

全面优化 O-W 型乳化液的缓蚀防锈性能与稳定性的研究

万平玉 韩克飞 杨晓波 刘小光
(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 分析研究了低浓度水包油型(O-W)乳化液的缓蚀性和防锈性与其细度及稳定性的相互关系。发现乳液的防锈性和稳定性一般难以同时达到最佳值,微乳化液因稳定性好而不能获得良好的防锈性能;只有稳定性适中、且含有适量 HLB 值较高的阴离子型表面活性剂作乳化剂组分的半透明细乳化液,才具有最佳的防锈性能和缓蚀性能以及较好的稳定性。

关键词: 乳化液; 防锈; 稳定性

中图分类号: TQ 630.494; TQ 050.96

水包油型(O-W)乳化液作为最便宜的润滑液在机械加工和液压传动方面应用十分广泛。作为机加工液或液压传动液,要求乳化液还必须具有良好的缓蚀防锈性及稳定性。乳化液对金属材料的缓蚀防锈作用取决于水相和油相两个方面,作为多相体系其缓蚀防锈机理比单相的防锈水和防锈油要复杂得多,有待于进行深入系统的研究。乳化液作为亚稳定多相分散体系,其稳定性是有条件的。有人曾提出选用可形成 O-W 型微乳化的乳化油配制液压支架传动液,以求解决用高硬度矿井水配制乳化液时稳定性较差的问题^[1]。目前已有部分煤矿使用 O-W 型微乳化液作液压支架传动液,其稳定性能很好,缓蚀性也不错,但其防锈性极差,已出现损坏液压设备的情况,成为有待研究解决的新问题。笔者将系统研究最大限度全面提高 O-W 型乳化液的稳定性、缓蚀性和防锈性的理论问题。

1 实验部分

1.1 乳化液的制备

选用具有代表性的用水稀释后能乳化分别形成 O-W 型粗乳、细乳和微乳的三种市售乳化油产品(依次用 S、M 和 K 表示),分别用蒸馏水(A)、质量分数 $w = 0.3\%$ NaCl 水溶液(简称“加盐水”,用 B 表示)和 $5 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$ 人工硬水(w 为 0.062%

的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加 w 为 0.043% 的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加 w 为 0.033% 的 NaCl 水溶液,简称“加硬水”,用 C 表示),稀释成一定浓度的乳化液,用 XY 形式表示,其中 X 为乳化油, Y 为分散介质水溶液。

自制加水稀释后能形成半透明乳液(分散相油滴大小介于细乳和微乳之间,透射红光,反射蓝光)的乳化油样品(H),通过微调其中三种组分油酸、三乙醇胺和氢氧化钠的质量分数,可制得加水稀释后性能有所差异的乳化液,用 HY 形式表示。

1.2 乳化液稳定性试验^[2]

将乳化液加入颈部带有体积刻度的容量瓶中,室温静置 7 d,测量油皂析出的体积,计算油皂析出率,精度误差为 0.05% 。

1.3 乳化液防腐蚀性能试验

采用线性极化法测定 20 号碳钢和 62 号黄铜试片在乳化液中的极化电阻 R_p ,以及在分散介质(纯水相)中的极化电阻 R_{po} ^[3],计算抑制率 $= (R_p - R_{po}) / R_p \times 100\%$ 。

同时,把碳钢和黄铜试片放在乳化液中,分别在室温($20 \sim 30$)和(60 ± 2) 浸泡 24 h,观测记录试片表面锈蚀和析油情况以及乳化液外观变化,称量失重,计算腐蚀速度 G 。同时还测量试片在分散介质中的腐蚀速度 G ,计算缓蚀率 $= (G - G) / G \times 100\%$ 。

1.4 乳化液防锈性能试验

将直径为 50 mm 的园柱状 HT20 铸铁试件的端面打磨处理干净,均匀滴上 5 滴乳化液,用直径为

60 mm的表面皿将端面盖好,在室温下放置24 h,观察记录试件点滴处锈蚀情况及表面状态。每次点滴防锈试验按 $w = 0.5\%$ 的变化梯度调节同一类型乳化液中的乳化油质量分数,然后确定乳化液的最小防锈浓度(不出现锈蚀的最小浓度),误差为 0.5% 。

