

УДК 541.138

ВПЛИВ ІОНІВ ЦИНКУ НА ІНГІБІТОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

В. Б. ОБРАЗЦОВ, С. Д. РУБЛЬОВА, Н. В. АМІРУЛЛОЄВА

Державний вищий навчальний заклад

“Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ

Встановлено, що у нейтральному середовищі іони цинку утворюють комплекси з похідними полігексаметиленгуанідину, внаслідок чого посилюється адсорбція олігомерів на різних межах поділу фаз. Підвищення адсорбційної здатності комплексів пов'язано зі зростанням гідрофобності макрочастинок і посиленням їх витиснення розчинником на межу розділу фаз, що сприяє додатковому зниженню швидкості корозії металу порівняно з базовими олігомерами.

Ключові слова: корозія, адсорбція, полігексаметиленгуанідин, гідрофобність.

Перспективними компонентами промислових інгібіторів корозії є катіонні поліелектроліти, які не тільки здатні до інгібування процесів корозії металів і солевідкладення, але й володіють біоцидними властивостями [1–3]. Найпоширеніший серед них – полігексаметиленгуанідин [1, 2]. Ефективність його інгібувальної дії під час корозії сталі можна істотно підвищити, прищеплюючи різні функціональні групи, що специфічно взаємодіють з поверхнею металу [3], і формуючи асоціати поліелектролітів з низькомолекулярними органічними речовинами [4]. Крім того, фізико-хімічні властивості поліелектролітів можна змінити через утворення комплексів з іонами металів, в яких олігомери виступають як ліганди [5, 6]. Нижче досліджено вплив комплексоутворення іонів цинку з олігомерами на основі полігексаметиленгуанідину на їх адсорбційні та інгібіторні властивості.

Методика експерименту. Випробовували полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГ) і його модифікацію з прищепленими карбоксильними групами (ПГК), які синтезували на кафедрі хімії і технології еластомерів ДВНЗ УДХТУ. Цинкові комплекси полімерів формували в об'ємі розчину введенням солі $ZnSO_4$ марки ос.ч. Усі розчини готували на бідистильованій воді. Як фоновий електроліт використовували 3 mass.% NaCl.

Кінетику розчинення низьковуглецевої сталі досліджували вольтамперометричним і кулоностатичним методами. Вольтамперограми отримували за допомогою полярографа ПУ-1. Як робочий використовували електрод зі сталі Ст.3, запресований у тефлон. Допоміжним був електрод з нержавної сталі, електродом порівняння – насичений хлорсрібляний типу ЕВЛ-1М4. Перед кожним вимірюванням робочий електрод відшліфовували і знежирювали. Кулоностатичним методом [7] визначали поляризаційний опір електрохімічної реакції R_p , за яким розраховували коефіцієнт гальмування корозії сталі:

$$m = R_p^i / R_p^0, \quad (1)$$

де R_p^0 , R_p^i – поляризаційні опори електрохімічної реакції в фоновому електроліті і в розчині, який містить поліелектроліт.

Кулоностатичний метод дає можливість визначити також адсорбцію на межі метал–розчин. Адсорбційні параметри знаходили за ємністю (C_d) подвійного електричного шару (ПЕШ), використовуючи модель двох паралельних конденсаторів:

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

де θ – ступінь заповнення поверхні електрода; C_{di} , C'_d і C_d^0 – ємність ПЕШ, якщо $0 < \theta < 1$, $\theta = 1$ і $\theta = 0$.

Адсорбцію на межі розчин–повітря досліджували методом Вільгельмі, який реалізували за допомогою цифрових аналітичних ваг Vibra HT (компанія Shinko denshi, Японія) і платинової пластини завдовжки 59,7 mm. Поверхневий натяг (σ , Н/м) розраховували за формулою

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

де Δm – зменшення ваги платинової пластини, вимірюваної вагами Вільгельмі; l – довжина лінії змочування; g – прискорення вільного падіння.

