

京国书馆藏

34322 /

文资料

防锈油脂与乳化切削油

张康夫等编

余大南审校

国营五一厂

上海浦江轴承厂印

一九七七年十月·上海

71.42

目 录

前 言	
第一章 油性缓蚀剂	2
§1-1 油性缓蚀剂的作用机理	3
§1-2 油性缓蚀剂的选择	7
§1-3 油性缓蚀剂的分类	15
§1-4 常用的油性缓蚀剂	24
§1-5 石油产品的其它添加剂	40
第二章 防锈油脂	48
§2-1 液体防锈油	48
§2-2 溶剂稀释型防锈油	54
§2-3 防锈脂	59
§2-4 油封的几个工艺问题	61
第三章 表面活性剂	66
§3-1 表面活性	66
§3-2 表面活性剂	70
第四章 金属切削乳化液	107
§4-1 切削乳化液的作用	107
§4-2 乳化油的分类、组成及配制	109
§4-3 切削乳化液的选用	117
第五章 防锈油脂试验方法概述	120
§5-1 直接试验方法	120
§5-2 间接试验方法	129
§5-3 置换型防锈油、石油脂型防锈脂部试标准	133
§5-4 乳化油部标准	142
附 表	
I 国内油性缓蚀剂	150
II 其它石油产品添加剂	161
III 国内防锈油脂	165
IV 国内部份表面活性剂及清洗剂	187
V 国内乳化切削油	196
VI 防锈油脂主要试验方法	201
主要参考资料	203
附 录	
全国各特等	205



A840417

前 言

金属在大气条件下，主要由于电化学反应而造成的破坏，称为锈。在机械工业产品的生产、运输、储存和使用过程中，因锈而带来的损失是巨大的。特别对于军工和援外产品，锈不但会造成经济上的损失，而且会造成政治上严重的后果。所以搞好防锈工作具有重大的经济意义和政治意义。

毛主席教导我们：“工业管理问题，要特别强调质量问题。”而防锈是直接关系到机械产品质量的一个不可缺少的环节。工人同志说得好：“防锈工作一放松，千辛万苦一场空。”由于锈造成产品的降级以至成批报废，确实是极大的浪费。马克思指出：“任何一物，要不是有一种有用的物品，就不能有价值。如果它是无用的，其中包含的劳动也就是无用的，不算作劳动，因此也不形成价值。”

防锈工作是一项群众性很强的工作，从金质原材料到制成产品，需要经过许多工序和许多工人的手。为此，我们在不断改进防锈工艺的同时，一定要牢记毛主席关于“武器是战争的重要的因量，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。”的教导。从思想上、路线上提高觉悟，让人人重视防锈工作。决不能只抓工艺上的改革，而忽略起决定因素的人。

金属防锈的方法很多，但选用添加油性缓蚀剂的防锈油脂来保护金质制件仍是最普遍的方法。防锈切削乳化液直接关系到工序间防锈，从其组成讲，也可以看为以水为溶剂的稀释型防锈油。由于乳化涉及到表面活性剂的性质及其应用，所以又列了表面活性剂这一章。如众所知，表面活性剂又是水溶液清洗剂的主要组成部分，“以水代油”作清洗以节省石的溶剂也是各单位所关心的问题。为此，本文用了较多的篇幅对表面活性剂作了介绍。

本文的前半部分，即油性缓蚀剂及防锈的脂是继64年三、四、五、六机部防锈油训练班、65年三机部防锈训练班、68年六机部防锈经验交流会的同名资料的第四次修改。其中删去了国外防锈油脂部分，增添了文化大革命以后的成果及石油产品添加剂一节。后半部分，即表面活性剂及防锈切削乳化液是继74年“防锈切削乳化液的实践与理论”（上海浦江轴承厂翻印）一文的第二次修改，其中对表面活性剂的分类、结构与性能的关系作了较多的补充。

76年4月本文曾作为北京航空学院举办的“金质腐蚀和防锈进修班”的教材之一，而后又略作补充和修改。由于笔者的政治、思想路线及理论水平有限，实践不足，所以肯定有不少谬误之处，望同志们批评、指正。本书的附表I至IV由黄平键、方福林同志整理。

本书的图表、抄写、校对与整理工作承丁惠林、胡才芬、汤爱娣、杨馥英等同志的协助，在此表示感谢。

第一章 油溶性缓蚀剂

§ 1-1 油溶性缓蚀剂的作用机理

§1-1-1 三种不同类型的吸附

从分子结构上讲,油溶性缓蚀剂的分子都是由极性部分和非极性部分两部分构成的。其极性部分与金属、水等极性物质有亲合能力;而非极性部分即烃基,因其结构相似于油,所以具有亲油、憎水的能力。正是由于缓蚀剂分子的这种不对称结构,其极性基憎油、亲金属、亲水,而其非极性基亲油、憎水,所以它们容易吸附在油-气界面和油-金属的界面。为此,油溶性缓蚀剂都是属于能显著降低油的表面张力的表面活性剂。

金属表面的原子和金属内部的原子处境是不同的。金属内部的原子受到四周金属原子引力是对称的,所以彼此抵消。而金属表面的原子只受到内部原子的吸力。所以金属原子在表面上的作用力是不饱和的,有剩余力。因而有吸附其它物质的趋势。当气体、水、油的分子或表面活性物质由于热运动而碰撞到金属表面时,这些物质就会与金属表面的原子发生作用而吸附在金属表面上。根据吸附时作用力的不同,吸附可分为物理吸附、化学吸附和化学吸附三类。

(1)物理吸附 物理吸附是一种物理现象。吸附剂、吸附物分子之间是靠范德华力而相互吸引而联系在一起的。范德华力包括取向力、诱导力和色散力。

取向力,当极性分子靠近金属表面时,由于其固有偶极的静电力作用即同性相斥、异性相吸,于是就按一定的取向吸附在金属表面上。例如当极性分子负的一端靠近金属表面时,它排斥金属中的自由电子使金属表面带正电荷,使金属内层为负电荷。由于极性分子的负端与相邻的金属表面的正电荷距离近,因此它们之间的静电引力比距离较远的负端的斥力要大得多,所以总的结果产生一个吸引力。这由于极性分子在金属表面取向而引起的力,称为取向力。由于取向力的存在使得极性分子与金属表面靠得更近。

诱导力,由于极性分子靠近金属表面先产生了取向力,而更近一步使金属表面的异性电荷又作用于极性分子,使极性分子发生变形即使极性分子正、负电荷重心更加分开,产生了诱导偶极,更加强了极性分子与金属表面之间的作用力。这由于极性分子变形而产生的附加力,称为诱导力。诱导力一般都远小于取向力。

色散力,非极性分子的电子和原子核在不断运动过程中会经常发生瞬时的相对位移,使非极性分子的正、负重心不重合产生了瞬时偶极,为此能象极性分子产生取向力一样和金属表面产生引力,这种力叫做色散力。当然极性分子也存在着电子和原子核的相对位移,所以也存在着色散力。