1.5 实验用乳化油的来源、用途与组成

(1) 乳化油 H 为自制多用途乳化油,各组分的质量分数如下:矿物油 $57\% \sim 61\%$;石油磺酸钠(杭州炼油厂产) $20.7\% \sim 21.3\%$;吐温 $80\ 1.4\% \sim 1.5\%$;植物油酸 $5.3\% \sim 5.9\%$;三乙醇胺 $3.0\% \sim 5.9\%$;氢氧化钠 $0.12\% \sim 0.88\%$;亲水助剂 $0.4\% \sim 0.8\%$;蒸馏水 $6.0\% \sim 8.8\%$ 。

(2) S 为市售的配制机加工液的乳化油,推荐使用 w 为 5% 。

(3) M 为市售的配制液压支架传动液用乳化油,推荐使用 w 为 $3\% \sim 5\%$ 。

(4) K 为市售的配制液压支架传动液用乳化油,推荐使用 w 为 1% 。

2 结果与讨论

2.1 影响乳化液稳定性的物理因素和化学因素

由四种乳化油和三种分散介质组合而成的 18 种 O-W 型乳化液的成分、分散相油滴直径分布范围与静置7 d后油皂析出率的关系见表 1。从表 1 可见:第一,用乳化油 K 配制而成的微乳化液的油皂析出率均小于 0.05% ,具有很好的稳定性;第二,由乳化油加蒸馏水或 $w = 0.3\%$ NaCl 水溶液稀释而成的乳化液的油皂析出率与其分散相的油滴直径有对应关系,减小油滴直径油皂析出率就随之减小,水相中氯化钠 $w = 0.3\%$ 时,对乳化液的油皂析出率无明显影响;第三,用人工硬水稀释乳化油形成的乳化液的油皂析出率,相对于前二者明显地增大;第四,与其它乳化油相比,乳化油 H 对加硬水更加敏感,出现了乳化液 HC(2)和 HC(1)的油皂析出率大于乳化液 MC(2)和 MC(5)的油皂析出率的异常情况。由上述情况可知为了提高乳化液的稳定性,降低油皂析出率,应当从减少分散相油滴尺寸,降低分散介质水的硬度和少用离子型表面活性剂多用非离子型表面活性剂作乳化剂等方面入手。

分散相油滴尺寸是影响乳化液稳定性的物理因素。作为亚稳定多相分散体系,乳化液界面张力和相间密度差的存在是导致乳化液中分散相油滴长大

表 1 O-W 型乳化液的成分、细度与静置7 d油皂析出率的关系
Table 1 Relationship between compositions and fineness of oil-in-water emulsion and segregation ratio of oil and soap

代号	外观	分散 介质	分散相	粒径 / μm	w / $\%$	油皂析出率 / $\%$
SA(2)	白色粗乳	蒸馏水	S	1~10	2	0.4
MA(2)	兰白色细乳	蒸馏水	M	0.1~1	2	0.05
KA(2)	透明微乳	蒸馏水	K	0.01~0.1	2	<0.05
HA(2)	半透明乳液	蒸馏水	H	0.05~0.5	2	0.05
HA(1)	半透明乳液	蒸馏水	H	0.05~0.5	1	0.05
SB(2)	白色粗乳	加盐水	S	1~10	2	0.4
MB(2)	兰白色细乳	加盐水	M	0.1~1	2	0.05
KB(2)	透明微乳	加盐水	K	0.01~0.1	2	<0.05
HB(2)	半透明乳液	加盐水	H	0.05~0.5	2	0.05
HB(1)	半透明乳液	加盐水	H	0.05~0.5	1	0.05
SC(2)	白色粗乳	加硬水	S	1~10	2	0.6
MC(2)	兰白色细乳	加硬水	M	0.1~1	2	0.1
KC(2)	透明微乳	加硬水	K	0.01~0.1	2	<0.05
HC(2)	半透明乳液	加硬水	H	0.05~0.5	2	0.2
HC(1)	兰白色细乳	加硬水	H	0.1~1	1	0.2
SC(5)	白色粗乳	加硬水	S	1~10	5	0.6
MC(5)	兰白色细乳	加硬水	M	0.1~1	5	0.1
KC(5)	透明微乳	加硬水	K	0.01~0.1	5	<0.05