Гідрофобність оцінювали за коефіцієнтом розподілу b_i у системі вода–н-октанол. Водною фазою були розчини поліелектролітів, які готували на бідистильованій воді, потім заливали н-октанолом марки чда у ділильній лійці і ретельно перемішували, щоб збільшити межу поділу фаз і посилити дифузію. Далі систему залишали на 1 h до розшарування фаз і визначали концентрацію речовин в октанолі і водній фазі. Концентрацію поліелектроліту встановлювали спектрофотометричним методом за допомогою фотоколориметра КФК–2 у присутності еозину.

Коефіцієнт розподілу полімерів у системі вода–н-октанол розраховували за формулою

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

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

ІЧ-спектри речовин отримали приладом Specord M40 в інтервалі 400... 4000 cm^{-1} . Залежності коефіцієнтів пропускання (T , %) від частоти хвилі (ν) отримали для полімерів та їх комплексів, які наносили між двох сольових стекол.

Результати та обговорення. Побудовано (рис. 1) поляризаційні криві, отримані під час розчинення сталі в присутності різних олігомерів. Аналіз результатів виявив, що ПГ (крива 3) і ПГК (крива 4) істотно збільшували поляризацію анодного процесу, відчутніше – для модифікованого полігуанідину. Після введення в розчин іонів цинку форма фонові вольтамперної кривої 2 практично не змінювалась. Для комплексу Zn^{2+} –ПГ поляризаційна крива 5 зміщувалася у бік негативніших потенціалів, а для Zn^{2+} –ПГК (крива 6) проявлялося суттєве збільшення поляризації анодного процесу. Обробкою вольтамперограм у півлогарифмічних координатах вдалося отримати значення коефіцієнтів Тафеля (b_a) і струмів корозії (I) (табл. 1). Коефіцієнти Тафеля під час розчинення сталі в присутності поліелектролітів змінювалися слабо, а стаціонарний потенціал E_0 істотно зміщувався у бік позитивніших значень, особливо для комплексу Zn^{2+} –ПГК. Це свідчить про те, що вибрані поліелектроліти є інгібіторами анодного типу. У всіх випадках олігомери зменшували струми корозії сталі, а максимальний ефект спостерігали для комплексу Zn^{2+} –ПГК.

Отримали залежності коефіцієнта гальмування розчинення сталі від вмісту олігомерів (рис. 2), які свідчать, що у всіх випадках зі зростанням концентрації

органічних речовин параметр m збільшувався, причому інтенсивніше для комплексу Zn^{2+} -ПГК, а найслабше – для Zn^{2+} -ПГ.

Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сталюого електроду у нейтральному середовищі

Параметр	Фон	ПГ	ПГК	Zn^{2+} -ПГ	Zn^{2+} -ПГК
b_a, mV	56,6	56,0	55,4	61,2	85,4
$-E_0, V$	0,53	0,51	0,48	0,49	0,35
$I, \mu A/cm^2$	12,8	5,9	5,5	10,1	2,6

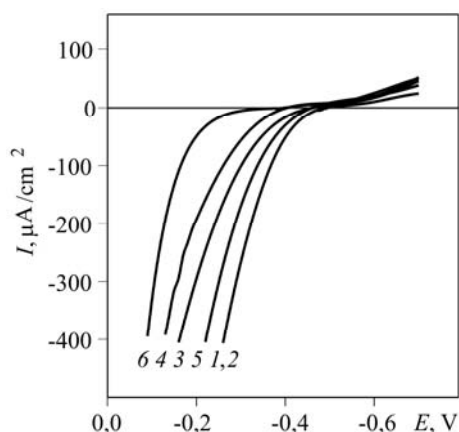


Рис. 1 Fig. 1.

Рис. 1. Вольтамперні криві корозії сталі у присутності поліелектролітів:
 1 – фоновий електроліт; 2 – Zn^{2+} ; 3 – ПГ; 4 – ПГК; 5 – Zn^{2+} -ПГ;
 6 – Zn^{2+} -ПГК ($t = 290 K, C_p = 3 \cdot 10^{-6} M, C_{Zn^{2+}} = 3 \cdot 10^{-4} M$).

