

С. И. Сохина, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютин

ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ СОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИРУЮЩИЕ КОРРОЗИОННЫЙ ПРОЦЕСС ГРУППИРОВКИ

Работа посвящена изучению защитных и декоративных свойств модифицированных пикрилхлоридом, и пикриновой кислотой тройных сополимеров бутилакрилата, изомеров amino- и нитростиролов, винилпиридина, которые могут быть использованы в качестве полимерных ингибиторов коррозии, а выявленные закономерности позволят прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные и ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать противокоррозионные свойства пленкообразующих в ЛКМ.

По мере возрастания качества защитных и декоративных свойств противокоррозионных материалов несомненный интерес представляют лакокрасочные материалы нового типа, пленкообразующие которых имеют непосредственно в структуре макромолекулы ингибирующие и хромофорные группировки.

Современные технологии антикоррозионной защиты и отделки строительных конструкций все чаще опираются на применение функциональных материалов, обладающих специальными свойствами, а именно – полимерные ингибиторы коррозии, содержащие активные функциональные группы.

Такое возможное использование высокомолекулярных соединений (ВМС), содержащих звенья функционально-активных сомономеров, позволило проводить в широких масштабах модификацию цепей макромолекул соединениями различной химической природы, активность которых можно регулировать путем введения заместителей с целью повышения декоративных и противокоррозионных свойств защитных покрытий.

При полимераналогичных превращениях ВМС красящие и ингибирующие звенья входят в состав полимерной цепи, соединяясь с макромолекулой прочной ковалентной связью. В таких «структурноокрашенных» высокомолекулярных соединениях цвет и ингибирующий эффект являются свойством самого полимера, возникающим непосредственно в процессе его синтеза.

Такие модифицированные полимерные материалы, в частности, на основе полибутилметакрилата, производных полистирола, могут обладать повышенной стойкостью к старению, выцветанию, вымыванию молекул красителя и повышенными защитными свойствами в лакокрасочных материалах.

Как указывалось ранее [1], формирование хорошо адгезированных к металлу пленок обеспечивается наличием в цепях макромолекул полярных группировок атомов. Модификация сополимеров, содержащих такие группировки как $-NO_2$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ и пиридиновый азот, пикрилхлоридом (ПХ), пикриновой кислотой (ПК) не только усиливает окраску покрытий за счет дополнительного введения нитрогрупп, но и способствует возникновению пиридиновых ионов, усиливающих ингибирующие свойства покрытий.

Варьируя исходным соотношением мономеров, можно в широких пределах регулировать длины блоков, что позволяет направленно проводить модификацию в цепях по той или иной функциональной группе, задавать необходимый функциональный набор полярных групп, определяющий

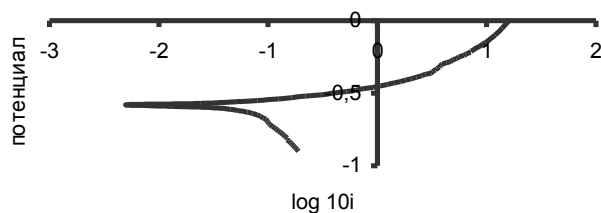
противокоррозионные [2,3], декоративные и адгезионные свойства модифицированного продукта.

Целью настоящей работы изучение ингибирующих и декоративных свойств химически модифицированных пикрилхлоридом (ПХ) и пикриновой кислотой (ПК) тройных сополимеров бутилакрилата (БА), изомеров amino- и нитростирола (АС, НС), N-п-диметиламиностирола (п-ДМАС), винилпиридина (ВП), влияние природы заместителей на образование структурноокрашенных полимерных ингибиторов коррозии.

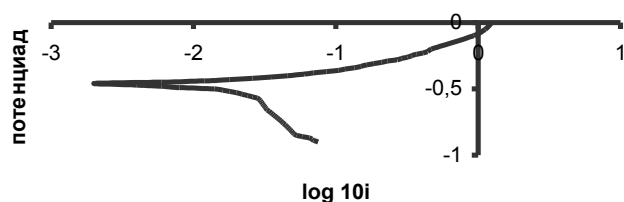
Защитные свойства покрытий на основе полученных полимеров изучали потенциостатическим методом по поляризуемости на катодных (b_k) и анодных (b_a) участках потенциостатических кривых (рис.1 на примере образцов 1,2,3); декоративные свойства - спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4 (табл.1).

Данные по составу сополимеров и сравнительная характеристика декоративных и защитных свойств полимерных покрытий по стали 3 приведены в таблицах 1 и 2.

