УДК 544.636.23

# ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ МОДИФІКОВАНИМИ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНАМИ

*Є. Д. РУБЛЬОВА, В. Б. ОБРАЗЦОВ, Ф. Й. ДАНИЛОВ*

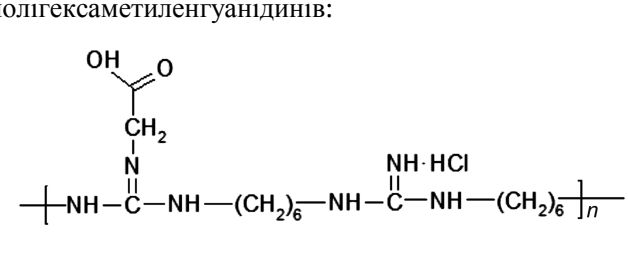
*Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпро*

Показано, що швидкість корозії сталі в присутності полігексаметиленгуанідинів знижується зі зростанням концентрації поліелектролітів (суттєвіше в кислих середовищах). Модифікація полігексаметиленгуанідину карбоксильними і фосфоновими групами призводить до збільшення його інгібувального ефекту, при цьому модифікований фосфоновими групами полігексаметиленгуанідин (ПГФ) проявляє досить високі інгібувальні властивості за корозії сталі в лужному середовищі, що обумовлено його поліамфолітними властивостями. Порівняння цих результатів з відповідними ізотермами адсорбції свідчать про адсорбційну природу інгібувального ефекту поліелектролітів. Показано, що такий ефект ПГФ пов'язаний з моделлю блокування. В інших випадках відбувається відхилення від цієї моделі, що може бути пов'язано з активаційним і конформаційним чинниками.

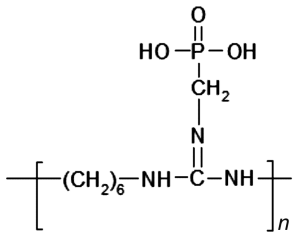
**Ключові слова:** *полігексаметиленгуанідин, інгібітор, корозія, адсорбція.*

Одним із перспективних напрямків розроблення інгібіторів комплексної дії є використання синтетичних водорозчинних полімерів на основі полігексаметиленгуанідину (ПГ). На відміну від механізму адсорбції низькомолекулярних поверхнево-активних речовин (ПАР), адсорбція полімерів через їх велику молекулярну масу і гнучкість ланцюга є суттєво складнішою і залежить від конформаційного стану макромолекули в об'ємі розчину та зміни її просторового розташування на поверхні під час процесу [1, 2]. Конформація молекул може змінюватися залежно від сили електростатичної взаємодії та складу розчину [3, 4]. Це визначатиме адсорбційні властивості полігексаметиленгуанідину. Введення до складу полігексаметиленгуанідину карбоксильних і фосфонових груп істотно змінює його адсорбційну здатність [5], однак вплив pH середовища на інгібіторну дію модифікованих ПГ раніше не досліджували. Тому мета цієї роботи – встановити вплив pH на адсорбційні та інгібіторні властивості модифікованих карбоксильними і фосфоновими групами полігексаметиленгуанідинів.

**Методика експерименту.** Досліджували адсорбційні та інгібіторні властивості модифікованих карбоксильними (ПГК) і фосфоновими (ПГФ) групами полігексаметиленгуанідинів:




ПГК




ПГФ

*Контактна особа*: Є. Д. РУБЛЬОВА, e-mail: y.rublova@gmail.com

Кулоностатичним методом отримали значення ємності подвійного електричного шару ($C_d$) і поляризаційного опору електрохімічної реакції ($R_p$). Адсорбційні параметри визначали із значень $C_d$, з використанням моделі двох паралельних конденсаторів:

$$C_d = C_d' \theta + C_d^0 (1-\theta) , \qquad (1)$$

де $C_d^0$, $C_d'$ – ємності подвійного електричного шару за відсутності адсорбату та за ступеня заповнення, що дорівнює одиниці, відповідно; θ – ступінь заповнення електрода адсорбатом.

