

Юрій ВИСОЦКИЙ, Світлана СОХІНА, Ольга ШЕВЧЕНКО, Юрій СЕЛЮТІН

ПРОТИКОРОЗІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СТРУКТУРНО ЗАБАРВЛЕНИХ ПОЛІМЕРІВ З ІНГІБУВАЛЬНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

*Донбаська національна академія будівництва і архітектури,
вул. Державіна, 2, м. Макіївка, Донецька область, 86100, Україна. E-mail: 763uhan763@ukr.net*

Yuriy YSOTSKYY, Svitlana SOKHINA, Olga SHEVCHENKO, Yuriy SELYUTIN

**ANTICORROSIVE MATERIALS ON THE BASIS OF
STRUCTURAL-COLOURED POLYMERS CONTAINING GROUPINGS WHICH
INHIBIT CORROSION PROCESS**

*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture
2, Derzhavin Str., Makiivka, 86100, Ukraine. E-mail: 763uhan763@ukr.net*

ABSTRACT

The paper deals with the study of the protective and decorative properties of butylacrylate terpolymers, isomers of aminostyrenes, isomers of nitrostyrenes and vinyl pyridine modified by picryl chloride and picric acid, which can be used as polymer corrosion inhibitors.

Effect of heat on the colorant resistance are studied with the use of the spectrophotometric method based on changes of solubility of the colored polymer applied on the surface of metal sample in various solvents and its fraction, which passed into solution when heating to 100° C, 150° C, 200° C.

To assess this effect, the destructive processes of the colored polymers have been studied using a derivatograph of Paulik-Paulik-Erdey system with continuous heating in air over the temperature range from 20° C at the rate of temperature rise of 6 deg. per min.

Time profile of the colorant "washing out" resulting from thermal exposure indicates a thermal oxidative breakdown, which can be accompanied by a cross-linking in the system and forming the high-molecular weight compounds on the surface of samples with less pronounced solubility.

The cross-linking process depends on temperature, the higher temperature the earlier it is initiated; total breakdown with maximum endothermic effect occurs at 400° C - 425° C.

The revealed regularities allow predicting influence of nature of functional groups in compounds on their decorative and inhibitory properties and on this basis to regulate the inhibiting effect of film-formers of paint-and-lacquer materials.

KEY WORDS: *anticorrosive materials, chemical modification of polymers, decoration of building materials.*

При поліпшенні якості захисних і декоративних властивостей протикорозійних матеріалів безсумнівний інтерес викликають лакофарбові матеріали нового типу, плівкоутворювачі яких мають безпосередньо у структурі макромолекули з інгібувальними та хромоформними угрупованнями.

Сучасні технології протикорозійного захисту та обробки будівельних конструкцій усе частіше застосовують функціональні матеріали, які володіють спеціальними властивостями, а саме – полімерні інгібітори корозії, що містять активні функціональні групи.

Таке використання високомолекулярних сполук (ВМС), що містять ланки функціонально-активних співмономерів, дозволило у широких масштабах модифікувати ланцюги макромолекул сполуками різної хімічної природи, активність яких можна регулювати шляхом введення замісників із метою поліпшення декоративних і протикорозійних властивостей захисних покриттів.

При полімераналогічних перетвореннях ВМС хромофорні та інгібувальні угруповання входять до складу полімерного ланцюга, з'єднуючись із макромолекулою міцним ковалентним зв'язком. У таких «структурно пофарбованих» високомолекулярних сполуках колір і захисний ефект є властивістю самого полімеру, що виникають безпосередньо в процесі його синтезу.

Такі модифіковані полімерні матеріали, зокрема, на основі полібутилметакрилату, похідних полістиролу, можуть мати підвищену стійкість до старіння, вицвітання, вимивання молекул барвника і володіти підвищеними захисними властивостями в лакофарбових матеріалах.

Як було показано раніше [1], формування плівок із підвищеною адгезією до металу забезпечується наявністю у ланцюгах макромолекул полярних угруповань атомів. Модифікація співполімерів, що містять такі угруповання як $-NO_2$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ і піридиновий азот, пікрилхлоридом (ПХ), пікриновою кислотою (ПК) не тільки підсилює декоративний ефект покриттів за рахунок додаткового введення нітрогруп, але також сприяє виникненню піридинієвих іонів, що підсилюють інгібувальні властивості покриттів.