а)



б)



в)

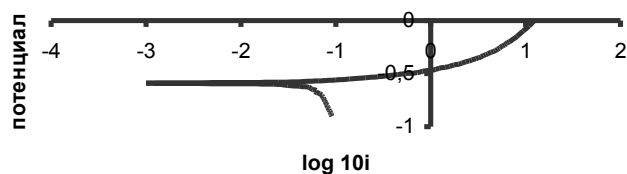


Рис.1. Поляризационные кривые, снятые в 0,1н растворе KCl: а) для образца №1; б) для образца №2; в) для образца №3

Таблица 1

Состав сополимеров и модифицирующий агент

Состав исходной смеси сомономеров, %				Модифицирующий агент	Оптическая плотность,
БА 86	4-НС 7	4-ВП 7	1	-	0,019
			2	ПК	0,201
			3	ПХ	0,222
БА 86	4-ДМАС 7	4-ВП 7	4	-	0,002
			5	ПК	0,314
			6	ПХ	0,336
БА 86	3-АС 7	4-ВП 7	7	-	0,002
			8	ПК	0,233
			9	ПХ	0,254
БА 86	4-АС 7	4-ВП 7	10	-	0,002
			11	ПК	0,267
			12	ПХ	0,289
БА 86	4-АС 7	2-ВП 7	13	-	0,021
			14	ПК	0,211
			15	ПХ	0,230
БА 86	4-ДМАС 7	2-ВП 7	16	-	0,002
			17	ПК	0,325
			18	ПХ	0,342
БА 86	3-АС 7	2-ВП 7	19	-	0,002
			20	ПК	0,241
			21	ПХ	0,260
БА 86	4-АС 7	2-ВП 7	22	-	0,002
			23	ПК	0,279
			24	ПХ	0,300

Таблица 2

Сравнительная характеристика защитных свойств полимерных покрытий по стали 3 на основе трехкомпонентных сополимеров

№ п/п	Модифицирующий агент	b_a^*	b_k^*	Оптическая плотность,
1	-	0,270	0,603	0,019
2	ПК	0,610	0,720	0,201
3	ПХ	0,634	0,812	0,222
4	-	0,258	0,642	0,002
5	ПК	0,655	0,700	0,314
6	ПХ	0,649	0,845	0,336
7	-	0,244	0,624	0,002
8	ПК	0,604	0,736	0,233
9	ПХ	0,611	0,819	0,254
10	-	0,250	0,637	0,002
11	ПК	0,622	0,714	0,267
12	ПХ	0,629	0,836	0,289
13	-	0,281	0,612	0,021
14	ПК	0,621	0,729	0,211
15	ПХ	0,645	0,821	0,230

16	-	0,270	0,650	0,002
17	ПК	0,667	0,708	0,325
18	ПХ	0,661	0,853	0,342
19	-	0,251	0,635	0,002
20	ПК	0,611	0,747	0,241
21	ПХ	0,618	0,930	0,260
22	-	0,256	0,648	0,002
23	ПК	0,628	0,725	0,279
24	ПХ	0,635	0,846	0,300

b_k и b_a - поляризуемости соответственно на катодных и анодных участках электрохимической коррозии.

Анализ потенциостатических [4] кривых (табл. 2) показывает, что сополимеры, немодифицированные ПХ и ПК ингибируют в основном катодный процесс ($b_k = 0,603-0,650$) и слабо тормозят анодный ($b_a = 0,244-0,281$). Введение дополнительных нитрогрупп в состав сополимеров за счет модификации ПХ и ПК резко увеличивает поляризуемость ($b_a = 0,604-0,667$; $b_k = 0,700-0,853$), что выравняет их ингибирующий эффект в анодных и катодных реакциях и одновременно сообщает покрытиям цвет (растворы 0,1 г в 25 мл ДМФА в кювете $l=10$ мм при $\lambda=413$ нм имеет оптическую плотность $\approx 0,2 - 0,3$ (табл.1.). Модификация сополимеров пикрилхлоридом, пикриновой кислотой усиливает окраску покрытий за счет введения в макромолекулу дополнительного количества нитрогрупп,

Торможение анодной реакции растворения железа существенно возрастает при участии в адсорбции сильно электроноакцепторной NO_2 -группы (табл. 2). Локализация электронной плотности на атомах кислорода NO_2 -группы должна способствовать электростатической адсорбции молекул нитростирола на положительно заряженных анодных участках металла. Кроме этого образование пиридиниевых ионов усиливает ингибирующие свойства покрытий (табл. 2).

1. Выявленные закономерности позволяют прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные и ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать свойства пленкообразующих в ЛКМ.

2. Модифицированные полимеры дают возможность получить новые покрытия с повышенными защитными свойствами и могут найти применение в тех специфических условиях, в которых необходима декоративная и противокоррозионная стойкость.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высоцкий Ю. Б. Строение и ингибирующее действие производных стирола в пленках по стали Ст.3. / Высоцкий Ю. Б., Доня А. П., Балабанов Е. Ю. // Защита металлов. - 1990. - Т. 26, N 4. - С. 591-597.
2. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст.3. / Горохов Е. В., Высоцкий Ю. Б., Доня А. П., Сохина С. И., Пересунько Л. Ф. // Защита металлов. - 1994. - Т. 30, N 1. - С. 191-195.
3. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст.3. 2. Покрытия на основе кубовых остатков производства СЖК / Горохов Е. В., Высоцкий Ю. Б., Доня А. П., Королев В. П., Сохина С. И. // Защита металлов. - 1995. - Т. 31, N 1. - С. 63-66.

4. Потенциостатические исследования защитных свойств новых противокоррозионных материалов на основе тяжелой фракции бензола / Горохов Е. В., Высоцкий Ю. Б., Королев В. П., Сохина С. И., Шевченко О. Н., Селютин Ю. В. // Вестник ДГАСА : Композиционные материалы для строительства. - 2003. - № 1 (38). - С. 13-16.