

Таблица 3

Кинематическая вязкость 2-метилнафталина вблизи температуры плавления и в переохлажденном состоянии

T, K	ν сСт	δ_v , %	$\delta_v/СКО_v$
306.25	1.878	1.73	6.65
306.50	1.870	1.72	6.62
306.54	1.864	1.46	5.62
306.77	1.856	1.41	5.42
307.20	1.843	1.42	5.44
307.53	1.832	1.36	5.23
307.84	1.822	1.32	5.08
307.94	1.816	1.15	4.42
308.12	1.810	1.11	4.28
308.69	1.792	1.04	4.01
308.95	1.783	0.96	3.70
309.58	1.766	1.03	3.95
310.52	1.736	0.83	3.19
310.53	1.738	0.96	3.70
311.15	1.720	0.92	3.52

Температурная зависимость кинематической вязкости при повышенных температурах согласуется с данными работы [2].

В табл. 3 приведены значения кинематической вязкости жидкого 2-метилнафталина вблизи температуры плавления. Анализ экспериментальных данных показывает, что величина отклонения $\delta_v/СКО_v$ достигает вблизи температуры кристаллизации значения 6.5 ± 0.6 . Обработка МНК $\delta_v/СКО_v = f(T)$ показывает что зависимость линейная, причем

$$\delta_v/СКО_v = -0.636T + 200.8 \quad СКО = 10\% \quad (4)$$

Из зависимости (4) можно определить температуру начала предкристаллизационных изменений вязкости при $\delta_v/СКО_v = 1$, $T = 314 \pm 0.2$ К.

Предкристаллизационные изменения в свойствах расплавов вблизи температуры плавления обнаруживаются для веществ различной природы (металлы, солевые расплавы и др.) и объясняются существованием в расплаве таких межмолекулярных взаимодей-

ствий, которые приводят к образованию локальных микронеоднородностей – кластеров. Особенностью кластеров является их нестабильность, которая связана с отрывом или присоединением молекул к кластеру и слабостью взаимодействия между ними. С понижением температуры суммарное количество кластеров в объеме расплава увеличивается и достигает максимума при температуре кристаллизации [3].

Объемная доля кластеров при температуре плавления $\phi_{пл}$ может быть получена совместным решением зависимости (4) и уравнения Эйнштейна для коллоидных частиц, взвешенных в текучей среде [3]:

$$0.01 \delta_v = 2.5\phi + 7\phi^2 \quad (5)$$

где ϕ – объемная доля кластеров.

Для 2-метилнафталина $\phi_{пл} = 0.0053 \pm 0.0005$.

Величина $\phi_{пл}$ может характеризовать расплав только для данных условий течения жидкостей. Влияние давления сдвига или градиента скорости движения жидкости на объемную долю кластеров в расплаве 2-метилнафталина требует дополнительного исследования.

Выводы

1. На температурной зависимости кинематической вязкости 2-метилнафталина при температуре на 6.4 К выше температуры плавления и в переохлажденном состоянии наблюдается отклонение экспериментальных значений вязкости, достигающее при температуре кристаллизации 17%.
2. Объемная доля кластеров при температуре плавления $\phi_{пл} = 0.0053$.

Список литературы

- [1] Шнайман Л.О. Производство витаминов. М. Инд. пром-сть, 1973. 438 с.
- [2] Byers C.H., Williams D.F // J Chem. Eng. Data. 1987 V 32. N 3. P 344-348.
- [3] Уббелодэ А.Р. Расплавленное состояние вещества. М. Металлургия, 1982. 376 с.

Внешний секретарь Высшей школы при ВНПУ имени Т.Г. Шевченка

ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИНГИБИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

© В.Г. Старчак, И.Н. Курмакова, Л.И. Бойко, О.И. Сизая, В.Н. Челябинева

Черниговский технологический институт

Поступило в Редакцию 22 апреля 1997 г., после исправления в октябре 1997 г

Исследовано влияние ингибирующих добавок полиметиленимидазолиновых солей на защитные свойства эпоксидных покрытий, модифицированных некоторыми отходами производства. Эффективность ингибированных покрытий характеризовали частными вкладками в суммарный защитный эффект блокировочного активационного и энергетического коэффициентов.

Коэффициенты ингибирования стали Ст.20 в 1 м. НСІ, T 293 К

ЛКП	Результирующий коэффициент защиты γ	Частные эффекты ингибирования			
		кинетические		блокировочный γ_3	энергетический γ_4
		γ_1	γ_2		
I	2.2/2.1*	1.2/1.2	1.4/1.2	1.3/1.2	1.0/1.2
II	81.3/2192	3.0/4.9	1.8/2.4	9.4/18.6	1.6/10.0
III	91.4/2172	2.7/4.7	4.7/4.7	7.2/16.4	1.0/6.0
IV	17441/45180	15.1/9.6	1.4/9.3	56.9/34.9	14.5/14.5
V	84357/358218	20.9/13.7	3.5/11.7	124.0/240.3	9.3/9.3
III	91.4/2172	2.7/4.7	4.7/4.7	7.2/16.4	1.0/6.0
IV	17441/45180	15.1/9.6	1.4/9.3	56.9/34.9	14.5/14.5
V	84357/358218	20.9/13.7	3.5/11.7	124.0/240.3	9.3/9.3

* В числителе – при b_a 0.07 b_k 0.10 В; в знаменателе – при b_a 0.20, b_k 0.25 В.