上浮,继而析出油层的最直接原因。在静置的 O-W 型乳化液内,分散相油滴的上浮析出速度 v 应符合斯托克斯定律^[4],即 $v = g \cdot d^2 / 18\mu$ 。式中 g 为重力加速度, $\Delta\rho$ 为油水相间密度差, d 为分散相质点直径, μ 为分散介质粘度。若取 $\Delta\rho = 0.15\text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.01(\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$,可得 $v = 817 d^2$ 。显然油滴上浮析出速度与油滴直径平方成简单正比关系,减少油滴直径,能明显地减少油滴上浮速度。可以测算当油滴直径为 $10\ \mu\text{m}$ 时上浮速度达 2.94 cm/h ,当油滴直径为 $1\ \mu\text{m}$ 时上浮速度仅有 0.03 cm/h ,两者差别是很大的。由此可以作出粗略推断,即当乳化液分散相粒径在 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下时,它在动力学上是稳定的。这与微乳化液界面张力很小,通常已小到在热力学上稳定的程度的观点一致。

2.2 O-W 型乳化液的缓蚀机理

碳钢在用“加盐水”配制的乳化液中的极化电阻和腐蚀速度,以及在分散介质中分散相的介入对碳钢腐蚀的抑制作用如表 2 所示。表 2 中的所有乳化液的分散介质都是 $w = 0.3\%$ NaCl 水溶液,未向其

中专门添加过水溶性缓蚀钝化剂,然而碳钢在其中的氧去极化反应却普遍受到显著的抑制,腐蚀速度大幅度降低,抑制率和缓蚀率可达90%以上且基本吻合,恰好说明分散在乳化液中的细小油滴能牢固地粘附在碳钢表面并迅速形成完整的油膜保护层。从表2还可见:当碳钢在乳化液中的腐蚀速度降低至 $0.01(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 以下时,碳钢试件表面光亮、不出现点蚀和锈斑;当 G 大于 $0.01(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 时,试件表面就会变暗生锈或出现点蚀。这说明铁的腐蚀产物的溶解度及其向介质内部扩散的速度是相对较低的,把碳钢的腐蚀速度降低至小于腐蚀产

物的向外扩散速度,是防止锈蚀和点蚀情况发生的必要条件。相对而言,碳钢在乳化液HB(1)中的反应极化电阻最高,腐蚀速度最小,试件浸泡24 h后附有油膜且保持光亮,缓蚀防锈性能最好。当温度升高时,SB乳化液的缓蚀防锈性能明显下降,可能与油滴粒度较大易于上浮或其中含有氧化剂在较高温度条件下氧化腐蚀作用加强有关。与MB(1)相比较,MB(2)的缓蚀防锈性能明显提高,说明适当提高O-W型乳化液中分散油滴的含量,有利于在碳钢表面形成完整的油膜保护层。

表2 碳钢在乳化液中的极化电阻与浸泡24 h的平均腐蚀速度

Table 2 Polarization resistance and average corrosion rate of carbon steel in emulsion for 24 hours exposure

代号	分散介质	分散相	w / %	实验温度 t /	$R_p / (\text{k}\cdot\text{cm}^2)$	抑制率 / %	$G / (\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	/ %	腐蚀试验后试片表面状态
B	NaCl	O	0	20 ~ 30	4.35		0.082		试件生锈, 溶液变红
				(60 ±2)	2.0		0.178		试件生锈, 溶液变红
SB(1)	NaCl	S	1	20 ~ 30	50	91	0.007	91	试件光亮, 附有油膜
				(60 ±2)	30	93	0.012	93	有孔蚀锈痕
SB(2)	NaCl	S	2	20 ~ 30	55	92	0.006	93	试件光亮, 附有油膜
				(60 ±2)	35	94	0.010	94	试件变暗, 附有油膜
MB(1)	NaCl	M	1	20 ~ 30	30	85	0.013	84	有孔蚀锈痕
				(60 ±2)	23	91	0.015	92	试件有锈斑
MB(2)	NaCl	M	2	20 ~ 30	45	90	0.008	90	试件光亮, 附有油膜
				(60 ±2)	39	95	0.009	95	试件光亮, 附有油膜
KB(1)	NaCl	K	1	20 ~ 30	45	90	0.008	90	试件光亮, 油膜很薄
				(60 ±2)	44	95	0.008	96	试件光亮, 油膜很薄
HB(1)	NaCl	H	1	20 ~ 30	> 60	> 93	0.003	96	试件光亮, 附有油膜
				(60 ±2)	> 60	> 97	0.003	98	试件光亮, 附有油膜

