

В. Б. Образцов, Є. Д. Рубльова, Н. В. Аміруллоєва,
З. М. Пакіна, К. В. Янова

ІНГІБОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

В нейтральному середовищі іони цинку утворюють комплекси з похідними полігексаметиленгуанідину. Цей процес супроводжується посиленням адсорбції олігомерів на різних межах розділу фаз. Підвищення адсорбційної здатності комплексів пов'язано зі зростанням гідрофобності макрочастинок і посиленням їх витиснення розчинником на межу розділу фаз. Підвищена адсорбційна здатність комплексів на низьковуглецевій сталі призводить до додаткового зниження швидкості корозії металу в порівнянні з базовими олігомерами.

Перспективними компонентами промислових інгібіторів корозії є катіонні поліелектроліти, які крім здатності до інгібування процесів корозії металів і солевідкладення володіють біоцидними властивостями [1–3]. Найбільш поширеною сполукою цього типу є полігексаметиленгуанідин [4, 5]. Ефективність його інгібуючої дії при корозії сталі можна істотно підвищити як за рахунок прищеплення різних функціональних груп, що специфічно взаємодіють з поверхнею металу [6, 7], так і при формуванні асоціатів поліелектролітів з низькомолекулярними органічними речовинами [8–10]. В [11, 12] показана можливість посилення інгібіторних властивостей поліелектролітів за рахунок утворення комплексів з іонами металів, в яких олігомери виступають в якості лігандів. Метою даної роботи було дослідження адсорбційних та інгібіторних властивостей модифікованого фосфоновими групами полігексаметиленгуанідину і його цинкового комплексу.

Методика експерименту

В якості об'єктів дослідження застосовували полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГ) і його модифікацію з прищепленими фосфоновими групами (ПГФ). ПГФ був синтезований шляхом фосфометилування відповідного полігуанідину на кафедрі хімії і технології еластомерів ДВНЗ УДХТУ. Цинкові комплекси полімерів формувалися в об'ємі розчину введенням солі $ZnSO_4$ марки ос.ч. Усі розчини готувалися на бідистильованій воді. В якості фонового електроліту використовували 3% NaCl.

Кінетика розчинення низьковуглецевої сталі вивчалася вольтамперометричним і кулоностатичним методами. Вольтамперограми отримували за допомогою полярографу ПУ-1. В якості робочого електроду використовувався електрод зі сталі Ст.3, запресований в тефлон. Допоміжним електродом був електрод з нержавіючої сталі, електродом порівняння – насичений хлорсрібний електрод типу ЕВЛ-1М4. Перед кожним вимірюванням електрод відшліфовували і знежирювали. Кулоностатичний метод [13] дозволяє визначити поляризаційний опір електрохімічної реакції R_p . На основі значень поляризаційного опору розраховано коефіцієнт гальмування корозії сталі (m):

$$m = \frac{R_p^i}{R_p^0}, \quad (1)$$

де R_p^0 – поляризаційний опір електрохімічної реакції в фоновому електроліті; R_p^i – поляризаційний опір електрохімічної реакції в присутності поліелектроліту.

Крім кінетики розчинення сталі кулоностатичний метод дозволяє визначити адсорбцію на межі метал/розчин. Адсорбційні параметри визначаються через значення ємності (C_d) подвійного електричного шару (ПЕШ), з використанням моделі двох паралельних конденсаторів:

$$\theta = \frac{C_d^0 - C_{di}}{C_d^0 - C'_d}, \quad (2)$$

де θ – ступінь заповнення поверхні електроду; C_d^0 , C'_d , C_{di} – ємність ПЕШ при $\theta = 0$, $\theta = 1$ і в присутності адсорбату.

Адсорбція на межі розчин/повітря досліджувалася методом Вільгельмі, який був реалізований за допомогою цифрових аналітичних ваг Vibra HT (компанія Shinko denshi, Японія) і платинової пластини довжиною 59,7 мм. Поверхневий натяг (σ , Н/м) розраховувався за формулою:

$$\sigma = \frac{\Delta mg}{2t}, \quad (3)$$

де Δm – вимірювана вагами Вільгельмі величина; t – довжина пластинки; g – прискорення вільного падіння.

Гідрофобність оцінювали на підставі коефіцієнту розподілу в системі «вода/н-октанол» (b_i). В якості водної фази використовували розчини поліелектролітів, які готували на бідистильованій воді. Приготовлений розчин заливали н-октанолом марки «чда» в ділильній воронці і ретельно його перемішували для збільшення межі розділу фаз і посилення дифузії. Після цього систему залишали на 1 годину до розшарування фаз і визначали концентрацію речовин в октанолі і водній фазі. Концентрацію поліелектроліту визначали спектрофотометричним методом за допомогою КФК-2 в присутності еозину.