Робочим електродом слугував дріт зі сталі Ст3пс, запресований у тефлон, з робочою площею поверхні 0,03 $cm^2$.

Значення поляризаційного опору є обернено пропорційні струму корозії:

$$I_{\text{corr}} = \frac{2{,}3(b_a + b_c)}{R_p b_a b_c} , \qquad (2)$$

де $b_a$, $b_c$ – константи Тафеля анодного та катодного процесів, відповідно.

Звідси коефіцієнти гальмування корозії сталі:

$$\gamma = \frac{R_p^i}{R_p^0} , \qquad (3)$$

де $R_p^0$, $R_p^i$ – поляризаційний опір електрохімічної реакції у фоновому електроліті та розчині поліелектроліту, відповідно.

Адсорбцію на межі розчин–повітря досліджували методом Вільгельмі за допомогою цифрових аналітичних терезів Vibra і платинової пластини розміром 59,7×0,3×7,4 mm. Поверхневий натяг σ обчислювали за формулою

$$\sigma = \frac{\Delta F}{2t} = \frac{\Delta m g}{2t} , \qquad (4)$$

де $\Delta m$ – зміна маси платинової пластини, виміряної вагами Вільгельмі; $t$ – довжина пластини; $g$ – прискорення вільного падіння.

Досліджували в 3%-му розчині NaCl. pH середовища змінювали додаванням до розчинів соляної кислоти та гідроксиду натрію і контролювали за допомогою іономіру ЕВ-74.

**Результати та їх обговорення.** Адсорбцію поліелектролітів на сталевому електроді у всьому діапазоні pH можна адекватно описати рівнянням ізотерми Ленгмюра (рис. 1):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{Bc}{1+Bc} , \qquad (5)$$

де Γ – адсорбція; $\Gamma_\infty$ – гранична адсорбція; $c$ – рівноважна концентрація адсорбату; $B$, $m^3$/mol – константа адсорбційної рівноваги.

**Таблиця 1. Значення константи адсорбційної рівноваги поліелектролітів на сталевому електроді за різних pH середовища**

| Поліелектроліт | $B \cdot 10^{-3}$, $m^3$/mol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | pH | | | | |
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| ПГ | 3,9 | 2,4 | 2,0 | 1,6 | 0,4 |
| ПГК | 5,2 | 2,9 | 1,4 | 0,9 | 0,7 |
| ПГФ | 5,2 | 3,3 | 3,4 | 3,0 | 1,3 |

Завдяки обробці цих ізотерм у відповідних координатах отримали значення константи адсорбційної рівноваги досліджуваних речовин (табл. 1) та обчислили вільну енергію адсорбції поліелектролітів на сталевому електроді ($\Delta \overline{G}^0$, kJ/mol) (табл. 2).

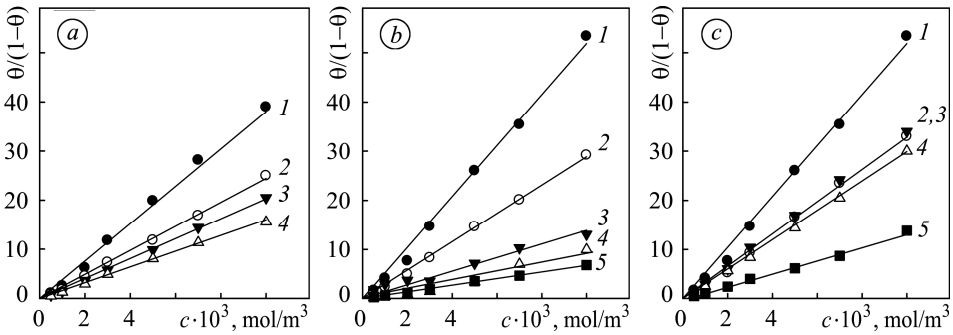



Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПГ (*a*), ПГК (*b*) і ПГФ (*c*) на сталевому електроді при pH 2 (*1*), 4 (*2*), 6 (*3*), 8 (*4*), 10 (*5*) в координатах рівняння Ленгмюра (*T* = 293 K).