由于分子中的电子、原子核经常地发生相对位移,所以尽管每一个分子的瞬时偶极存在时间很短,但从宏观上讲却始终有色散力在起作用。

非极性分子与金属表面之间只存在色散力,而极性分子与金属表面之间却存在有取向力、

诱导力、色散力三种。色散力的大小取决于瞬时偶极的大小也即取决于分子变形性的大小，一般讲分子量愈大变形性愈大，色散力也就愈大。油与金属表面吸附是依靠色散力。

物理吸附的范德华力是一种短程力，它和距离的7次方成反比，在距离稍远时，如大于 $5\text{\AA}$ 时这种作用力就很小了。

与化学吸附相比较，物理吸附具有下列特点：物理吸附的作用力小，吸附时放出的热量也较小，仅在 $100\sim 1000$ 卡/克分子范围内，接近于气体液化热。所以物理吸附是不牢固的，容易脱附。物理吸附对各种金属无选择性，其吸附速度比化学吸附快，也不需要活化能。在物理吸附时，没有电子转移、化学键的形成和破坏等现象。物理吸附可以是单分子吸附层，也可以是多分子吸附层。随着温度的升高，被吸附物质的分子热运动加剧，使物理吸附明显减弱。

(2)化学吸附 化学吸附时，被吸附物质的分子与金属表面分子之间是依靠化学键而相联系在一起的，实质上就是发生了表面化学反应。化学吸附时化学键力包括离子键、共价键和配位键。

离子键就是吸附物和金属表面分子发生了电子转移，吸附物可以得到电子变为负离子，也可失去电子给金属变为正离子。所谓的共价键就是吸附物和金属表面分子共有电子对，但由于共有的电子对往往不在中间，为此形成偶极。若这共有电子对偏向金属则吸附物一端就略为正一些，反之就负一些。

如果吸附分子中含有孤立的电子对，而金属原子中有空轨道，则吸附分子的电子对会给予金属原子而形成配位键。某些含N、O、S等原子的极性化合物往往由于这些分子能够给出独对电子而形成配位键，吸附在金属表面上。

由于形成化学键时放出能量较大，所以在化学吸附时放出的热量也较大，一般为 $10\sim 100$ 千卡/克分子，接近于化学反应热。为此化学吸附比物理吸附牢固得多，不易脱附。由于这样大的吸附热一般都大于被吸附物本身解离能，所以常导致吸附物分子解离，这样净放出的能量便不大。随着温度的升高，化学吸附速度加快。化学吸附是有选择性的，而且总是单分子层的。化学吸附是不可逆过程，在化学吸附时虽然形成化学键，但还未生成具有新相的化合物。此时金属原子仍保留在原有晶格上，也即所形成的化学键还不足以把金属原子从它原有的晶格上拉开。仅仅是单分子吸附。

应当指出，物理吸附和化学吸附并非绝然分开的，有些情况介于二者之间。从它们的吸附本质基本上都起源于电性，也说明了这一点。实际上，这两种情况可以同时相伴发生。有时根据温度等外界条件的变化，吸附力的性质也可以改变。

(3)化学吸着 若形成化学键时放出的能量能超过极性物质的解离能和金属表面原子的晶格能之总和，那么在金属表面即可生成具有新相的化合物，也即形成一层表面薄膜。化学吸着是一种由于多相反应逐渐遍及整个吸附剂而引起的吸附过程，在这一过程中极性分子和金属表面结合并相互作用而产生新的独立相。随着外界温度的升高，平衡朝着有利形成化学吸着的方向转移。

同样化学吸附和化学吸着之间也并非绝然分开的，随着吸附物质的极性强弱，金属种类的不同、介质及外界条件的差异也是可能相互转换的。

§1-1-2 油溶性缓蚀剂的作用机理

(1) 油溶性缓蚀剂的作用及定义 纯的矿物油脂涂在金属表面上不能防止大气对金属的腐蚀。如以 45# 钢做试片, 若涂上 10 号机械油放在温度 49°C 、相对湿度 $>95\%$ 的静态潮湿箱中, 一般不到几个小时就明显地锈蚀了。

在大气腐蚀中水和氧是造成腐蚀的两个主要因素, 而纯矿物油却不能有效地阻挡它们。

实验证明: 水蒸汽可以穿透油膜, 而且以恒速进行。水蒸汽透过 2 毫米厚的变压器油层的速度为每昼夜 2 毫克/厘米², 当油膜从 2 毫米增加到 20 毫米厚时也很少能减弱水蒸汽的穿透速度, 若在变压器油中调入 50% 的凡士林, 也只能使水蒸汽的穿透速度减少一半。为此单靠增加油膜厚度来提高防锈性并不总是有效的。

氧是大气腐蚀中有效的阴极去极化剂, 若能完全阻止氧气到达金属表面也能防止金属锈蚀。但实际上氧在润滑油中的溶解度比在水中还高, 如氧在水中的溶解度 20°C 时为 1×10^{-2} 克/厘米, 而在变压器油中的溶解度 25°C 时为 15.6×10^{-2} 克/厘米, 这是由于氧是非极性分子, 所以在非极性的润滑油中的溶解度比在极性的水中溶解度要大。由此可见油膜并不能有效地阻止氧到达金属表面。油膜实际上也不能阻止 H_2S 和 SO_2 等腐蚀介质穿透。

若以 45# 钢片涂上添加 2% 的二烷基磷酸盐的机械油, 仍放在上述温度、湿度的潮湿箱中, 钢片可达 100 小时不锈。

这种仅添加少量在矿物油中, 并能显著提高油膜保护金属抵御大气腐蚀的物质称为油溶性缓蚀剂。

(2) 油溶性缓蚀剂的作用机理

油溶性缓蚀剂是油的表面活性剂。在金属涂有添加缓蚀剂的润滑油时, 缓蚀剂的极性分子是定向地吸附在油-金属界面, 油-空气界面, 而溶解在油中的缓蚀剂分子也不是单个分子溶解, 而是几十个到几百个分子按一定的形式集合而形成胶团分散在油中, 即成胶束状态分散在油中。这两个界面吸附和胶束分散对减缓水、氧和腐蚀介质的穿透、减缓大气腐蚀都有各自的作用。

油溶性缓蚀剂的分子从其结构上讲都是由极性和非极性两个基团所构成, 而金属是极性的, 基础油即润滑油是非极性的, 这样在热运动中缓蚀剂分子由于有极性基团, 所以就有“逃出”油中而吸附到油-金属表面的趋势, 而由于它的非极性部分结构的烃基类似于润滑油, 因此又有溶入油中的趋势。这两种相互矛盾的结果, 使缓蚀剂分子的极性头吸附在金属表面上而非极性尾溶于油中。也即发生了缓蚀剂分子在油-金属界面上的定向吸附现象。其吸附趋势的大小及牢固程度取决于缓蚀剂分子中极性基与非极性基的结构、金属的种类等。同样的金属、同样的浓度缓蚀剂, 分子极性愈强越易吸附在油-金属界面, 而且吸附得越牢固。