Fig. 1. The current–voltage curves at steel corrosion in the presence of polyelectrolyte:
 1 – background electrolyte; 2 – Zn^{2+} ; 3 – PG; 4 – PGK; 5 – Zn^{2+} -PG;
 6 – Zn^{2+} -PGK ($t = 290 K, C_p = 3 \cdot 10^{-6} M, C_{Zn^{2+}} = 3 \cdot 10^{-4} M$).

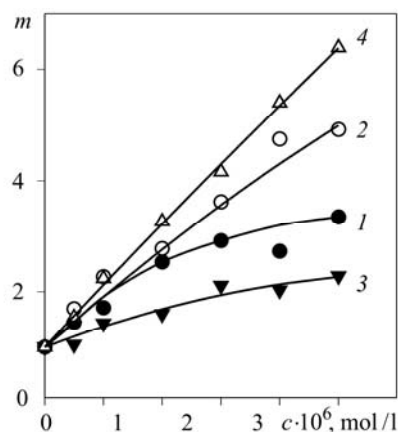


Рис. 2 Fig. 2.

Рис. 2. Залежність коефіцієнта гальмування корозії сталі від концентрації олігомерів:
 1 - ПГ; 2 - ПГК; 3 - Zn^{2+} -ПГ; 4 - Zn^{2+} -ПГК ($t = 290 K, C_p/C_{Zn^{2+}} = 1/100$).

Fig. 2. The dependence of inhibition coefficient vs. the concentration of the oligomers:
 1 – PG; 2 – PGK; 3 – Zn^{2+} -PG; 4 – Zn^{2+} -PGK ($t = 290 K, C_p/C_{Zn^{2+}} = 1/100$).

Різну поведінку полімерів у присутності іонів Zn^{2+} під час корозії сталі може обумовити зміна структури полімерів внаслідок комплексоутворення. Щоб виявити це, виконали ІЧ-спектроскопічне дослідження ПГ, ПГК за відсутності та в присутності іонів Zn^{2+} (рис. 3). В останньому випадку інтенсивність смуги валентних коливань гідратованих аміногруп ($1653 cm^{-1}$) знижується, що узгоджується з висновком про комплексоутворення [6]. Крім того, в спектрах системи Zn^{2+} -ПГ (рис. 3c) та Zn^{2+} -ПГК (рис. 3d) з'являється інтенсивна смуга поглинання $1115 cm^{-1}$, що характеризує деформаційні коливання зв'язків $Zn-OH$, і $671 cm^{-1}$, яку можна віднести до валентних коливань зв'язків $Zn-O$. Валентні коливання NH-груп зсуваються у бік довших хвиль. Це свідчить про появу амінних груп, що беруть участь в утворенні координаційних зв'язків з іонами Zn^{2+} і не задіяні у виникненні водневих зв'язків. Вважають [6], що ПГ, як і аміак, формує з іонами

цинку хелатний комплекс, у спектрі якого смуги поглинання зв'язку $-C-O$ також зміщуються з 1411 до 1384 cm^{-1} , що може свідчити про утворення зв'язку Zn^{2+} з ацетатною групою. Під час взаємодії іона Zn^{2+} з ПГК можливе формування внутрішньомолекулярного комплексу, подібного до гліцину.