Fig. 1. Adsorption isotherms of polyhexamethyleneguanidine (PG) (*a*), PG-carboxyl (PGC) (*b*) and PG-phosphonic groups (PGPh) (*c*) on the steel electrode at pH 2 (*1*), 4 (*2*), 6 (*3*), 8 (*4*), 10 (*5*) in the coordinates of Langmuir equations (*T* = 293 K).

**Таблиця 2. Вільна енергія адсорбції поліелектролітів на сталевому електроді за різних pH середовища (*T* = 293 K)**

| Поліелектроліт | $-\Delta\overline{G}^0$, kJ/mol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | pH | | | | |
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| ПГ | 46,8 | 45,6 | 45,2 | 44,6 | 41,0 |
| ПГК | 47,5 | 46,0 | 44,2 | 43,2 | 42,5 |
| ПГФ | 47,5 | 46,3 | 46,4 | 46,1 | 44,1 |

Для оцінки енергії взаємодії адсорбат/електрод ($\Delta\overline{G}^0_{\text{A/Me}}$) доцільно скористатися підходом, запропонованим раніше [6–8], в межах якого вільну енергію адсорбції олігомерів ($\Delta\overline{G}^0$) можна подати у вигляді

$$\Delta\overline{G}^0 = \Delta\overline{G}^0_{\text{A/Me}} + \Delta\overline{G}^0_{\text{A/S}} - \Delta\overline{G}^0_{\text{S/Me}}, \qquad (6)$$

де $\Delta\overline{G}^0_{\text{A/S}}$ – енергія взаємодії органічного адсорбату з розчинником, яка приблизно відповідає вільній енергії адсорбції ПАР на межі розчин–повітря; $\Delta\overline{G}^0_{\text{A/Me}}$, $\Delta\overline{G}^0_{\text{S/Me}}$ – енергії взаємодії адсорбату і розчинника з металом, відповідно.

Розраховували енергію взаємодії адсорбату з поверхнею електрода ($\Delta\overline{G}^0_{\text{A/Me}}$) за рівнянням (6) з урахуванням взаємодії розчинника з поверхнею сталі $\Delta\overline{G}^0_{\text{S/Me}}$ = 57,8 kJ/mol [9]. Адсорбційні дані олігомерів на межі розчин–повітря визначали під час обробки експериментальних ізотерм (рис. 2).

Зі збільшенням pH середовища коефіцієнти адсорбційної рівноваги поліелектролітів на межі розчин–повітря знижувалися, що пов’язано зі зміною конформації і збільшенням гідрофільності макромолекул (табл. 3). Константи адсорбційної рівноваги ПГК внаслідок прищепленої гідрофільної –COOH групи в кислому середовищі виявилися нижчими порівняно з немодифікованим олігомером. Однак з підвищенням водневого показника до 8…10 ця закономірність змінювалася і константа адсорбційної рівноваги ПГК виявилася майже вдвічі вищою, ніж у ПГ, що пов’язано з дисоціацією кислотних груп. Для ПГФ коефіцієнти адсорбції в кислих середовищах (pH 2…4) виявилися значно вищими порівня-

но з ПГ і ПГК, що можливо обумовлено впливом фосфонових груп на структуру поліелектроліту. У нейтральному середовищі для ПГФ спостерігаємо мінімальне значення *B*, що зумовлено наближенням до ізоелектричної точки (pH 6,8).