由于定向吸附的结果, 缓蚀剂在油-金属界面上的浓度远大于它在油中的浓度。也即由于吸附的结果, 缓蚀剂在油-金属界面上发生了相对集中, 所以防锈油中虽然加入缓蚀剂的量不多, 但由于它在油-金属界面相对集中, 所以仍有防锈效果。

缓蚀剂的极性分子又是依靠什么力定向吸附在油-金属界面的金属上呢? 成膜理论的人认为: 极性分子和金属及其它介质相互作用下, 在金属表面形成水不溶或难溶化合物。从而阻止金属离子化过程, 又减少腐蚀介质透过的速度, 也即认为是化学吸着存在。但也有人认

为是物理吸附，也即认为是极性分子的取向力、色散力等在起作用。介于两者之间更多的人认为是化学吸附，是离子吸附。有不少实际的例子可以证明这一点，从磷酸钙在油中的放射吸附研究表面，加入少量水后使吸附速度大大增加。同样氧化铝、氧化亚铜在苯溶液中吸附硬脂酸的量由于痕迹水的存在，甚至是十万分之一而增加几百倍。很显然吸附速度、吸附量由于少量水的存在而加大是因为水会引起缓蚀剂极性分子部分离解为离子，从而进一步和金属形成化学吸附。12~16 烯基丁二酸要有痕迹水存在情况下才具有防锈性的事实也同样说明了化学吸附的存在。

所有金属包括白金，在大气中都是被氧化物所覆盖，所以准确的讲是缓蚀剂的极性分子和金属氧化物作用。这从热力学上讲，通过计算也能证实这一点。如硬脂酸与铜在苯中反应，其反应自由能 ΔF 为 +7.87 千卡/克分子，为此不能生成硬脂酸铜和氢。若铜表面有氧化膜存在却不然，那就可以生成硬脂酸铜和水，因为此时的反应自由能 $\Delta F = -6.23$ 。从热力学上讲 ΔF 为负值，说明反应是能自发进行的。

关于极性分子在油-金属界面上与金属的吸附，事实上物理吸附、化学吸附、化学吸着即成膜都可能。这要根据缓蚀剂极性的强弱、金属的种类及状态、介质的差异、外界条件的不同面决定的。如醇类极性很弱，它在金属表面吸附得不牢固，在稍高的温度下便脱附。从缓蚀作用看也很弱，为此估计是物理吸附，也即是靠着分子的偶极与金属表面的静电相互作用（库仑力）而吸附的。而极性较强的羧酸及其皂类、磷酸盐、盐基性较强的胺类等有效的缓蚀剂，在痕迹水的存在下，在适当的 pH 值下能部分离解而产生化学吸附，而另一些极性更强的化合物如二烷基正磷酸盐，甲基十二烷基正磷酸盐、 α -羟基十八酸等防锈性也很好，但却使钢铁表面形成一层深灰色的相膜，这是因为这类化合物水解以后酸性太强能与铁反应生成相膜的缘故。另外有一些含 N、O、S 的缓蚀剂分子可以通过共价键、配位键而和某些金属形成化学键，甚至形成相膜。例如铜能取代一个苯并三氮唑分子中 NH 官能团旁的氢原子，以共价键连接。同时又与另一个苯并三氮唑分子上的氮原子的自由电子对形成配位键。在铜表面生成半永久性的聚合络合物。若铜表面是以氧化物形式存在，膜的厚度只有 $50\text{\AA}$ ，也即是单分子的化学吸附。若是金属铜，那膜厚可达 $5000\text{\AA}$ ，也即生成相膜。

很多实践证明，仅仅是极性缓蚀剂分子在界面上的吸附还不能起到缓蚀作用，即使极性缓蚀剂分子是 32 层的多分子层，如果没有油层存在，亦不起作用。这是因为缓蚀剂的分子在定向吸附时，不可能很紧密，而油的分子可以在缓蚀剂吸附少的地方进行物理吸附，并深入到定向吸附的极性分子之间，借助于油分子与极性分子烃基团的物理吸附共同堵塞孔隙，使吸附膜更加完整，也使吸附不牢固的极性分子不易脱附。这样的吸附膜既能阻止金属离子化的倾向，又有效地阻滞水、氧等腐蚀介质的侵入。

极性缓蚀剂的分子在油-金属界面的定向吸附，其极性部分向金属，烃基部分溶在油中。而在另一个界面，即油-气界面也是定向吸附的，其极性部分向空气，而非极性部分仍溶在油中。一般讲，缓蚀剂在油-气界面上定向吸附的单分子“膜”，不论从紧密程度还是牢固程度都不及在油-金属界面上的吸附。但这一层吸附膜却能减缓非极性的腐蚀性介质如氧的穿透。这是由于缓蚀剂的极性部位向着油-气界面中气的一方。其极性部分构成的一层吸附，一定程度上抵御着非极性氧分子的进入。

介于二个界面定向吸附之间的是溶有缓蚀剂的油；而其中的缓蚀剂分子在很低的浓度以

上,便是以胶束状态分散在油中。这个浓度称为临界胶束浓度,并以 C. M. C. 简称。由于油是非极性的,所以缓蚀剂的极性部位聚在一起,而非极性部位向外落在油中。这胶束的形状可能是呈球状,也可能是层状。这种胶束,如高分子羧酸、磺酸及其皂类,在矿物油中一般是由 50~300 个分子集合而构成。正是由于这些胶束的存在,便能将油中的水溶剂化在胶束中。从而显著地降低了油膜的透水性。若在润滑油中添加了 10~15% 磺酸钙及氧化石油脂抽出物后,油层透水性可降低为纯润滑油的 3% 到 6%。在某些情况下,缓蚀剂分子的胶束还能将一些腐蚀性介质溶剂化在自己的胶束中。如碱度超过理论量的碱性磺酸盐能与酸性腐蚀气体如二氧化硫、硫化氢作用,而防止金属腐蚀。某些羧酸皂类胶束也可吸收低分子的腐蚀性的酸,并将它封闭在自己的胶束中。也即这些皂类能捕捉某些腐蚀性的酸,起着酸的吸气体或助沉剂的作用。

在润滑油内加了防锈剂之后,能显著地改变润滑油的结构。如用地蜡稠化的润滑油原来是片状结构,若添加了 1% 的氧化地蜡后,即使润滑油转变为微粒状态,这种状态几乎没有空隙,而且是多层微粒相互覆盖。显然,这样润滑油的透水性较未加缓蚀剂的要小许多倍。

关于油的作用上而已讲。归结起来有下列几点: 1) 在极性缓蚀剂吸附少的地方进行物理吸附,并深入到定向吸附的极性分子之间,借助于油分子与极性分子烃基基团的物理吸附,共同堵塞孔隙,使吸附膜更加完整,也使吸附不牢固的极性分子不易脱附。2) 借助于油的分散,缓蚀剂的分子以胶束分散并能溶剂化一些腐蚀性的极性物质。靠着油膜的作用使具有表面活性的缓蚀剂分子相对集中吸附在油-金属、油-气界面,从而有利于吸附膜更加紧密。