Розрахунок коефіцієнту розподілу «вода / н-октанол» проводили згідно з формулою (4):

$$b_i = \frac{c_0 - c_i}{c_i}, \quad (4)$$

де c_0 – вихідна концентрація досліджуваної речовини; c_i – концентрація речовини у водній фазі, після розшарування воднооктанольної суміші.

Результати та обговорення

На рис.1 представлено поляризаційні криві, які було отримано при розчиненні сталі в присутності різних олігомерів. Аналіз цих даних показав, що ПФ (3) істотно збільшував поляризацію анодного процесу. Введення в розчин іонів цинку практично не змінювало форму фонові вольтамперної кривої (2). У комбінованій системі Zn^{2+} - ПФ (6) проявлялося значне збільшення поляризації анодного процесу. Обробка вольтамперограм у полулогарифмічних координатах дозволила отримати значення коефіцієнтів Тафеля и токів корозії (табл. 1). Коефіцієнти Тафеля при розчиненні сталі в присутності поліелектролітів змінювалися слабо. Наведені дані свідчать про те, що вибрані поліелектроліти е

інгібіторами анодного типу. У всіх випадках олігомери зменшували токи корозії сталі, а максимальний ефект спостерігався в системі Zn^{2+} - ПГФ.

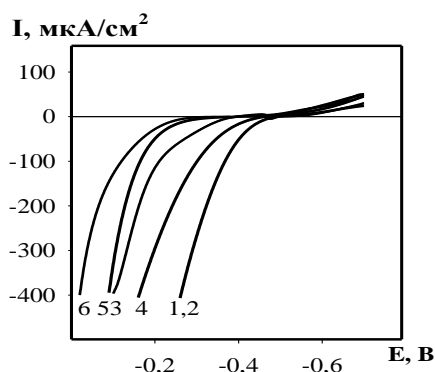


Рис. 1. Вольтамперні криві при корозії сталі Ст.3 у присутності поліелектролітів: 1 – фон; 2 – Zn^{2+} ; 3 – ПГ; 4 – Zn^{2+} -ПГ; 5 – ПГФ; 6 – Zn^{2+} -ПГФ (3% NaCl, T = 290 K, $c_{ПГ, ПГФ} = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $c_{Zn} = 3 \cdot 10^{-4}$ M)

На рис. 2 представлено залежність коефіцієнтів гальмування (m) розчинення сталі від концентрації олігомерів. У всіх випадках зі зростанням концентрації органічних речовин коефіцієнт m збільшувався, причому більш інтенсивно в системі Zn^{2+} -ПГФ, а найменш інтенсивно в комбінації Zn^{2+} -ПГ.

Таблиця 1

Поляризаційні характеристики сталюного електроду в нейтральному середовищі

Параметр	Фон	ПГ	ПГФ	Zn^{2+} -ПГ	Zn^{2+} -ПГФ
b_a , мВ	56,6	56,0	50,4	61,2	67,8
E_0 , В	0,53	0,51	0,44	0,49	0,41
I , мкА/см ²	12,8	5,9	5,1	10,1	1,9
m	-	2,2	2,5	1,3	6,7

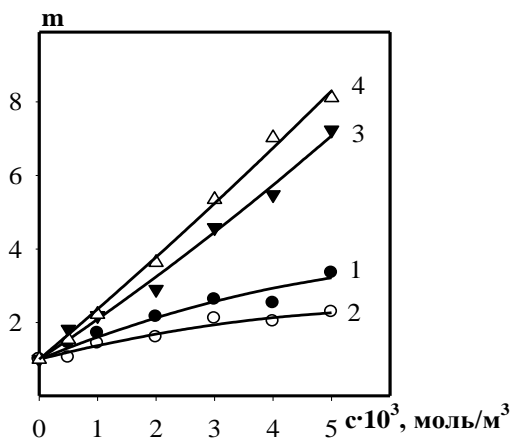


Рис. 2. Залежність коефіцієнту гальмування корозії сталі від концентрації ПГ (1); ПГФ (2); Zn^{2+} -ПГФ (3) (3% NaCl, T = 290 K)

Інгібуюча дія поліелектролітів пов'язана з їх адсорбцією на поверхні металу [1, 4, 6, 7]. Для оцінки адсорбційної здатності олігомерів кулоностатичним методом при стаціонарному потенціалі сталевому електроду отримано залежності ємності ПЕШ (C_d) від концентрації органічних речовин у розчині (рис. 4). Аналіз цих даних показав, що зі збільшенням концентрації поліелектролітів відбувається значне зменшення ємності ПЕШ електроду. Це свідчить про адсорбцію органічних речовин на поверхні сталевому електроду.