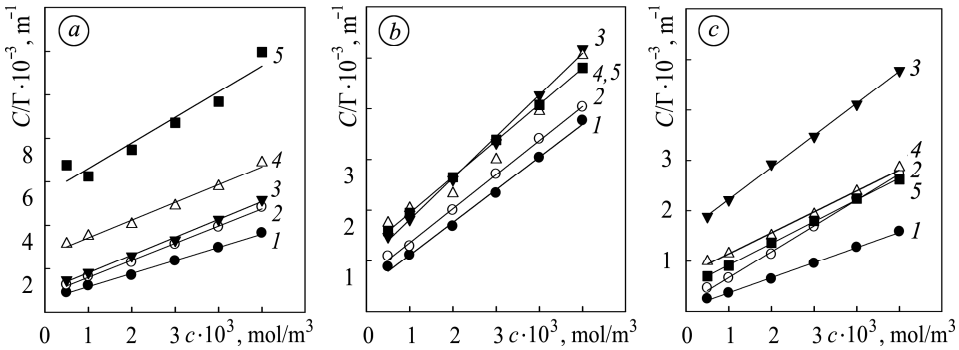



Рис. 2. Ізотерми адсорбції ПГ (*a*), ПГК (*b*) і ПГФ (*c*) на межі розчин–повітря при pH 2 (*1*), 4 (*2*), 6 (*3*), 8 (*4*), 10 (*5*) ($T$ = 293 K).

Fig. 2. Adsorption isotherms of PG (*a*), PGC (*b*) and PGPh (*c*) at the boundary “solution–air” at pH 2 (*1*), 4 (*2*), 6 (*3*), 8 (*4*), 10 (*5*) ($T$ = 293 K).

**Таблиця 3. Значення константи адсорбційної рівноваги поліелектролітів на межі розчин–повітря за різних pH середовища ($T$ = 293 K)**

| Поліелектроліт | $B\cdot10^{-3}$, m³/mol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | pH | | | | |
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| ПГ | 1,5 | 1,4 | 0,8 | 0,3 | 0,2 |
| ПГК | 1,4 | 1,0 | 0,7 | 0,6 | 0,6 |
| ПГФ | 4,5 | 3,4 | 0,4 | 0,6 | 0,9 |

Використовуючи результати, наведені в табл. 3, за рівнянням (6) розрахували енергію взаємодії адсорбату з металом (табл. 4).

Аналіз даних показав, що значення енергії адсорбції електролітів на сталевому електроді за підвищення pH корелюють зі значеннями вільної енергії адсорбції на межі розчин–повітря, в результаті чого можна зробити висновок, що за зміни кислотності середовища основний внесок у зміну вільної енергії адсорбції поліелектролітів робить взаємодія макромолекул з розчинником. Разом з тим відмінності в адсорбційних параметрах модифікованих ПГ обумовлені також їх взаємодією з металом.

**Таблиця 4. Вільна енергія адсорбції поліелектролітів на межі розчин–повітря ($\Delta\bar{G}^0_{A/S}$) та енергія взаємодії адсорбату з поверхнею електрода ($\Delta\bar{G}^0_{A/Me}$) за різних pH середовища ($T$ = 293 K)**

| Поліелектроліт | $-\Delta\bar{G}^0_{A/S}$, kJ/mol | | | | | $-\Delta\bar{G}^0_{A/Me}$, kJ/mol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH | | | | | pH | | | | |
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| ПГ | 44,6 | 44,2 | 43,0 | 40,8 | 39,9 | 60,1 | 59,2 | 59,9 | 61,5 | 59,0 |
| ПГК | 44,2 | 43,4 | 42,6 | 42,2 | 42,1 | 61,1 | 60,4 | 59,5 | 58,8 | 58,2 |
| ПГФ | 47,1 | 46,4 | 41,2 | 42,1 | 43,2 | 58,1 | 57,7 | 63,0 | 61,8 | 58,8 |

Під час корозії сталі у всіх випадках похідні полігексаметиленгуанідину проявляли істотну інгібувальну дію (рис. 3).