对一定缓蚀剂而言,油的粘度低即分子量较小的防锈性能较好。如在静滴下试验中,为了达到同样效果,在润滑油中所需缓蚀剂的量一般为汽油中所需量的 100 倍以上。这是由于分子量较小的油较易深入到定向吸附的缓蚀剂分子之间去,而形成憎水性膜的缘故。另外油的粘度愈低,油膜的恢复速率也愈大。因此,防锈油比防锈脂的优点也就是当油膜由于机械擦伤而破坏时,它能在擦伤处立即补上一层新的油膜来保护金属。但却容易流失汽油、煤油由于容易挥发而失去,所以不能构成防锈油的油膜。为此只作为稀释剂和清洗剂用。

粘度相近的油,由于精制程度不一样,对同一缓蚀剂而言,防锈效果也往往不一样。据石油七厂介绍,氧化石油脂添加在 20 号机械油中在湿热箱中,可使钢片较长时间不锈,若添加在粘度相近而精制程度很高的透平油中效果却较差。又如,十二烷基丁二酸若是用相应的正构醇脱氢制得的在环烷基矿物油中有效,在石蜡基油中则无效。由蜡裂化得到的烯基而制成的丁二酸在环烷基的矿物油中无效,在石蜡基的矿物油中有效。由丙烯四聚体的顺丁二酸酐水解而制成的丁二酸却对两种矿物油都有效。总之缓蚀剂与润滑油之间存在一个相互配合,即感受性的问题。若仅仅是从精制程度上来选择是片面的。精制深度过高的油不但价格贵,而且配成的防锈油防锈性还不一定好。从抗氧化安定性上讲,精制深度愈深的油安定性愈差,愈容易氧化。为此常常还另需添加抗氧化剂。

用异丙醇水溶液,抽提已溶解在石油醚中的石油磺酸盐,可将大部分磺酸盐抽提到醇相中去,在醚相仅留下极少量。但这残留在醚相中极少的石油磺酸盐却具有十分理想的防锈性能,可以推测,这少量的磺酸盐一定具有十分理想的烃基结构,能和油很牢固的配合形成理想的吸附膜。也正因为如此,所以不易为异丙醇水溶液所抽提。在润滑油磺化精制过程中,是分多次用硫酸处理的,而其中结构与润滑油配合最好的芳烃要在最后一次磺化反应中才能

较好。

得到, 这个量虽然少但生成的磷酸盐缓蚀效果却比
对多数缓蚀剂而言, 在较高浓度下, 一般对不
同类型的润滑油选择性似乎不明显。

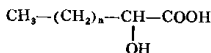
综合上述内容, 关于油溶性缓蚀剂的作用机理
如图 1-1 所示:

§ 1-2 油溶性缓蚀剂的选择

§1-2-1 极性基团的选择

良好的油溶性缓蚀剂首先应具有足够强的极性基团。如果分子中只有一个较弱的极性基团, 如醇类 $R-OH$, 胺类 $R-NH_2$ 就不是十分有效的缓蚀剂。如前所说, 这类化合物极性较小, 在油-金属界面的吸附多为物理吸附, 也即吸附能甚小, 吸附得不牢固。在实际使用中确也很少单独使用它们, 其中脂肪醇为最差, 在同样浓度下较不如同系的伯胺, 而胺却不如同系的脂肪酸。要达到同样的缓蚀效果, 伯胺的浓度要较酸大 10 倍才行。羧酸的酯类也不是良好的防锈剂, 比不上羧酸及其皂类。而多元醇的脂肪酸酯类, 当其分子中具有二个或二个以上的极性基, 其中又有一个羟基 $-OH$ 时, 才能认为是缓蚀剂, 如山梨糖醇油酸酯。

因此, 如果分子中只有一个极性基团, 那必须是具有一个较强的极性基团, 如磷酸盐类 $R(SO_3)_2 Me$ 、羧酸皂类 $(RCOO)_2 Me$ 等化合物。它们能在金属界面形成化学键, 吸附得牢固, 缓蚀性能也好。在同一个分子中若具有两个或两个以上相宜的极性基团也是良好的缓蚀剂。当羧酸的 α 原子被亲电子基如烷基、卤素等所取代, 就会使羧酸的极性增强。羊毛脂、氧化石油脂中就含有这类羧酸, 其结构式为:



其中 n 为 10~15。

其它多极性的油溶性缓蚀剂还有 C_{12-16} 烯基丁二酸、司本-80 等。

在同样烃基结构下, 缓蚀剂的极性强弱还影响着它的油溶性。极性越强, 其油溶性越差。所以极性过强或者多极性基团的缓蚀剂一般在矿物油中溶解度比较小, 有的甚至不溶解, 所以在选择缓蚀剂时要综合考虑这两者矛盾。在油溶性较差时, 有时也常添加一些助溶剂或分散剂。

§1-2-2 烃基的选择

缓蚀剂的非极性部位, 即烃基的大小与结构对缓蚀剂的防锈性和油溶性都有影响。

(1) 烃基大小的影响。一般来说, 缓蚀剂分子的烃基部分碳原子数目愈多, 其缓蚀性越好。羧酸、胺、醇、皂等缓蚀剂随着其烃基的加大防锈性均有提高, 在透平油腐蚀试验中, 在同系列的缓蚀剂的最低量随着其分子量的增加而降低。这是因为在极性分子定向吸附中,

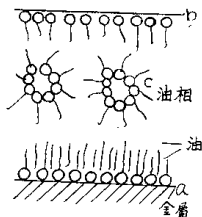


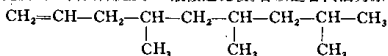
图 1-1 油溶性缓蚀剂作用机理示意图
a. 缓蚀剂在油-金属界面的定向吸附
b. 缓蚀剂在油-气界面的定向吸附
c. 缓蚀剂在油相中的胶束

图 1-1 油溶性缓蚀剂作用机理示意图

当分子排列紧密程度类似时，较大分子所形成的吸附膜愈厚而且愈紧密，缓蚀效果就好。按拜斯玛恩的计算认为，极性分子烃基部分之间的范德华力愈大，极性分子在金属界面上的吸附能便大，吸附得便牢固。从直观上来讲，烃基愈长吸附膜愈厚，并且由于极性分子烃基部位之间，或者与油之间的吸附更紧密，所以吸附膜愈牢固。这都使金属离子化的倾向减少，并且更好地阻止了腐蚀介质的渗透。但烃基也不宜过长，要与油相适应。如果过大整个极性分子在油中的溶解度又减少，特别是影响低温胶体安定性。为此，选作为缓蚀剂的石油磺酸分子宜选择在 300~470 之间。