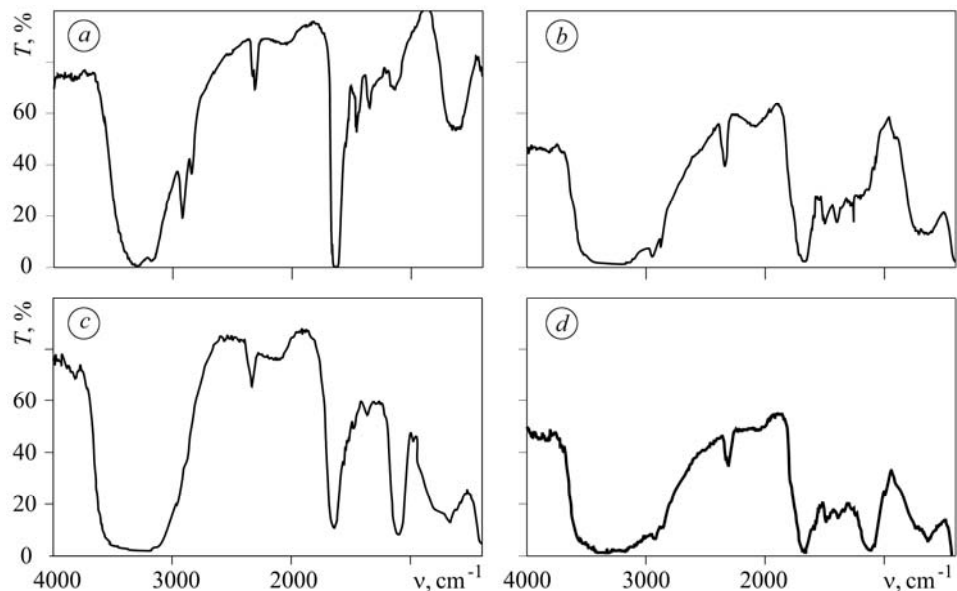


Рис. 3. ІЧ-спектри ПГ (а), ПГК (b) та їх цинкових комплексів Zn^{2+} -ПГ (c) і Zn^{2+} -ПГК (d).

Fig. 3. The IR-spectra of PG (a) PGK (b) and zinc complexes Zn^{2+} -PG (c) and Zn^{2+} -PGK (d).

Інгібувальна дія поліелектролітів пов'язана з їх адсорбцією на поверхні металу [1, 3, 4]. Для оцінки адсорбційної здатності олігомерів кулоностатичним методом за стаціонарного потенціалу сталевго електрода отримали залежності ємності ПЕШ C_d від концентрації органічних речовин у розчині (рис. 4). Виявили, що зі збільшенням концентрації поліелектролітів ємність ПЕШ електрода суттєво зменшується, що свідчить про адсорбцію органічних речовин на поверхні сталевго електрода.

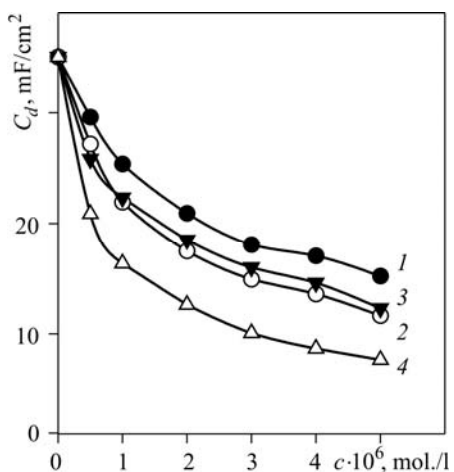


Рис. 4. Залежність ємності ПЕШ сталевго електрода від концентрації олігомерів (позн. див. рис. 2).

Fig. 4. The dependence of electric double layer capacity of steel electrode vs. concentration of the oligomers (see marks Fig. 2).

Використовуючи ці дані, а також рівняння (2), розрахували ступінь заповнення поверхні електрода органічним адсорбатом і побудували лінійні в координатах Ленгмюра ізотерми адсорбції олігомерів. Обчислили константи адсорбцій-

ної рівноваги B та значення вільної енергії адсорбції $\Delta\bar{G}^0$ (табл. 2). Значення констант адсорбційної рівноваги олігомерів збільшувалися в ряду $\text{ПГ} < \text{Zn}^{2+}\text{-ПГ} < \text{ПГК} < \text{Zn}^{2+}\text{-ПГК}$.