Известно, что введение ингибирующих добавок в состав лакокрасочных материалов повышает эффективность их в противокоррозионной защите [1-5]. Однако выбор ингибиторов – сложная многогранная проблема, требующая углубленного изучения, в особенности в аспекте выяснения механизма их действия в составе лакокрасочных покрытий (ЛКП) [6-8].

Целью данной работы было изучение механизма действия ингибиторов (бромидов пирроло[1,2-а]имидазолия, имидазо[1,2-а]пиридиния и азепиния с одинаковыми (+R)-заместителями в бензольном кольце) в составе ЛКП на основе эпоксидной смолы (ЭД-20).

Исследовали следующие серии ЛКП

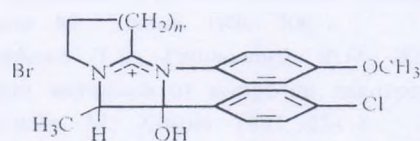
I – ЛКП, модифицированные камешноугольной смолой (КУС) – отходом Запорожского коксохимического завода (в соотношении ЭД-20:КУС=1/1).

II – ЛКП, модифицированные смесью кубового отхода (К) производства капролактама (Черниговское ПО «Химволокно») и масла ПОД (МП) – отхода Ровенского ПО «Азот» в соотношении 1/1, количество модификатора в ЛКП 0.5 мас.%.
 III – серия II с добавкой 0.5 мас.% бромид пирроло[1,2-а]имидазолия, содержащего пятичленный цикл.
 IV – серия II с добавкой 0.5 мас.% бромид имидазо[1,2-а]пиридиния, содержащего шестичленный цикл.
 V – серия II с добавкой 0.5 мас.% бромид имидазо[1,2-а]азепиния, содержащего семичленный цикл.

Во всех композициях в качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (5 мас.%).

Экспериментальная часть

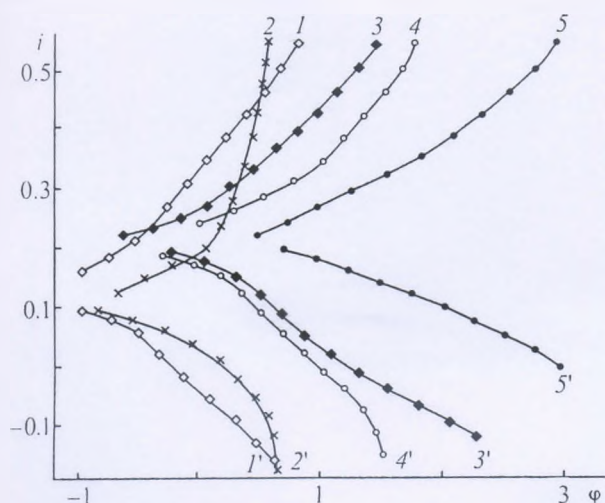
Состав и строение полиметиленимидазолиновых солей общей формулы



где n 1, 2, 3 доказаны на основе спектров ПМР (СФ Bruker WP-200 f 200 МГц), данные элементного анализа соответствовали расчетным. Защитные свойства ЛКП характеризовали по комплексной системе и стандартным методикам [9-14] коэффициентами торможения электрохимической γ_c , катодной γ_k и анодной γ_a реакций коррозии, химической коррозии γ_x и вкладами частных эффектов ингибирования в результирующий коэффициент $\gamma = \gamma_c \gamma_x$, γ_1 и γ_2 – кинетические (активационные), γ_3 – блокировочный (экранирующий) и γ_4 – энергетический (двойнослойный) [14, 15, 16] (гравиметрия, ϕ , i -кривые потенциостат П-5827М). Стандартная ошибка при числе измерений $n \geq 5$ ± 2.75 с вероятностью 0.95 не превышает 5-10% [14].

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице и на рисунке.