Варіюючи вихідним співвідношенням мономерів, можна в широких межах регулювати довжини блоків, що дозволяє цілеспрямовано модифікувати ланцюги функціональними групами, задавати необхідний функціональний набір полярних груп, що визначає протикорозійні [2, 3], декоративні та адгезивні властивості модифікованого продукту.

Метою цієї роботи є вивчення інгібувальних і декоративних властивостей хімічно модифікованих пікрилхлоридом (ПХ) і пікриновою кислотою (ПК) потрійних співполімерів бутилакрилату (БА), ізомерів аміно- і нітростиролів (АС, НС), N-п-діметиламіностиролу (п-ДМАС), вінілпіридину (ВП), вплив природи замісників на утворення «пофарбованих у структурі» полімерних інгібіторів корозії.

Захисні властивості покриттів на основі отриманих полімерів вивчали потенціостатичним методом за поляризованістю на катодних (b_k) і анодних (b_a) ділянках потенціостатичних кривих; декоративні властивості – спектрофотометричним методом на спектрофотометрі СФ-4 (табл. 1).

Дані щодо складу співполімерів і порівняльна характеристика декоративних і захисних властивостей полімерних покриттів по сталі Ст3 наведено в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1. Склад модифікованих співполімерів та модифікуючий агент
Table 1. Composition of modified copolymers, and modifying agent

Склад вихідної суміші сомономерів, %				Модифікуючий агент	Оптична густина
БА - 86	4-НС - 7	4-ВП - 7	1	-	0,019
			2	ПК	0,201
			3	ПХ	0,222
БА - 86	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

Таблиця 2. Порівняльна характеристика захисних властивостей полімерних покриттів по сталі Ст3 на основі трикомпонентних співполімерів

Table 2. Comparative analysis of protective properties of polymeric coatings applied on 3 steel on the basis of three-component copolymers

№ п/п	Модифікуючий агент	b_a^*	b_k^*	Оптична густина
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^* і b_a^* – поляризованості відповідно на катодних і анодних ділянках електрохімічної корозії.

Аналіз потенціостатичних [4] кривих (табл. 2) показує, що співполімери, немодифіковані ПХ і ПК, інгібують в основному катодний процес ($b_k = 0,603...0,650$) і слабо гальмують анодний ($b_a = 0,244...0,281$). Введення додаткових нітрогруп до складу співполімерів за рахунок модифікації ПХ і ПК разюче збільшує поляризованість ($b_a = 0,604...0,667$; $b_k = 0,700...0,853$), що вирівнює їх інгібувальний ефект у катодних і анодних реакціях і одночасно додає покриттю забарвлення (розчини 0,1 г в 25 ml ДМФА у кюветі $l = 10$ mm при $\lambda \approx 413$ nm має оптичну гуστину $\approx 0,2...0,3$ (табл. 1). Модифікація співполімерів пікрилхлоридом, пікриновою кислотою підсилює декоративний ефект покриттів за рахунок введення у макромолекулу додаткової кількості нітрогруп.

Гальмування анодної реакції розчинення заліза суттєво зростає за участі в адсорбції сильно електроноакцепторної NO_2 -групи (табл. 2). Локалізація електронної густини на атомах кисню NO_2 -групи повинна сприяти електростатичній адсорбції молекул нітродистролу на позитивно заряджених анодних ділянках металу. Крім цього, утворення піридинієвих іонів підсилює інгібувальні властивості покриттів (табл. 2).

Багато процесів у практиці будівельної технології пов'язані з термічними впливами на захисні плівки. Про вплив термічної дії на стійкість кольору судили за зміною розчинності в різних розчинниках пофарбованого полімеру, нанесеного на поверхню металевого зразка і його частці, що перейшла у розчин після термічної обробки при 100, 150, 200°C. У якості розчинника використовували ацетон, толуол, диметилформамід, петролейний ефір. Для оцінки впливу температури використовували спектрофотометричний метод.