Таблиця 2. Параметри адсорбції на сталевому електроді

Параметр	ПГ	ПГК	$\text{Zn}^{2+}\text{-ПГ}$	$\text{Zn}^{2+}\text{-ПГК}$
$B \cdot 10^{-2}, \text{m}^3/\text{mol}$	7,8	8,7	8,4	19,9
$-\Delta\bar{G}^0, \text{kJ/mol}$	42,4	42,7	42,6	44,7
$-\Delta\bar{G}_{\text{A/Me}}^0, \text{kJ/mol}$	57,9	59,3	56,2	56,6

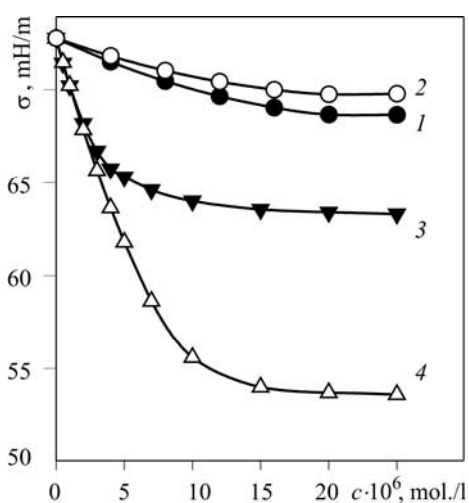


Рис. 5. Залежність поверхневого натягу від концентрації олігомерів (позн. див. рис. 2).

Fig. 5. The dependence of surface tension vs. concentration of the oligomers (see marks Fig. 2)

Щоб з'ясувати природу адсорбції олігомерів, розраховали енергію взаємодії адсорбату з металом і розчинником:

$$\Delta\bar{G}_{\text{A/Me}}^0 = \Delta\bar{G}^0 - \Delta\bar{G}_{\text{A/P}}^0 + \Delta\bar{G}_{\text{P/Me}}^0, \quad (5)$$

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

Необхідні для розрахунку значення $\Delta\bar{G}_{\text{A/Me}}^0$ адсорбційні параметри олігомерів на межі розчин–повітря отримали із залежностей поверхневого натягу від концентрації поліелектролітів (рис. 5). Диференціюванням залежності σ – c , одержали поверхневі надлишки та ізотерми адсорбції на межі розчин–повітря, які описували рівнянням Ленгмюра. Виявили (табл. 3), що значення констант адсорбційної рівноваги полімерів збільшуються в ряду $\text{ПГК} < \text{ПГ} < \text{Zn}^{2+}\text{-ПГ} < \text{Zn}^{2+}\text{-ПГК}$. З урахуванням енергії взаємодії розчинника з поверхнею сталі, яка становить $-57,8 \text{ kJ/mol}$, і енергії $\Delta\bar{G}_{\text{A/P}}^0$ (табл. 3), отримали значення енергії взаємодії адсорбату з поверхнею електрода (табл. 2).

Таблиця 3. Параметри адсорбції на межі розчин–повітря

Параметр	ПГ	ПГК	$\text{Zn}^{2+}\text{-ПГ}$	$\text{Zn}^{2+}\text{-ПГК}$
$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-7}, \text{mol/m}^2$	9,3	7,2	17,4	39,7
$B \cdot 10^{-2}, \text{m}^3/\text{mol}$	7,5	4,7	16,7	33,4
$-\Delta G_{\text{A/P}}, \text{kJ/mol}$	42,3	41,2	44,2	45,9

Отже, значення енергії взаємодії адсорбату з поверхнею електрода є практично таке ж, як для полімерів і їх цинкових комплексів (див. табл. 2), за винятком системи $\text{Zn}^{2+}\text{-ПГК}$, де ця взаємодія зменшується. Основний вклад у зміну вільної енергії адсорбції вносила взаємодія полімерів з розчинником (табл. 3). Таким чином, внаслідок утворення цинкових комплексів полімерів збільшувала-

ся константа адсорбційної рівноваги, що, можливо, пов'язано з ростом гідрофобності і виштовхуванням макромолекул розчинником на поверхню поділу фаз.