w (NaCl) = 0.3 %

黄铜在以“加盐水”为分散介质的乳化液中的极化电阻和腐蚀速度,以及在分散介质中分散相的介入对黄铜腐蚀的抑制作用如表3所示。从表3可见:黄铜在 $w = 0.3\%$ NaCl水溶液中的极化电阻较低、表面出现了锈层。而黄铜在乳化液MB(1)、MB(2)和HB(1)中的 R_p 都在 $180(\text{k}\cdot\text{cm}^2)$ 以上, G 都在 $0.003(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 以下,试件表面都保持光亮,同样说明分散在乳化液中的细小油滴能在黄铜表面粘附、并迅速形成完整的油膜保护层防止黄铜表面氧化。当黄铜试件在稳定性较好、基本无腐蚀的三种乳化液MB(1)、KB(1)和HB(1)中室温下浸泡24 h以后,在乳化液内部、特别是在靠近试件的局部均能看到有松散的悬浮物存在,显然这与微

量铜离子溶入乳化液内部有关。这种迹象表明金属表面氧化生成的阳离子有可能与乳化液中的阴离子型表面活性剂反应生成疏水性金属皂,出现絮凝、聚凝现象,使乳化液失稳析油速度加快。絮凝现象发生在乳化液轻度失稳的初期阶段,其具体表现为有絮状悬浮物生成。聚凝现象发生在乳状液严重失稳的情况下,其具体表现为有油状飘浮物生成。黄铜在60 的乳化液中浸泡24 h以后,看到的只有聚凝析油现象,不再有絮凝现象,是因为聚凝速度远远大于絮凝速度的缘故。从加快粘附在金属表面的油滴合并与油膜形成以提高乳化液的防腐性能考虑,乳化液在金属表面微阳极区快速失稳析油正是所期望的。表3及表2的实验数据很好地支持了这

一观点。例如, 黄铜在乳化液中室温浸泡 24 h, 在 HB(1) 中看到的悬浮物的量多于在 KB(1) 和 MB(1) 中的量, 黄铜在 HB(1) 中的腐蚀速度也相应小于在 KB(1) 和 MB(1) 中的腐蚀速度。HB(1) 作为半透明乳液, 其油滴细度介于微乳 KB(1) 和细乳 MB(1) 之间, 然而它的失稳敏感性却较高, 这与其乳化剂组分中含有适量 HLB 值较高的阴离子型表面

活性剂有关。

此外, 在表 3 中出现了一个异常情况, 即黄铜在 60 ℃、SB(1) 中的腐蚀速度大于它在 $w = 0.3\%$ NaCl 水溶液中的腐蚀速度, 其原因在于该乳化液中含有较高温度下对黄铜具有明显腐蚀作用的添加剂。

表 3 黄铜在乳化液中的极化电阻与浸泡 24 h 的腐蚀速度

Table 3 Polarization resistance and average corrosion rate of brass in emulsion for 24 hours exposure									
代号	分散介质	分散相	$w / \%$	实验温度 $t /$	$R_p / (k \Omega \cdot cm^2)$	抑制率/ $\%$	$G / (g \cdot m^{-2} \cdot h)$	/ $\%$	腐蚀试验后试片表面状态
B	NaCl	O	0	20 ~ 30	41		0.018		试件表面氧化, 有锈膜
				60 \pm 2	43		0.017		试件氧化, 有锈层
SB(1)	NaCl	S	1	20 ~ 30	> 180	> 77	0.001	94	试件无锈
				60 \pm 2	19	< 0	0.039	< 0	试件变暗
MB(1)	NaCl	M	1	20 ~ 30	> 180	> 77	0.003	83	试件光亮, 有悬浮物
				60 \pm 2	> 180	> 76	0.001	94	试件光亮, 附有油膜
KB(1)	NaCl	K	1	20 ~ 30	> 180	> 77	0.003	83	试件光亮, 悬浮物极少
				60 \pm 2	> 180	> 76	0.001	94	试件光亮, 油膜很薄
HB(1)	NaCl	H	1	20 ~ 30	> 180	> 77	0.001	94	试件光亮, 有较多悬浮物
				60 \pm 2	> 180	> 76	0.001	94	试件光亮, 附有油膜