(2) 烃基结构的选择。在缓蚀剂分子定向吸附时，其烃基之间的范德华力不仅受到烃基分子链长短的影响，而且还受到其结构的影响。若吸附分子烃基具有庞大的体积，那么分子间由于空间位阻作用，可以想象彼此是不可能互相紧密靠拢，因而减低了吸附分子烃基之间的物理吸附或范德华力，使吸附能下降。从另一方面看这样的吸附膜也是不紧密的，容易被腐蚀介质所穿透。作为缓蚀剂的石油磺酸盐，其烃基就希望少含有短侧链的多核稠状化合物，而多含有较长侧链的芳烃或环烷烃，这样的结构不仅可以形成紧密的吸附膜，而且油溶性也好。

石油院综合研究所，曾对各种烯基丁二酸做过比较。若以适含汽油为原料，其烃基结构为：



即已有三个甲基短侧链，它再与顺丁烯二酸聚合，即有四个支链。若以减粘柴油为烃基原料，再以尿素络合正构烃，分离弃去异构烃，那得到的是正构十二烯基。比较两种酸可看出，在 D665 透平油腐蚀试验中，若以蒸馏水为腐蚀介质，相差不大。但以人工海水为腐蚀介质时，正构的丁二酸就明显优于异构的丁二酸，这在以 0.1N 盐酸为腐蚀介质时，两者差异更大。也即正构的防锈效果好。

同样的正构烯基丁二酸，如 C_{13} 、 C_{15} 、 C_{17} 、 C_{19} 正构烯基丁二酸，在 D665 腐蚀试验时，若以人工海水为腐蚀介质，当添加量都为 0.01% 时， C_{19} 烯基丁二酸显著地比 C_{13} 烯基丁二酸为好，但当浓度都提高到 0.02% 浓度时，四种丁二酸都能通过，也即无明显差异了。从上面的结果看，链长短的影响不及链的正构、异构为明显。

在长链的烷基胺中，其缓蚀性能按伯胺、仲胺、叔胺的顺序迅速下降。这也说明，是由于空间位阻使吸附能减少，吸附膜不紧密的缘故。

具有单纯直链的正构烃化合物，虽然在定向吸附时，彼此空间位阻最小，但有时也并非理想，这在下而再述，而且这类极性化合物在矿物油中，溶解度也较差，如硬脂酸铝等。

史悠影、范钟芳曾选用十八烷基苯磺酸钠、十八烷基苯磺酸钡和十八烷基磺酸钡添加在 40 号机械油中作了比较，发现分别涂了上述缓蚀剂的油液的钢片，全浸在 10% 的氯化钠溶液中其防锈效果有显著的区别。其缓蚀性能依上次序有显著下降。当它们以 1% 的量加在 40 号机械油中，涂油的钢片浸在 10% 的氯化钠溶液中试片生锈时间为 250 小时、176 小时和 55 小时。说明在极性化合物中的烃基具有一定支链异构的较直链正构为好，具有芳香烃取代基的较没有芳香烃取代基的好，芳香烃环上有甲基的较没有甲基的好，芳香烃上略为复杂的比很简单的好。总起来说就是：在影响总吸附能不是很大的条件下，极性化合物分子长

键烷基部分之间的空间位阻一定程度的增加,有利于防锈作用的提高。正是这一定程度的空间位阻存在,既对总吸附能影响不大,又可将油的非极性分子较牢固地钩结在油-金属界面,形成疏水性较强的膜,也即强化了吸附分子之间的稳定性,以及它们和油之间吸附稳定性。

§1-2-3 皂中金属离子的选择

羧酸皂类比相应的羧酸极性更强。这是因为氢离子半径很小对羧酸阴离子有较大的极化作用,使之形成的化学键趋于极性较小的共价型。在实际使用中,羧酸皂的缓蚀效果也常比其相应的羧酸为好。不同金属的羧酸皂类,其缓蚀效果也有差别,其中以一价的碱金属皂极性最强,碱土金属皂其次。但由于碱金属皂多具有较强的亲水性,在长期水浸渍的作用下会被水逐渐侵蚀,所形成的水包油的乳化液不断被水冲刷,由此影响吸附层的寿命。一旦吸附在油-金属界面上的吸附层中的亲水性基团吸收水份达到饱和后,整个复盖在金属界面上的吸附层即为水溶液状态,此时防锈作用便大大降低以至失去了。而碱土金属皂类是疏水性的。为此,当水份渗透到油-金属界面时,水份仍能被疏水性的极性分子所阻挡。因此它具有较长时间的防锈作用。

另外碱土金属的皂类一般在矿物油中的溶解度也比相应的碱金属皂的溶解度要大。这是由于碱土金属皂亲水性较弱的缘故。

如众所知,许多金属能加速矿物油的氧化,从而使油变质,即起油氧化的催化剂。这就限制了不少皂类不宜作为缓蚀剂。钴、锰、铜、铁的环烷酸皂或其它树脂酸皂类常用作作为涂料、油漆的加速氧化剂和促干剂用。象锡、锌、碱金属、碱土金属是催化作用最小的普通金属。

综合考虑到各种金属皂极性的大小,在油中的溶解度、疏水性能以及对油氧化性等几个方面,所以一般多选用碱土金属中钙、钡、镁及铝皂作为缓蚀剂。

皂类缓蚀剂比起相应的酸说来是各有利弊。它最大的优点是对铜合金、某些轴承合金不腐蚀,而且吸附性强。但大部分多价皂遇到水份就会水解,羧酸皂类比磺酸盐还难处理。使用弱碱金属皂类水解得快,这常导致添加缓蚀剂的防锈油的中和值测不准。部分水解的皂油溶性差,当遇到潮气后,有沉淀析出。因而在蒸汽液压力体系中,透平油所采用的缓蚀剂多选用遇水不水解、不沉淀的烯基丁二酸等酸类,而不选用它们的皂类。

皂类在矿物油中的溶解度都比其相应的酸类小得多。为此,也只有选用溶解度较大、极性较小的酸制成皂才能保证其油溶性。而极性已经很强、溶解度已经很小的羧基酸就不能再选用其皂类作缓蚀剂了,因为那样的皂在油中便很少溶解了。

§1-2-4 缓蚀剂在油中的分散

大量的实践证明,在一定的浓度以上时,羧酸及其皂类、磺酸盐在矿物油中是以胶体形式分散的。皂类在极稀的浓度以下是单分子分散或者讲是溶解在油相中。但在一定的所谓临界胶束浓度(以 C. M. C 表示)以上,即由 50~300 个皂分子组成胶团或胶束状态分散在油介质中。由于胶束的形成,所以溶液的依数性便不同于理想溶液。酸及皂类在油中的胶束浓度是非常低的,如丙烯基硬脂酸钙的临界胶束浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 克分子/升。也即在这浓度以上,丙烯基硬脂酸钙的分子便开始集合并成胶束状态分散在油相中。最简单的胶束是成球状的,其极性头都向着球心,非极性烃基在外。这样的集合也是符合能量最低的热力学原则的,因为油是非极性的。这和表面活性剂在水中的胶束刚好相反。因为缓蚀剂是油的表面活