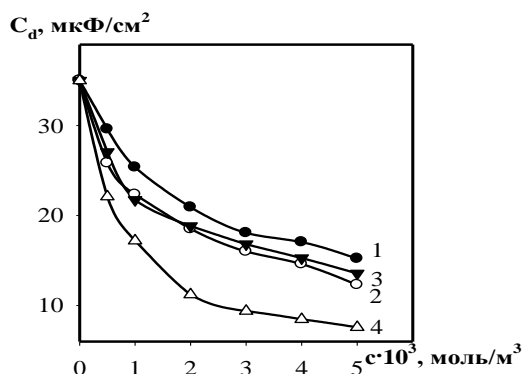


Рис. 3. Залежність ємності ПЕШ електроду від концентрації ПГ (1); Zn^{2+} -ПГ (2); ПГФ (3); Zn^{2+} -ПГФ (4) (3% NaCl, T = 290 K)

На підставі цих даних з використанням рівняння (2) розраховано ступінь заповнення поверхні електроду органічним адсорбатом і побудовано ізотерми адсорбції олігомерів на сталевому електроді, що були лінійними в координатах Ленгмюра (рис. 5).

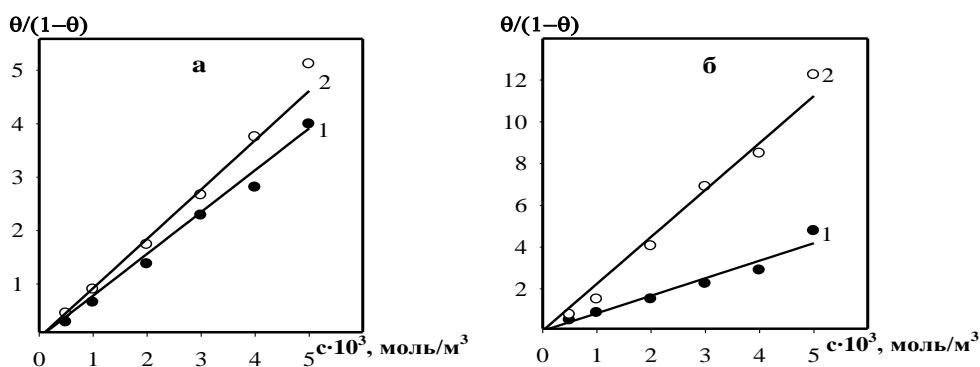


Рис. 4. Ізотерми адсорбції поліелектролітів (а) та їх цинкових комплексів (б) на сталевому електроді: 1 – ПГ; 2 – ПГФ (3% NaCl, T = 290 K)

Використовуючи отримані залежності, розраховано константи адсорбційної рівноваги та значення вільної енергії адсорбції (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри адсорбції на сталюму електроді				
Параметр	ПГ	ПГФ	Zn ²⁺ -ПГ	Zn ²⁺ -ПГФ
C' _d , мкФ/см ²	10,6	9,4	7,6	5,3
V·10 ⁻² , м ³ /моль	7,8	9,2	8,4	22,5
-ΔG, кДж/моль	42,4	42,8	42,6	45,0
-ΔG _{A/Me} , кДж/моль	57,9	60,9	56,7	58,3

Значення констант адсорбційної рівноваги олігомерів збільшувалися в ряду ПГ < Zn²⁺-ПГ < ПГФ < Zn²⁺-ПГФ.

Для з'ясування природи адсорбції олігомерів було розраховано енергію взаємодії адсорбату з металом і розчинником згідно з рівнянням (4):

$$\Delta \bar{G}_{A/Me}^0 = \Delta \bar{G}^0 - \Delta \bar{G}_{A/P}^0 + \Delta \bar{G}_{P/Me}^0, \quad (4)$$

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

Необхідні для розрахунку $\Delta \bar{G}_{A/Me}$, адсорбційні параметри олігомерів на межі розчин/повітря ($\Delta \bar{G}_{A/P}^0$) отримано із залежностей поверхневого натягу від концентрації поліелектролітів (рис. 6).