$w (NaCl) = 0.3\%$

表 4 乳化液在铸铁表面作点滴防锈试验的结果

Table 4 The results of emulsion drop test of anti-rust on cast iron						
代号	分散介质	分散相	$w / \%$	早期生锈特征	早期析油情况	最终试验结果
C	硬水	O	0	中间先生锈		全部锈蚀
HC(2)	硬水	H	2	无锈	从整个外缘开始先形成油膜	无锈, 油膜均匀完整
KC(2)	硬水	K	2	中间先生锈	生锈前没有析油	全部锈蚀
KC(5)	硬水	K	5	中间先生锈	生锈前没有析油	全部锈蚀
MC(2)	硬水	M	2	中间先生锈	生锈从边缘开始, 较慢较少	中间锈斑外扩, 全部生锈
MC(5)	硬水	M	5	无锈	析油较慢, 较少	中间有锈迹
SC(2)	硬水	S	2	边缘先生锈	析油从中间开始, 较快较多	边缘锈斑扩大, 全部生锈
SC(5)	硬水	S	5	无锈	析油较快, 较多	边缘有锈迹
HC(1)	硬水	H	1	无锈	从部分外缘开始先形成油膜	部分边缘有锈迹
HC(1.5)	硬水	H	1.5	无锈	从整个外缘开始先形成油膜	无锈, 油膜均匀完整

2.3 O-W 型乳化液的防锈特征与影响因素

在铸铁表面进行乳化液(包括 C)点滴防锈试验的结果列入表 4, 其中的早期生锈特征为实验进行 0.5 h 观察到的现象, 早期析油情况为实验进行 5 h 内观察到的现象, 最终试验结果为点滴实验时间满 24 h 在铸铁点滴部位所观察到的表面情况。从表 4 可以看出, 除采用 H 与 C 配制的乳化液 HC 对铸铁

有优良的防锈性能外, 其它乳化液对铸铁的防锈效果均较差。将表 4 与表 2 的数据相比不难看出, 要使乳化液对铸铁具有良好的防锈性能比之对碳钢具有良好的缓蚀性能要困难得多, 除了铸铁与碳钢在含碳量和结构上的差异之外, 最重要的原因在于乳化液自身的特殊性。金属腐蚀产物的生成及其在乳化液中溶入的增加, 对乳化液的稳定性与缓蚀防锈

性能均有显著的影响,特别是在做铸铁防锈点滴试验的情况下,腐蚀产物在点滴液中的积累所产生的不良影响尤为突出,金属与乳化液界面上的腐蚀速度迅速降低至一定的数值对于获得优良的点滴防锈性能十分重要。用 K 配制而成的乳化液点滴在铸铁表面上时,由于短时间内难以形成油膜吸附,故发生典型的氧浓差腐蚀,表现为中间先腐蚀生锈。用 M 配制而成的乳化液点滴在铸铁表面上时,短时间内有油膜生成,但仍不够快,表现为液滴中间先出现锈蚀的迹象,增加乳化液浓度对防锈是有益的。用 S 配制而成的乳化液点滴在铸铁表面上时,由于其中油滴析出偏快,来不及在铸铁表面形成完整的吸附膜,就有可能上浮凝集在液滴中,一方面抑制氧向液滴中心下面的铸铁表面的扩散,一方面提高液膜电阻削弱液滴电偶腐蚀作用,致使边缘部位腐蚀速度相对较大先出现锈迹。用 H 配制而成的乳化液点滴在铸铁表面上时,由于不仅能较快、较充分地形成均匀的吸附油层保护膜,而且还能在腐蚀较快的部位优先反应吸附成膜,故具有理想的防锈效果。这一点对于保证防锈性能十分重要。