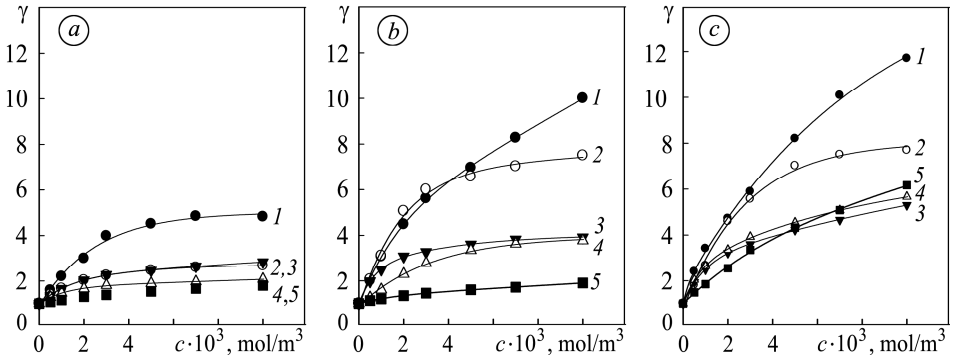



Рис. 3. Залежність коефіцієнтів гальмування корозії сталі від концентрації ПГ (*a*), ПГК (*b*), ПГФ (*c*) при pH 2 (*1*), 4 (*2*), 6 (*3*), 8 (*4*), 10 (*5*).

Fig. 3. Dependence of the inhibition of steel corrosion on concentration PG (*a*), PGC (*b*), PGPh (*c*) at pH 2 (*1*), 4 (*2*), 6 (*3*), 8 (*4*), 10 (*5*).

Аналіз результатів (рис. 3) показав, що швидкість корозії сталі знижувалася зі збільшенням концентрації поліелектролітів (суттєвіше в кислих середовищах). Модифікація поліелектролітів аніонними групами призводила до збільшення інгібувального ефекту полігексаметиленгуанідину. При цьому модифікований фосфоновими групами поліелектроліт виявляв досить високі інгібувальні властивості під час корозії сталі в лужному середовищі, що обумовлено його поліамфолітними властивостями.

Експериментальні результати (рис. 4) свідчать, що для ПГФ залежність $1/\gamma$–$\theta$, в основному, коректно описується рівнянням $1/\gamma = 1 - \theta$, тобто інгібувальний ефект пов'язаний з блокуванням поверхні електрода [8]. В інших випадках спостерігаємо відхилення від цієї моделі, що може бути пов'язано з активаційним і конформаційним чинниками.

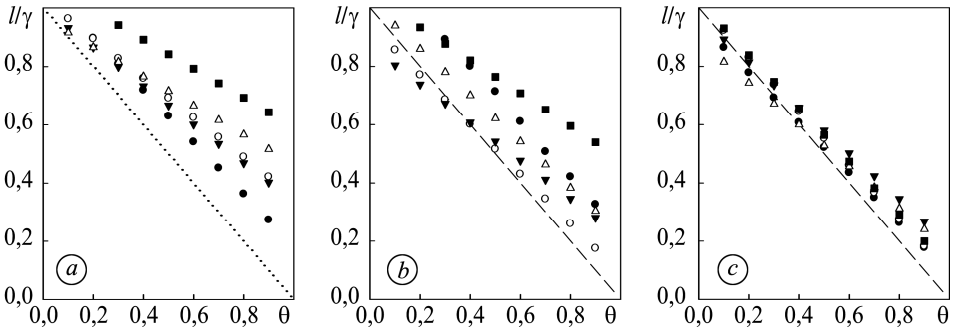



Рис. 4. Залежність гальмування швидкості корозії сталевого електрода від ступеня заповнення поверхні молекулами ПГ (*a*), ПГК (*b*), ПГФ (*c*) при pH 2 (●); 4 (○) 6 (▼); 8 (Δ); 10 (■ ).

Fig. 4. Dependence of inhibition of the corrosion rate of the steel electrode on the degree of filling the surface by molecules PG (*a*), PGC (*b*) and PGPh (*c*) at pH 2 (●); 4 (○) 6 (▼); 8 (Δ); 10 (■ ).