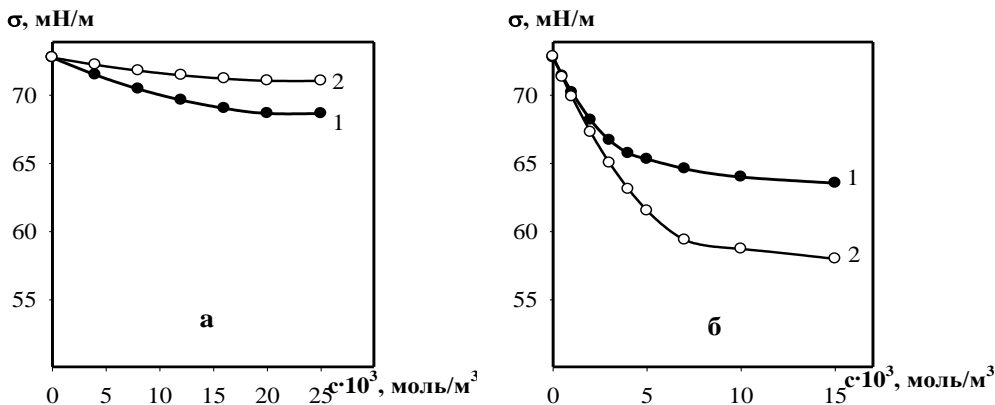


Рис. 5. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПГ (1); ПГФ (2); Zn²⁺-ПГ (3) Zn²⁺-ПГФ (4) (3% NaCl, T = 290 K)

Шляхом диференціювання σ -с залежностей отримано поверхневі надлишки та ізотерми адсорбції на межі розчин/повітря, які описувались рівнянням Ленгмюра (рис. 7). Розраховані адсорбційні характеристики (табл. 3) свідчать, що значення констант адсорбційної рівноваги полімерів збільшувалися в ряду ПГФ < ПГ < Zn²⁺-ПГ < Zn²⁺-ПГФ.

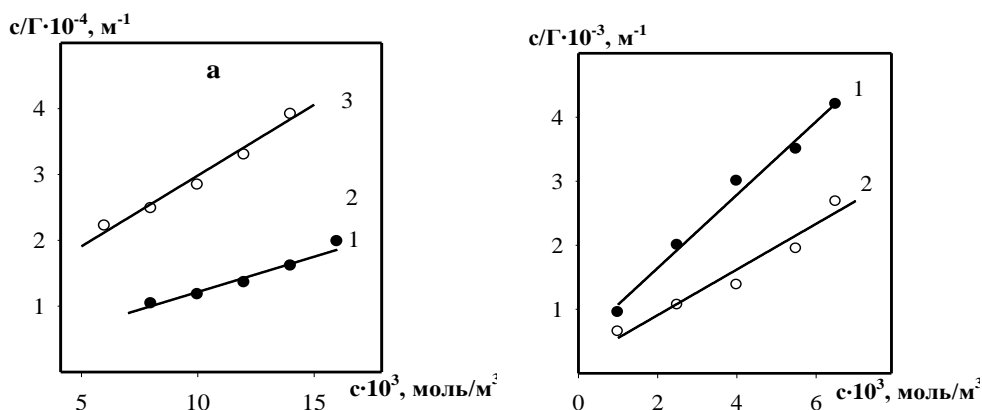


Рис. 6. Ізотерми адсорбції поліелектролітів (а) та їх цинкових комплексів (б) на межі розчин / повітря 1 – ПГ; 2 – ПГФ (3% NaCl, T = 290 K)

З урахуванням величини взаємодії розчинника з поверхнею сталі, яка складала $-57,8$ кДж/моль і $\Delta G_{A/P}^0$ (табл. 3), отримано значення енергії взаємодії адсорбату з поверхнею електроду (табл. 2).

Таблиця 3

Параметри адсорбції на межі розчин/повітря				
Параметр	ПГМГ	ПГФ	ПГМГ-Zn	ПГФ-Zn
$\Gamma_{\infty} \cdot 10^7$, моль/м ²	9,3	4,7	17,4	28,1
$B \cdot 10^{-2}$, м ³ /моль	7,5	2,6	12,4	18,3
$-\Delta G_{A/P}$, кДж/моль	42,3	39,8	43,5	44,5

З отриманих даних видно, що значення енергії взаємодії адсорбату з поверхнею електроду є практично рівними як для полімерів, так і їх цинкових комплексів (табл. 2). Основний вклад в зміну вільної енергії адсорбції вносила взаємодія полімерів з розчинником (табл. 3). Таким чином, утворення цинкових комплексів полімерів призводило до збільшення константи адсорбційної рівноваги, що можливо пов'язано зі збільшенням гідрофобності і виштовхуванням макромолекул розчинником на поверхню розділу фаз.