实验发现在乳化液中起乳化作用的组成物(油酸、三乙醇胺和氢氧化钠)的浓度和比例对乳状液的稳定性、防锈性和缓蚀性等具有较大的影响,部分实验结果见表 5。从表 5 可见,对于采用不含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的水溶液 B 为水相配成的稳定性较好的乳化液而言,微调 H 中的油酸、三乙醇胺和氢氧化钠的百分含量时,乳化液的稳定性基本上不发生变化。然而对于采用含有一定量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的水溶液 C 为水相配成的乳状液而言,微调 H 中油酸、三乙醇胺和氢氧化钠的质量分数时,乳化液的稳定性则有明显的变化。当 H 中所加油酸、三乙醇胺和氢氧化钠的质量分数为 5.6%、5.6% 和 0.25% 时,配制而成的乳化液的防锈性和缓蚀性最好,但稳定性较差。适当提高 H 中三乙醇胺质量分数(达到 6.2% 时)乳化液稳定性有所提高,但其防锈性能有所下降。继续提高 H 中三乙醇胺质量分数(达到 7.5% 时)来提高乳化液的稳定性,还会引起乳化液缓蚀性能下降。如果保持 H 中所加三乙醇胺和氢氧化钠的质量分数分别为 5.6% 和 0.25% 不变,把油酸降低为 5.0%,相当于提高碱性物质与酸性物质之比,此时乳化液稳定性提高,但防锈性能和缓蚀性能都出现下降趋势。如果保持乳化油 H 中所加油酸和三乙醇胺的 w 为 5.6% 不变,把氢氧

表 5 微调乳化油中油酸、三乙醇胺和氢氧化钠质量分数及其比例对乳状液性能的影响

Table 5 The effect of micro-adjusting content and proportion of oleic acid, triethanolamine and sodium hydroxide in emulsible oil on the property of emulsion

代号	分散油相 $w/\%$			析油率/ $\%$	铸铁点滴 试验	碳钢盐水 浸泡试验
	油酸	三乙醇胺	氢氧化钠			
HC(1)	5.6	5.6	0.25	0.15 ~ 0.20	无锈	
HB(1)	5.6	5.6	0.25	0.05		无锈
HC(1)	5.6	6.2	0.25	0.10 ~ 0.15	有锈	
HB(1)	5.6	6.2	0.25	0.05		无锈
HC(1.5)	5.6	6.2	0.25	0.10 ~ 0.15	无锈	
HC(1)	5.6	7.5	0.25	0.05 ~ 0.10	有锈	
HB(1)	5.6	7.5	0.25	0.05		有锈
HC(1.5)	5.6	7.5	0.25	0.05 ~ 0.10	无锈	
HB(1.5)	5.6	7.5	0.25	0.05		无锈
HC(1)	5.0	6.5	0.25	0.05 ~ 0.10	有锈	
HB(1)	5.0	6.5	0.25	0.05		有锈
HC(1.5)	5.0	6.5	0.25	0.05 ~ 0.10	无锈	
HB(1.5)	5.0	6.5	0.25	0.05		无锈
HC(1)	5.6	6.5	0.20	0.10 ~ 0.15	有锈	
HB(1)	5.6	6.5	0.20	0.05		无锈
HC(1.5)	5.6	6.5	0.20	0.10 ~ 0.15	无锈	

化钠降低为 0.2%,乳化液的稳定性相对有所提高,防锈性则有所降低。归纳起来,在保持乳化液的亲水亲油平衡状态不被破坏的前提下,适量提高三乙醇胺的质量分数有利于提高乳化液的稳定性,但会引起防锈性能下降,进而引起缓蚀性能下降;适量提高油酸和氢氧化钠的含量则有利于乳化液的防锈性、但会引起乳化液的稳定性下降,这是因为在乳化油中油酸既可能和三乙醇胺结合生成油酸三乙醇胺,也可能和氢氧化钠反应生成油酸钠。与油酸钠相比,油酸三乙醇胺不容易发生电离,因而在硬水中相对稳定,不容易与钙镁离子反应转化为油酸钙或油酸镁,也同样不容易与钢铁试件表面腐蚀溶解下来的铁离子反应转化为不溶于水的油酸铁。因而当三乙醇胺含量相对较高时,游离油酸根相对较少,用硬水配制成的乳化液的稳定性也就有所提高。当油酸和氢氧化钠的含量相对较高时,游离油酸根含量相对增加,用硬水配成的乳化液的稳定性也就有所下降。当乳状液中的游离油酸根含量相对较高时,就容易与钢铁试件表面溶解富集的少量铁