性剂，所以必然集中地分布在油-金属、油-气界面，若防锈油具有一定的乳化性能，那又多了一个油-水界面，而且一般这个界面面积很大。所以为了保证油-金属界面的最紧密吸附，在有乳化的情况下，必须提高缓蚀剂的用量。

§1-2-5 温度对缓蚀剂吸附的影响

缓蚀剂在油-金属界面的定向吸附，当温度升高时，由于分子热运动的增强，平衡向着脱附方向转移。对于不同的极性物质，由于其极性和烃基的不同，吸附力是不同的，其吸附的牢固程度也不同。因此，发生脱附的温度也不同。当温度不太高时，可利用增加缓蚀剂浓度的办法使平衡朝吸附方向转移。但在某一温度以上，即使更大地增加浓度也无效了。这一个温度称为极限脱附温度。

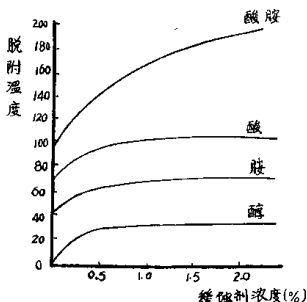


图 1-2 缓蚀剂脱附温度与浓度的关系

图 1-2 表示十八醇、十八胺、十八酸、十八酰胺在白金上形成疏水性吸附膜的脱附温度与缓蚀剂浓度的关系。由图可见，提高缓蚀剂浓度可以使脱附温度有提高，但在某一温度以后，即超过极限脱附温度以上时，再提高浓度也无用了。一般而言，缓蚀剂分子极性越强，吸附得愈牢固，由于分子热运动引起的脱附越困难，相应的极限脱附温度也愈高。从图 1-2 可看出随着醇、胺、酸、酰胺、极性的依次加强，它们相应的极限脱附温度也是依次提高的。对于化学吸着、即生成相膜的极性分子，随着温度升高生成相膜的越势应该加强。

临界脱附温度这个概念在实际使用中是应该注意的，也即使用温度应在临界极限温度以下。临界脱附温度，在同系物中，随着分子量的加大，脱附温度也是提高的。这是因为，随着分子量的加大，分子热运动速度减缓的缘故，另一方面而烃基加大，分子间的物理吸附加大，使极性分子的总吸附能也加大，为此较难脱附。从烃基之间的物理吸附角度看，那烃基的分子结构对脱附也有影响，也即前而所说的空间位阻问题。至于烃基结构对临界脱附温度到底有多大的影响却未见有报导。

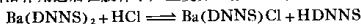
§1-2-6 皂类的中和作用

皂类在油中的分散，如前所说，在临界胶束浓度以上是以胶束状态存在的。这种胶束能

捕捉水、也能捕捉某些腐蚀性物质，如酸、碱盐等。少量的无机酸或低分子腐蚀性酸能被皂的胶束溶剂化在自己的胶束里，将这些腐蚀性物质封闭掉。这些被封闭在胶束中的酸却往往会将皂中的高分子酸置换、取代出来。而这些酸不但没有腐蚀性，而且能吸附在金属界面上作缓蚀剂用。另一方面，这些分子量较大的酸在油中的溶解度往往比皂类要大得多，所以又起了助溶皂类的作用。这样皂类对腐蚀性的酸而言，是起了吸气剂或助沉剂的作用，而被取代出来的高分子羧酸对皂类又起了耦合剂的作用，也即增加了皂类在油中的溶解度。

倘若皂是碱性的，也即在皂胶束中的胶粒里含有氢氧根或者碳酸根，那中和性能更好。其中碱性越大，中和腐蚀性酸的作用愈显著。

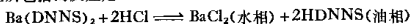
贝克尔以静水滴试验进行了一系列比较，认为盐酸和中性二壬基萘磺酸钡的作用是在油——水界面附近。减少水相中盐酸浓度有两个过程，一个是利用盐酸在中性胶粒中简单的增溶作用，或是随着增溶作用之后在胶体中产生复分解作用。即：



式中 DNNS 为二壬基萘磺酸的缩写

在这里，由于油相中出现大量氯化物可以定性地得到证实。

第二个过程所包括的反应是



象二壬基萘磺酸盐和盐酸反应，通常在很短时间内即可完成。由于生成的酸是油溶性的，而盐是水溶性的，因此，反应是不可逆的。当水相中出现钡离子，并且酸性明显下降，便可证实上述第二个过程是存在的。

为此，当液滴尚未与金属表面充分接触之前，碱性磺酸盐的中和速率至少与下列几个因素有关：

- ① 酸在水相中的最初浓度；
- ② 碱在油相中的最初浓度；
- ③ 超过理论值的有效碱量；
- ④ 两种酸在水中及油中的相对溶解度；
- ⑤ 油相粘度；
- ⑥ 水滴的大小(表面积/体积)；

关于矿油相粘度，贝克尔也作了比较，当粘度为 35 厘沱的油样代替为 5 厘沱的油样时，含有 3 % 碱性二壬基萘磺酸钡(17.4 % 克分子碱性皂)油样，在中和同样浓度的醋酸液滴速度要快 7 倍以上。这是因为随着油粘度下降，反应物扩散速率加大的缘故。反之高粘度的矿物油，100 厘沱或更大的油样，即使有强碱存在下，也可以使大量的液滴或所累积的酸水在这静止的体系中，经过几天或一星期之后都不会被中和。

可以预言液滴的大小对中和速率的影响仍然是很重要的。一滴 0.2 毫升浓度为 0.012N 盐酸标准液滴，在重油中与 3 % 的碱性磺酸盐(17.4 % 克分子碱性皂)溶液，经过四天的接触之后，没有将 pH 值中和至 5。当将试验液滴与同样的油样摇动变成良好的乳化液后，根据指示剂颜色的变化指出在 10 秒钟之内，pH 值达到 8。

§1-2-7 缓蚀剂溶解度及胶体安定性

缓蚀剂的极性强弱，烃基长短、结构，对其在矿物油中的溶解度有很大影响。具有同样

烃基结构的酯在矿物油中的溶解度较酸为大，而酸又较皂为大，长链酰胺最小。在同系物中，烃基大小对溶解度也有很大的影响。较低分子量的有机物一般有较高的水溶性，如单十二烷基苯磺酸盐是水溶性合成洗涤剂，而双十二烷基苯磺酸盐便是一种良好的油溶性缓蚀剂。醋酸是水溶性腐蚀性酸，而油酸、硬脂酸则是油溶性缓蚀剂。仅分子量再高，油溶性便又下降了。