Ефект термічного впливу спостерігали в часі через кожні 15 min протягом 2-х годин при витримці зразків у повітряному термостаті за зазначених температур. Тимчасова залежність «вимиваємості» фарбування після термічного впливу має характерну пікову форму. Вихід першого піка на кривих за часом залежить від температури. Так, для температури 200, 150 і 100°C вихід піка знаходиться на 15, 45 і 75 мі відповідно. Другий пік спостерігається тільки

при температурі 200°C. Характер кривих, отриманих в інших розчинниках для цих зразків і зразків, пофарбованих іншими кольоровими полімерами, мало відрізняється, що свідчить про структурні зміни, які відбуваються в процесі термічного впливу в плівках пофарбованих полімерів. Вочевидь, термоокиснювальна деструкція може супроводжуватися структуруванням у системі і утворенням високомолекулярних сполук на поверхні зразків з менш вираженою розчинністю. Процес структурування, як показує вихід піків за часом, залежить від температури і починається тим раніше, чим вища температура. Вихід другого піка, який відповідає температурі 200°C, починається на 55 min та має перегин на сотій хвилині, що імовірно, відповідає вторинній деструкції і черговому структуруванню е системі.

Як показали дослідження деструктивних процесів самих «пофарбованих полімерів», здійснені на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї з безперервним нагріванням в атмосфері повітря в інтервалі температур від 20°C за швидкості зростання температури 6 grad/min. повна деструкція з максимальним ендотермічним ефектом настає при 400...425°C.

Зняття спектрофотометричних кривих на спектрофотометрі СФ-4 зразків «пофарбованих полімерів», непрогрітих і прогрітих при 150°C упродовж 6 h, показало, що після термічного впливу характер кривих в основному зберігається, максимуми поглинання (400...415 і 520...525 μm) не зрушуються по довжині хвиль, хоча має місце незначне зменшення екстинкції. Це свідчить, вочевидь, про те, що розвиток процесів структурування за термічного впливу значною мірою не торкається молекулярних вузлів початку забарвлення, а пов'язаний, в першу чергу, з розривом і перегрупуванням зв'язків у макромолекулярних ланцюгах.

Таким чином, для збільшення стійкості до мокрих обробок фарбувань на поверхні матеріалу, що захищається, виконаних структурно-пофарбованими високомолекулярними сполуками з їхніх розчинів, слід піддавати термічному впливу в інтервалі температур 100...150°C протягом 1...2 h.

Таку суттєву відмінність у поведінці структурно-пофарбованих зразків стосовно термічного впливу та інсоляції можна, імовірно, пояснити тим, що сам носій (ланцюги макромолекул) може виявитися стабілізуючим агентом, що розподіляє надлишкову енергію, яка доставляється молекулі барвника поглинанням світла і тепла. Для такої дезактивації необхідно, очевидно, щоб взаємодія початку забарвлення з носієм була тіснішою, ніж це має місце у зразків пофарбованих у масі, де діють тільки звичайні сили молекулярного зчеплення.

ВИСНОВКИ

1. Виявлені закономірності дозволяють прогнозувати вплив природи функціональних груп у високомолекулярних сполуках на їхні декоративні та інгібувальні властивості та на цій основі цілеспрямовано регулювати властивості плівкоутворювачів у лакофарбових матеріалах.

2. Модифіковані полімери дають можливість отримати нові покриття із підвищеними захисними властивостями, які можуть знайти застосування в тих специфічних умовах, де необхідні декорування і протикорозійна тривкість покриття.

ЛІТЕРАТУРА

1. Высоцкий Ю.Б., Доня А.П., Балабанов С.Ю. Строение и ингибирующее действие производных стирола в пленках по стали Ст. 3 // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 591–597.
2. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3 / Е.В. Горохов, Ю.Б. Высоцкий, А.П. Доня, С.И. Сохина, Л.Ф. Пересунько // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 191–195.
3. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3. 2. Покрытия на основе кубовых остатков производства СЖК / Е.В. Горохов, Ю.Б. Высоцкий, А.П. Доня, В.П. Королев, С.И. Сохина // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 63–66.
4. Потенциостатические исследования защитных свойств новых противокоррозионных материалов на основе тяжелой фракции бензола / Е.В. Горохов, Ю.Б. Высоцкий, В.П. Королев, С.И. Сохина, О.Н. Шевченко, Ю.В. Селютин // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. Композиційні матеріали для будівництва. – 2003. – № 1 (38). – С. 13–16.