За розподілом у воднооктанольній суміші було встановлено, що коефіцієнт розподілу «вода/н-октанол» для Zn^{2+} -ПГ виявився в 1,4 разів більше, ніж для олігомеру. А у випадку Zn^{2+} -ПГФ коефіцієнт b_i зростав в 1,2 разів порівняно з ПГФ. Очевидно внаслідок збільшення гідрофобності відбувається виштовхування макромолекул розчинником на різні межі розділу фаз. Збільшення гідрофобності полімерів обумовлено утворенням складних координаційних сполук з іонами Zn^{2+} .

Висновки

Встановлено суттєве збільшення інгібуючої дії ПГФ в присутності в розчині іонів Zn^{2+} при розчиненні сталі в нейтральному середовищі.

Зростання гідрофільно-ліпофільного балансу цинкових комплексів з олігомерними лігандами підтверджено збільшенням їх коефіцієнту розподілу в системі вода/н-октанол.

Різниця в інгібуючій дії олігомерів та цинкових комплексів корелює з їх адсорбційною здатністю на сталевому електроді.

Зростання адсорбційної здатності комплексів пов'язано в основному зі зростанням гідрофобності макрочастинок і посиленням їх виштовхування розчинником на межу розділу фаз.

Роботу виконано в рамках держбюджетної роботи «Наноструктурні поліелектролітні комплекси – нові ефективні деемульгатори, інгібітори солевідкладення і корозії металів та стабілізатори емульсійного біопалива» № 0113U000016.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Образцов В. Б. Закономерности адсорбции и ингибирующего действия полиэлектролитов / Образцов В. Б., Балиоз А. В., Данилов Ф. И. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2002. - Т. 2, № 3. - С. 669-674.
2. Пат. 2000063755 Україна, МПК 7C23F11/173. Інгібітор кислотної корозії чорних металів / Образцов В. Б., Бурікіна В. С., Балиоз А. В., Минин В. А. (Україна); заявл. 27.06.2000; опубл. 15.05.01, Бюл. №4.
3. Ингибирование коррозии стали полиэлектролитами в нейтральной среде / Образцов В. Б., Рублева Е. Д., Старов Р. Г., Амируллоева Н. В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 97–100.
4. Адсорбция и ингибирующее действие полигуанидина на металлах / Образцов В. Б., Балиоз А. В., Минин В. А., Данилов Ф. И. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2001. - № 2. - С. 130-135.
5. Вплив полігексаметиленгуанідину на електрохімічну та корозійну поведінку заліза в сірчано-кислих електролітах / Ю. П. Вишневіська, Т. Ю. Нижник, Д. А. Ткаленко, І. М. Астрелін // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 8. – С. 121–125.
6. Вплив природи замісників на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів / В. Образцов, Н. Аміруллоева, О. Судақ, Ф. Данилов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – № 8. – С. 423-428.
7. Закономерности адсорбции карбоксилсодержащих полигуанидинов на латуни. / Головенко В. А., Кутянина В. С., Терещук М. Н., Образцов В. Б. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 93–97.
8. Образцов В. Закономірності утворення і фізико-хімічні властивості поліелектролітних комплексів як інгібіторів корозії / Образцов В., Аміруллоева Н. Балиоз А. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 6. - С. 35-40.
9. Полиэлектролитные комплексы - новый подход к разработке ингибиторов коррозии / Данилов Ф., Образцов В., Амируллоева Н., Данилов С., Балиоз А. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2008.- №7. - С. 501-506.
10. Данилов Ф. И. Адсорбция и ингибиторные свойства ассоциатов на основе водорастворимых полимеров / Данилов Ф. И., Образцов В. Б., Амируллоева Н. В. // Электрохимия. - 2010. - Т. 46, № 10. - С. 1-8.
11. Нижник Т. Ю. Комплексоутворення полігексаметиленгуанідину солянокислого з іонами кобальту / Т. Ю. Нижник, В. В. Нижник, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова // Вопросы химии и хим. технологи. – 2006. – № 5. – С. 142–148.
12. Синтез и свойства комплексов полигексаметиленгуанидина с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} / Добыш В. А., Коктыш Н. В., Тарасевич В. А. [и др.] // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 11. – С. 1772–1777.

13. Автоматизированная система для кулоностатических измерений / Образцов В. Б., Капитонов А. Г. Парфенов Ю. А, Данилов Ф. И. // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 10. – С.1378 – 1380.