Поляризационные кривые (см рисунок) имеют два наклона (b_a – 0.07 и 0.20 b_k 0.10 и 0.20–0.25 В), что указывает на изменение механизма электрохимических реакций. При смещении потенциала от ϕ_c на ± 100 мВ защитное покрытие I без добавок ингибитора действует по блокировочно-активационному механизму в то же время частные вклады в суммарный коэффициент γ одинаковы при $\Delta\phi > 100$ мВ ЛКП I повышает только в 2 раза стойкость стали в 1 м НСІ. Уже добавка отходов К и МП (ЛКП II) в этих условиях резко (на три десятичных порядка) увеличивает эффективность защиты по результирующему коэффициенту (тогда как при $\Delta\phi < 100$ мВ защитный эффект возрастает в 40 раз). Ингибирующая добавка на основе бромид пирроло[1,2-а]имидазолия не всегда приводила к увеличению γ оно



Поляризационные катодные (1-5) и анодные (1'-5') кривые стали.

Ст. 20 с ингибированными покрытиями в 1 м НСl
 i — плотность тока ($A \cdot m^{-2}$), ϕ — потенциал (В).
 ЛКП I I — V, 2, 2' — IV, 3, 3' — III, 4, 4' — II, 5, 5' — без ЛКП

отмечено лишь для суммарного γ при $\Delta\phi_c < 100$ мВ и по γ_2 степень защиты повышается в 1.1–2.6 раза). Добавка бромид а имидазо[1,2-а] пиридиния и особенно бромид а имидазо[1,2-а]зепиния значительно увеличивает защитные свойства ЛКП IV и V γ возрастает соответственно в 20.6–214.5 и 163.4–1037.6 раза. Характерно, что вклад блокировочного эффекта преобладает над всеми другими и возрастает в 12.9–13.2 (бромид имидазо[1,2-а]зепиния) и в 1.9–6 раз (бромид имидазо[1,2-а]пиридиния) по сравнению с ЛКП II. Максимальное повышение эффективности защитного действия ЛКП по γ_1, γ_2 в 1 м НСl обеспечивает бромид имидазо[1,2-а]зепиния, что еще раз подтверждает необходимость учета не только байеровского (углового), питчеровского (горячего), но и F и I-напряжений [15–16]. Сочетание ЛКП с катодной защитой обеспечивает повышение защитного эффекта максимально с бромидом имидазо[1,2-а]зепиния (ЛКП V) в $1.2 \cdot 10^3$ –140 и 1.5 раза соответственно по сравнению с образцами без ЛКП, с добавкой бромид а пирроло[1,2-а]имидазолия (ЛКП III) и бромид а имидазо[1,2-а]пиридиния (ЛКП IV).

Выводы

1. Ингибирующие добавки бромидов имидазо[1,2-а]-пиридиния и азепиния (0.5 мас.%) резко (до 1000 раз) повышают защитные свойства эпоксидных защитных покрытий, модифицированных отходами производства капролактама

2. Ингибиторы действуют в составе покрытий на основе эпоксидных олигомеров модифицированных

каменноугольной смолой (I II), преимущественно по блокировочному механизму

3. Эффективность защиты стали Ст.20 в 1 м НСl ингибированными покрытиями с оптимальной дозировкой (бромид имидазо[1,2-а]зепиния) составляет по результирующему коэффициенту γ 8.4×10^4 – $3.6 \cdot 10^5$, что весьма перспективно для повышения коррозионной стойкости стали в агрессивных средах.

Список литературы

- [1] Розенфельд П.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М. Химия. 1980. 200 с.
- [2] Розенфельд П.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М. Химия. 1987. 224 с.
- [3] Черная В.И., Михальков С.Я., Лукашенко И.Г. Использование отходов химических предприятий в производстве лакокрасочных покрытий. Чернигов: ВСНТО. 1986. 67 с.
- [4] Яковлев А.Д. Химическая технология лакокрасочных покрытий. Л. Химия. 1981. 350 с.
- [5] Лившиц М.Л., Пишилковский Б.И. Лакокрасочные материалы. М. Химия, 1982. 300 с.
- [6] Старчак В.Г., Медведева Л.И. // Защита металлов от коррозии органическими покрытиями. Казань. МВ и ССО ОСФСР КХТИ 1989. 61 с.
- [7] Старчак В.Г., Бабаев Ю.И., Михальков С.Я., Медведева Л.И. // Коррозия металлов под напряжением и методы защиты. Львов: ФМИ АН УССР 1989. 363 с.
- [8] Тураев Б.Т., Курбанов Ф.К. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 2. С. 342–345.
- [9] Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника. 1981. 183 с.
- [10] Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Я.М.Колотыркина. М. Металлургия. 1986. 80 с.
- [11] Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. Чернигов: Всесоюз. Совет науч.-техн. об-в. 1983. 69 с.
- [12] Старчак В.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 509–512.
- [13] Старчак В.Г., Кузина Н.А., Багин В.К. и др. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 9. С. 1524–1527.
- [14] Гордон А., Форд Р. // Справочник химика. М. Мир. 1976. 541 с.
- [15] Граник В.Г. // Успехи химии. 1982. Т. 21. № 2. С. 207–238.
- [16] Пожарский А.Ф. // ХГС 1989. № 1. С. 3–23.