在一些极性化合物上，引入数个极性基团后，溶解度也会下降。如羟基酸、烷基丁二酸在矿物油中溶解度比相应的酸要小得多。缓蚀剂在油中溶解度太大或太小都是不理想的。太小则在矿物油中几乎不溶，甚至使单分子吸附层都达不到，更无法起缓蚀作用。太大又必须添加较大的量，方能使吸附平衡向吸附方向移动，只有在较大含量时才能起到一定的防锈效果。羊毛脂、环烷酸锌在添加 1% 上下，都没有明显效果。这样，这些化合物用以配制防锈仪表油、液压油都不合适的。在选用某些极性很强、溶解度很小的缓蚀剂时，为了解决溶解问题，常添加少量助溶剂或分散剂。如苯二甲酸二丁脂、磷酸三丁酯、正丁醇、戊醇、石油磺酸钠、环烷酸锌等。这其中的酯类、醇类及其在矿物油中原有很大溶解度的缓蚀剂，在这里不仅起了助溶、分散作用，而且还更进一步改善了某些其它性能，如水膜置换性和缓蚀性能。

很多缓蚀剂在常温下是油溶的，但在低温时却沉淀。当它们再受热时，有的可重新溶解，有的则不再溶解。某些溶解在油中的缓蚀剂，当温度发生变化或剧烈搅拌时会加速沉淀产生。因此，低温溶解度试验至少保持 48 小时，并且在试验中还要经常保持搅拌，变换温度即反复高低温交替。故作为低温使用的防锈油，必须考虑到防锈性与低温溶解性之间有适宜的配合。除非允许油品在低温下可以有稍微混浊，不然要想通过潮湿箱、喷雾箱的低温防锈油是很困难的。

缓蚀剂的溶解问题，在制备高溶度防锈油时也会常遇到。如果防锈油在低温储存时，仅仅产生不明显的混浊，而当温度回升时这些沉淀消失。则可以认为该油品的低温溶解性是合格的。

油品在储存过程中，防锈性能也会由于其胶体安定性差而下降。如用静水滴试验方法，对添加 0.2% 苯基硬脂酸钙、0.25% 4-叔丁基-2-苯基酚抗氧化剂的双脂进行试验。新配制的可通过 60°C、168 小时。可是在密封器皿中，室温贮存半年仅 24 小时就生锈了。其它，据资料介绍，有些国外军用液压油也有相似情况。

§1-2-8 油品(或溶剂)对防锈性的影响

不少有效的缓蚀剂除适用于矿物油外，在其它非极性溶剂中，也能有效。即使在极性溶液中，只要它们不像缓蚀剂一样，牢固的吸附在金属的表面上，也能有效。

贝克尔对各种缓蚀剂在矿物润滑油、合成润滑油如双酯润滑油、聚乙二醇醚、硅油中缓蚀能力作了比较，其结果见表 1-1。

由表可见，所列的每一个对 NS2135 矿物润滑油 (99°C 粘度为 6.7~7.7 厘沱的石油润滑油) 有效的化合物，对上述合成润滑油液，只要它能溶解，也均有效。液体的溶解性愈好，所需防锈剂的最低浓度愈大。例如，对 LB 聚乙二醇醚所需防锈剂的浓度较 NS2135 矿物润滑油多二倍以上。硅油所需浓度就比 2-乙基己基癸二酸酯或 2-乙基己基己二酸酯为低。事实上很难找到一个真正溶在硅油中的防锈剂。油的溶解度愈大，则较难找到浓度低于 1% 而有效的缓蚀剂。较好的办法是选择同系物中分子量更高的、或亲水基即极性极强的化合物，因

为这些物质的溶解度低、吸附能大。有关数据见表 1-1。

表 1-1 各种润滑介质达到防锈作用时, 所需防锈剂的浓度比较
(按 D665 透平油腐蚀试验进行 60°C)

防 锈 剂	最 低 浓 度 % (重)				
	矿物油 NS-2135	双 酯 类	聚乙二醇醚 Vcom LB-250	硅 油	
				DC-500	DC-550
硬脂酸	0.10	0.40	0.65	—	0.25
油 酸	0.10	0.50	0.80	—	—
蓖麻酸	0.20	0.60	1.00	0.30	0.50
环烷酸(分子量 240)	0.50	0.75	0.10	0.50	0.75
十八烷基胺	1.25	1.00	1.00	—	—
环己胺	1.00	0.80	0.90	—	—
山梨糖醇单油酸酯	3.00	2.50	2.00	—	—
月桂酸锌	0.20	0.75	1.00	—	—
环烷酸锌	0.10	0.30	0.30	0.10	0.20
苯基硬脂酸镁	0.10	0.35	0.50	0.10	0.20
环烷酸镁	0.10	0.15	0.25	—	0.10
石油磺酸钡	0.10	0.10	0.20	—	0.10
硬脂酸正十二烷基胺	0.07	0.10	0.15	—	0.10
硬脂酸正十八烷基胺	0.20	0.50	0.75	—	0.30
羊毛脂	0.50	0.75	1.00	—	—

§1-2-9 缓蚀剂的复合使用

在实际使用中, 缓蚀剂常是复合使用, 以达到取长补短、相辅相成的作用。如添加石油磺酸钡可显著提高油膜的抗盐雾性能; 添加氧化石油脂皂类可提高耐大气腐蚀性能; 添加羊毛脂及其皂类可提高油膜的粘附性能; 添加醇、酯类能起分散作用, 有时又能提高油的水膜置换性能; 添加苯骈三氮唑可防止铜变色; 关于缓蚀剂复合使用, 使防锈性成倍提高的实例还不很多。新疆独山子炼油厂, 曾报导石油磺酸钡和环烷酸锌两者复合使用, 能成倍地提高防锈性能, 结果见下表 1-2:

表 1-2 关于石油磺酸钡、环烷酸锌的强化作用

缓 蚀 剂	添 加 量 %	出现锈蚀时间 (小时)		100 小时后锈蚀级别	
		45# 钢	一级灰口铸铁	45# 钢	一级灰口铸铁
1# 环烷酸锌	0.5	200 以上	4	0 级	5 级
20# 机油磺酸钡	0.5	100	20	0 级	4 级
1# 环烷酸锌	0.25	360 以上	210	0 级	0 级
20# 机油磺酸钡	0.25				

从上述结果看,两者复合使用比单独使用的防锈效果要好,特别对铸铁可提高10倍左右。据69年一机部、石油部新轴承钢防锈油攻关的结果看,以一份重量的石油磺酸钡和二份重量的环烷酸锌组合,其防锈效果最好。

兰州炼油厂研究所,曾以石油磺酸钡和兰-704(聚氧乙烯壬基酚醚)复合使用。从66°C的静水滴下试验看,兰-704防锈性不强,添加0.2%于22号透平油中,钢片一般小于13分钟,而单独添加0.3%石油磺酸钡的可达60~238分钟,当两者组合后,可达360分钟以上。

除外,二壬基萘磺酸钡与十二烯基丁二酸、石油磺酸钡与司本-80都有一定的强化作用。

据兰州炼油厂研究所报导,9(10)-亚磷酸基硬脂酸与石油磺酸钡复合使用时,可大幅度地提高钢片在潮湿箱中的效果。

§1-2-10 水膜置换性能

有些油溶性缓蚀剂或添加剂,还具有一定的水膜置换性能。当没有水膜的金屬试片,浸在含有某些缓蚀剂或添加剂的矿物油中,水膜会被油膜所取代,而自身粘附于金属表面,并保护金属不锈。纯矿物油则不然,油膜反而会被水所取代。下而简单的试验即可说明。