离子发生反应生成不溶性油酸铁,使乳液在试件表面的局部出现偏离亲油亲水平衡的状态,容易析油成膜,这有助于提高乳化液的防锈性和缓蚀性。同样析油成膜是需要一定时间的,如果析油成膜时间较长,在此期间不断溶解下来的铁离子将在液滴中富集,从而降低乳化液的防锈性能。

3 结 论

(1) O-W 型乳化液的稳定性随着乳液分散相的尺寸减小而单调增加。但是 O-W 型乳化液的防锈性则是先随着乳液分散相的尺寸减小而增加,当分散相尺寸减小到使乳液呈现半透明状态时,其防锈性能最佳,如果继续减少分散相尺寸使乳液达透明状态时,其防锈性能反而随着分散相尺寸的减少而下降。

(2) 低浓度 O-W 型乳化液的缓蚀性能与防锈性能的好坏,主要取决于其分散相(油滴)在与金属接触的界面吸附,进而形成油膜的过程与状况,因而与其稳定性和细度密切相关。乳液油滴能否在金属表面吸附形成均匀完整的防护性油膜,是保证乳液具有良好的缓蚀性能、防锈性能以及润滑性能的必要条件。

(3) 由于金属腐蚀产物在液滴中富集效应显著,对乳液失稳过程及电化学腐蚀过程的加速作用比较突出,再加上液滴中氧浓差电偶腐蚀严重存在等原因,要使低浓度 O-W 型乳液具有优良的防锈性能所需要调优的变量明显多于要使低浓度 O-W 型乳

液具有优良的缓蚀性能所需调优的变量。

(4) 含有适量 HLB 值较高的阴离子型表面活性剂作为乳化剂组分的半透明乳液,对金属界面溶解的高价金属阳离子具有适度的失稳敏感性,其稳定性适中,分散相细小,能够在金属(铸铁)表面充分均匀吸附,并快速形成均匀完整的防护性油膜,因而具有优良的缓蚀性能和防锈性能。乳液的防锈性与稳定性之间具有一定的制约关系,只有控制适当的稳定性,才能获得最佳的防锈性。高度稳定的微乳化液,难以获得良好的防锈性。

(5) 就用乳化油 H 配制的半透明乳液而言,在不破坏其稳定状态的前提下进行微调时发现,适当提高游离的油酸根的量,有利于提高其防锈性能,但会引起其稳定性下降。反过来,如果适当减少乳液中游离的油酸根的量,有利于提高其稳定性,但对提高其防锈性不利。所以乳液中游离的油酸根量必须适度,控制在实验所确定的最佳范围之内。

参 考 文 献

- [1] 汪韵秋. 液压支架用乳化液机理的研究. 煤炭学报, 1995, 20(3): 334~336
- [2] 中华人民共和国煤炭工业部. 部标准 MT76-83 液压支架用乳化油. 北京: 煤炭工业部, 1983
- [3] 魏宝明. 金属腐蚀理论及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1984. 84
- [4] 上海化工学院, 成都科技大学, 大连工学院. 化学工程: 第一册. 北京: 化学工业出版社, 1980. 192

Comprehensive optimization of inhibition, anti-rust and stability for oil-in-water emulsion

WAN Ping-yu HAN Ke-fei YANG Xiao-bo LIU Xiao-guang

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The relation between the property of the inhibition and anti-rust and the fineness and stability of O/W emulsion with low concentration has studied. The results show that it is hard to obtain both optimal anti-rust and stability simultaneously. The micro-emulsion can not obtain good rust prevention because its too stability. Only the semi-transparent emulsion which has moderate stability and contains appropriate quantity of high HLB value anion surfactant has both optimal rust prevention, corrosion inhibition and stability.

Key words: emulsion; anti-rust; stability