щодо чистого розчину кислоти (фоновий розчин) при потенціалах, які дорівнюють стаціонарним (корозійним) потенціалам сталі в тих самих розчинах. При цьому всі наведені потенціали були виражені за шкалою Антропова [14].

Висновки

1. Високоефективні суміші ПАР, які характеризуються ефектами синергізму, можуть бути створені на основі сумішей поверхневоактивних речовин різної молекулярної маси та об'єму, різної електричної природи складових та їх функціональних груп, а також різним механізмом дії компонентів сумішей (пасиваційний і адсорбційний механізм дії, одночасне гальмування анодної і прискорення катодної реакції корозії металів).

2. Синергічні суміші ПАР характеризуються здатністю утворення на міжфазних межах щільних адсорбційних плівок зі ступенем заповнення, який наближується до граничнодопустимого.

3. Високоєфективні ПАР з ефектами між- та внутрішньомолекулярного синергізму є перспективним напрямом при створенні сучасних інгібіторів корозії металів, технологічних рідин для обробки поверхонь, миючих засобів, флотаційних агентів, мастильних матеріалів, лікарських препаратів тощо.

Список літератури

1. *Резиндер П.А.* // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – №4.
2. *Роберт Барлоу.* Введение в химическую фармакологию. – Л.: Изд-во иностр. лит.
3. *Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1984. – 154 с.
4. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 350 с.
5. *Ледовских В.М., Тороповская И.Н.* Поверхность // Физика, химия, механика. – 1989. – №3. – С. 113.
6. *Ледовских В.М.* // Защита металлов. – 1983. – Т. 19, №1. – С. 84.
7. *Ледовских В.М., Камехо-Хиниебра Х.Х.* // Защита металлов. – 1993. – Т. 29, №4. – С. 597.

8. *Ледовских В.М.* // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, №6. – С. 968.

9. *Иофа З.А., Никифорова Ю.А., Батраков В.В.* // Тр. 3-го Междунар. конгресса по коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – Т. 2. – С. 38.

10. *Антропов Л.И., Погребова И.С.* // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1973. – Т. 2. – С. 27.

11. *Ледовских В.М.* // Защита металлов. – 1984. – Т. 20, №1. – С. 54.

12. *Федоров Ю. В.* // Тр. 3-го Междунар. конгресса по коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – Т. 2. – С. 150.

13. *Ледовских В.М.* // Защита металлов. – 1983. – №2. – С. 290.

14. *Ледовских В.М., Приходченко П.Г.* Синергические эффекты в смесях поверхностно-активных веществ // Материали IV Міжнар. наук.-техн. конф. "Авіа-2002". – Т. 4. Аеропорти та їх інфраструктура. – К. – С. 41.77.

15. *Антропов Л.И.* Приведенная или фискальная потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. – Л.: Знание, 1965.

Стаття надійшла до редакції 29.05.03.

В.М. Ледовских, П.Г. Приходченко

Эффекты синергизма в смесях поверхностно-активных веществ

Исследована природа синергических эффектов в композициях поверхностно-активных веществ. Установлено, что явления синергизма наблюдаются в смесях поверхностно-активных веществ, которые отличаются между собой своей электрической природой, геометрическими размерами, так как состоят из высокомолекулярных и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, механизмом действия индивидуальных компонентов смесей на ход частных электрохимических реакций коррозии металлов (смесей неорганических пассиваторов и адсорбционных органических поверхностно-активных веществ, смесей, которые обеспечивают торможение анодной реакции ионизации металла и ускорение катодной). Показано, что в условиях синергизма наблюдается сверхаддитивное усиление эффективности действия смесей поверхностно-активных веществ за счет создания поверхностных слоев с высокой, близкой к предельной степени заполнения поверхности. Рассмотрено, как это подтверждается на границах раздела раствор-воздух, раствор-ртуть и раствор-твердый металл характером поверхностной активности индивидуальных поверхностно-активных катионов и анионов, а также их смесей, где в условиях синергизма резко возрастает поверхностная активность благодаря возникновению притягивающего взаимодействия между разноименно заряженными ионами вместо отталкивающего взаимодействия одноименных ионов.

V.M. Ledovskikh, P.G. Prykhodchenko

Effects of synergism in mixes of surfactants

Phenomenons of synergism in mixes of surfactants were researched. Reasons of effects of synergism in mixes of surfactants may be various. It was determined that phenomenon of synergism may be observed in mixes of surfactants those are different in their electric nature, in geometric sizes (consist of high-molecular and low-molecular surfactants), in a mechanism of does of individual components in mixes on a motion of separate electrochemical reactions of metal's corrosion (mixes of no organic passivators and adsorptive organic surfactants; mixes those provide inhibition of anodic reaction (ionization of metal) and accelerating of cathode reaction). Super additive intensification of surfactant's does in mixes due to formation of surface layers with high, near limited extent of surface's infill was observed. This point of view is confirmed with the same character of surface activity on the interfaces solution-air, solution-mercury, and solution-solid metal for surface-active cations and anions, their mixes. Surface activity increases due to arising of attractive interaction among ions with different charges ((+) and (-)) instead of repulsive interaction among ions with the same charge ((+) and (+) or (-) and (-)).