Встановили, що коефіцієнт розподілу для комплексу Zn^{2+} -ПГ у системі вода-н-октанол виявився в 1,4 рази більшим, ніж для олігомера, а для комплексу Zn^{2+} -ПГК зростав в 1,6 рази порівняно з ПГК. Очевидно, внаслідок збільшення гідрофільно-ліпофільного балансу посилюється адсорбція цинкових комплексів полімерів на різних межах поділу фаз. Зростання гідрофільно-ліпофільного балансу полімерів обумовлено формуванням складних координаційних сполук з іонами Zn^{2+} .

ВИСНОВКИ

З використанням ІЧ-спектроскопії виявлено утворення комплексів цинку з ПГ і ПГК, що призводить до зміни структури та гідрофільно-ліпофільного балансу полімерів. Зростання такого балансу цинкових комплексів з олігомерними лігандами супроводжується посиленням їх адсорбції на різних межах поділу фаз. Підвищена адсорбційна здатність комплексів на низьковуглецевій сталі сприяє додатковому зниженню швидкості корозії металу порівняно з базовими олігомерами.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что в нейтральных средах ионы цинка образуют комплексы с производными полигексаметиленгуанидина, что усиливает адсорбцию олигомеров на различных границах раздела фаз. Повышение адсорбционной способности комплексов связано с ростом гидрофобности макрочастиц и усилением их вытеснения растворителем на границу раздела фаз, что дополнительно снижает скорость коррозии металла по сравнению с базовыми олигомерами.

SUMMARY. Zinc ions form complexes with the polyhexamethyleneguanidine derivatives in neutral medium. This process is accompanied by increased adsorption of oligomers at different of the interfaces. Increase the adsorption ability of the complexes is associated with the hydrophobicity increase of macromolecules and increased their displacement solvent on the interfaces. Increased absorption ability complexes on the mild steel leads to additional reduction of the corrosion rate as compared with the base oligomers.

Роботу виконано за держбюджетною темою “Наноструктурні поліелектролітні комплекси – нові ефективні демульгатори, інгібітори солевідкладення і корозії металів та стабілізатори емульсійного біопалива” № 0113U000016.

1. *Адсорбция* и ингибирующее действие полигуанидина на металлах / В. Б. Образцов, А. В. Балиоз, В. А. Минин, Ф. И. Данилов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – Спец. вип. № 2. – С. 130–135.
2. *Вплив* полігексаметиленгуанидину на електрохімічну та корозійну поведінку заліза в сірчанокислих електролітах / Ю. П. Вишневська, Т. Ю. Нижник, Д. А. Ткаленко, І. М. Астрелін // Доп. НАН України. – 2008. – № 8. – С. 121–125.
3. *Вплив* природи замісників на адсорбційні та інгібіторні властивості катіонактивних поліелектролітів / В. Образцов, Н. Аміруллоєва, О. Судак, Ф. Данилов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 423–428.
4. *Полиэлектролитные* комплексы – новый подход к разработке ингибиторов коррозии / Ф. Данилов, В. Образцов, Н. Амируллоева и др. // Там же. – 2008. – Спец. вип. № 7. – С. 501–506.
5. *Комплексообразования* полігексаметиленгуанидину 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.
6. *Синтез* и свойства комплексов полигексаметиленгуанидина с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} / В. А. Добыш, Н. В. Коктыш, В. А. Тарасевич и др. // Журн. общей химии. – 2012. – 82, № 11. – С. 1772–1777.
7. *Автоматизированная* система для кулоностатических измерений / В. Б. Образцов, А. Г. Капитонов, Ю. А. Парфенов, Ф. И. Данилов // Электрохимия. – 1991. – 27, № 10. – С. 1378–1380.

Одержано 08.02.2013