**ВИСНОВКИ**

Показано, що в присутності поліелектролітів швидкість корозії сталі знижується. З підвищенням їх концентрації інгібувальний ефект збільшується (суттєвіше в кислих середовищах). Показано, що ефективність інгібувальної дії модифі-

кованих полігексаметиленгуанідинів на електрохімічну корозію сталі корелюється зі зміною адсорбційного характеру цих сполук. Механізм інгібування носить переважно блокувальний характер, однак у низці випадків проявляються адсорбційний і конформаційний ефекти.

*РЕЗЮМЕ*. Показано, что скорость коррозии стали в присутствии полигексаметиленгуанидинов уменьшается с ростом концентрации полиэлектролитов (в большей мере в кислых средах). Модификация полигексаметиленгуанидина карбоксильными и фосфоновыми группами приводит к увеличению его ингибирующего эффекта, при этом модифицированный фосфоновыми группами полигексаметиленгуанидин (ПГФ) проявляет довольно высокие ингибирующие свойства при коррозии стали в щелочной среде, что обусловлено его полиамфолитными свойствами. Сравнение этих результатов с соответствующими изотермами адсорбции свидетельствуют об адсорбционной природе ингибирующего эффекта полиэлектролитов. Показано, что такой эффект ПГФ связан с моделью блокировки. В других случаях происходит отклонение от этой модели, которое может быть связано с активационным и конформационным факторами.

*SUMMARY*. It is shown that the decrease of the corrosion rate of steel in the presence of polyhexamethyleneguanidine (PG) increases with the concentration of polyelectrolytes. This effect is more evident in acidic media. The modification of polyelectrolytes by phosphonic and carboxyl groups leads to the increase in its inhibitory effect, wherein PG modified by phosphonic groups (PGPh) showes rather high inhibitory properties in steel corrosion in an alkaline medium because of its polyampholytic properties. Comparison of these data with the respective adsorption isotherms indicates that the inhibitory effect of polyelectrolytes is of adsorption character. It is shown that the inhibitory effect of PGPh is associated with the model of the block. In other cases there is a deviation from this model, which may be caused by activation and conformational factors.

1. *Липатов Ю. С.* Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях // Успехи химии. – 1981. – № 2. – С. 11–379.
2. *Brilliantov N. V., Kuznetsov D. V., and Klein R.* Chain collapse and counterion condensation in dilute polyelectrolyte solution // Phys. Review Letters. – 1988. – **81**, № 7. – P. 1433–1436.
3. *Zang G. and Wu Ch.* The water/metanol complexation induced reentrant coil-to-globule-to-coil transition of individual homopolymer chains in extremely dilute solution // J. of the American Chemical Society. – 2001. – **123**, № 7. – P. 1376–1380.
4. *Wong X. and Wu Ch.* Light-scattering study of coil-to-globule transition of a poly(–N–isopropylacrylamide) chain in deuterated water // Macromolecules. – 1999. – **32**, № 13. – P. 4299–4301.
5. *Інгібіторні* властивості похідних полігексаметиленгуанідину / В. Б. Образцов, Є. Д. Рубльова, Н. В. Аміруллоєва, З. М. Пакіна, К. В. Янова // Вісник Східноукраїнського нац. ун-ту ім. В. Даля. Сер. Хімія. – 2013. – № 13 (202). – С. 18–25.
6. *Дамаскин Б. Б., Сафонов В. А.* О выборе уравнения для описания кинетики ингибированных электродных реакций // Электрохимия. – 1980. – **16**, № 10. – С. 1558–1562.
7. *Электродные* процессы в растворах органических соединений / Б. Б. Дамаскин, Л. Н. Некрасов, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, Е. В. Стенина, Н. В. Федорович. – М.: МГУ, 1985. – 312 с.
8. *Образцов В. Б., Старов Р. Г., Зайцев А. И.* Мониторинг ингибиторной защиты в системах оборотного водоснабжения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 6. – С. 118–122.
9. *Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П., Яковлева О. Р.* Влияние природы металла на адсорбцию поверхностно-активных веществ из водных растворов // Защита металлов. – 2001. – **37**, № 3. – С. 229–237.

*Одержано 21.06.2016*