用有柄的白金片浸于水中,以J型口的橡皮头滴管滴纯矿物油,使油和白金片接触但不脱离滴管口。此时,可见到油滴略扁,但30秒后仍无变化,然后将油滴收回滴管。水面的浮油用溢出去法去尽,取出白金片,可以看到白金片表面没有一点油迹,全部仍为水所浸润。这说明纯粹的矿物油不能取代水。当在同样的油中添加0.01%的十八烷胺时,按同样方法进行试验,当油滴与金属的接触后的30秒钟之内,其接触面明显扩大,然后保持不变。但油滴亦能回入滴管。取出白金片,能观察到极性分子已优先地润湿了白金片,仅留下眼睛不可见的吸附层,没有油也没有水膜。这说明十八烷胺的吸附层,既憎水又憎油,水被极性分子所取代,不能再润湿白金,但油膜亦不存在。癸酸、月桂酸、硬脂酸具有同样的吸附层。若用油酸、司本-80等进行试验,将在白金片的表面留有一层明显的油膜,也即形成憎水而亲油的接触面。一般讲,后面两种情况都可以取代金属表面的水而防止锈蚀。而且后者还有相当的防锈能力。

不是所有的缓蚀剂都具有水膜置换性能,如常选用的石油磺酸钡。环烷酸锌、羊毛脂磺皂、石油磺酸钠就几乎没有这性能。一块钢片,先用氧化镁除油,并用水冲洗干净,先在0.1%的氯化钠水溶液中浸5秒钟取出,此时,水膜应该是完整的,完全被润湿的。用滤纸吸净试片周围的水,立即浸在添加有5%的石油磺酸钡的矿物油如变压器油中,此时可透过玻璃容器很清楚地看到没有水珠滴下,油仍在水膜外层。将试片从油中取出,挂在大气中,一般不到半个小时就会有锈出现。若在上述的油样中,再添加0.5~1%的油酸,就能很清楚地看到,在5~10秒内油膜就开始将水膜从试片的边缘向中部挤,被挤压的水,很快地在试片表面形成水珠,如同发汗一样。当水珠大到一定程度后,便开始从金属试片面上落入杯底,这全部置换净的时间一般只需要20~30秒钟。

关于水膜置换油的工作是有相当现实意义的,特别是有不少单位已选用含有表面活性剂的水溶液代替汽、煤油清洗零件、成品,而在用油封存前又必须干燥脱去水份。用水膜置换油脱去水份无疑的是比加湿热干燥去水的方法方便得多。为了选择合理的配方,76年5月几个单位……组成了专业组,首先对各种缓蚀剂、添加剂进行了选择,其中包括醇、酯、

胺、酸、皂等 40 多种。通过比较, 醇类中较好的有戊醇、高碳醇(上海制皂厂氧化石腊后的分离产物)胺类中较好的有环己胺, 酯类中较好的有十六烷基丁二酸半甲酯, 酸类中较好的有油酸, N-油酰肌氨酸, $C_{12}\sim C_{16}$ 烯基丁二酸、羟基苯基硬脂酸等。而皂类却都不理想。不少水膜置换性较好的酸经中和成皂后, 便失去了水膜置换性能。酸与胺的复合物即如此, 如油酸与环己胺, 单一地添加都有良好的性能, 但复合后水膜置换性便显著下降。

为了使油有良好的水膜置换性, 这些合适的添加剂, 一般添加 0.5~1% 就足够了, 量再多也无明显作用。从专业组的初步试验表明, 多种添加剂的组合也不能显著提高水膜置换性。

由于在生产中, 代替汽、煤油清洗的是表面活性剂水溶液, 而不是水, 所以又做了各种添加剂置换各种净洗剂水溶液的工作。因为这些水溶液的表面张力都小于水, 易润湿于金属表面, 所以一般都比水难以置换。另一方面, 由于这些净洗剂的水溶液, 多呈碱性, 其 pH 值在 7.5~8.5 范围, 所以不少酸类添加剂如油酸、 $C_{12}\sim C_{16}$ 烯基丁二酸、N-油酰肌氨酸会由此而在金属表面皂化, 使水膜置换性能下降。而用醇类、胺类却比较合适。

聚醚 2040 以及缓蚀剂 AN (即聚氧乙烯与高级脂肪酸胺的加成物), 添加在油中, 也有相当的水膜置换性。据石油七厂介绍添加少量的 OP-3 也有一定作用。

从表面自由能的角度上讲, 油能置换水膜的条件是: 油在金属表面上的界面张力或表面自由能应小于水剂在金属表面上的界面张力或表面自由能。由于表面活性剂的水剂其表面张力远小于水, 所以置换其就更困难。

不少酸类添加剂, 如十二烯基丁二酸是常用以配制封存油的缓蚀剂, 如 F₂₀₋₁ 及 53 号防锈油, 但实践证明它们的水膜置换性能很差, 这是因为在配方中, 都添加了碱性较强的二壬基萘磺酸钡的原因, 使酸性被中和, 这两种油都略有水溶性碱。可以估计, 让这些酸性添加剂在封存油中继续保持酸性, 那对水膜置换性肯定是有好处的, 当然由此又会引起封存油对某些有色金属的腐蚀, 特别是铅。为了提高封存油料的水膜置换性, 还可适量地加入正丁醇、戊醇、磷酸三丁酯、司本-80 等。

专用的水膜置换油或使封存油具有一定的水膜置换性能, 不仅适用于水剂清洗的零件、产品, 而且也适用于用汽油清洗的零件及产品。在南方, 每当湿热季节, 清洗后的零件, 由于汽油挥发, 常导致零件表面有冷凝水凝聚, 若是选用含有 3~5% 防锈油的汽油清洗后, 零件表面而则有乳化膜, 这些零件上的少许水份若选用丝毫没有水膜置换性的封存油封存, 必然会影响封存质量, 除非中间再增加烘干工序。这样, 还不如再增加一道浸水膜置换油的工序。浸过此油的零件, 不用再清洗, 可直接浸入封存油封存。

不同批次的石油磺酸钡水膜置换, 性能差异很大, 个别的情况可以很好, 是由于混有少量溶剂, 还是酸碱性, 还是其它原因还有待进一步验证。环烷酸锌也有类似情况。

§ 1.3 油溶性缓蚀剂的分类

国内外研究的油溶性缓蚀剂达数百种之多。它可以从用途、物理性质、化学结构等不同角度进行分类。毛主席教导我们: “科学研究的区分, 就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。”为了把缓蚀剂的作用与其化学成份、结构联系在一起研究, 借以寻求性质与作用的规律, 按化学结构分类是比较合适的。按化学结构分类就是按缓蚀剂的极性部分和非极性烃基