



Получения ингибированных защитных покрытий с уменьшением энергозатрат

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

Чернівецький технологічний інститут

Представлены результаты исследования технологических, экологических и кинетических аспектов использования производных бензимидазола как ингибиторов коррозии и одновременно ускорителей отверждения защитных покрытий на основе эпоксидных олигомеров. Они обеспечивают удешевление защитных композиций и значительное снижение энергетических затрат на стадии формирования пространственно-структурированных полимеров за счет уменьшения времени (в 3–4 раза) и температуры (на 20–60 °C) отверждения.

Ключевые слова: 2-алкилбензимидазола, ингибитор, каталитическая активность отверждения, эпоксидные олигомеры.

Представлено результати дослідження технологічних, екологічних та кінетичних аспектів використання похідних бензimidазолу як інгібіторів корозії та водночас прискорювачів процесу твердіння захисних покриттів на основі епоксидних олигомерів. Вони забезпечують здешевлення захисних покриттів на основі епоксидних олигомерів. Вони забезпечують удешевлення захисних композицій та значне зниження енергетичних витрат на стадії формування просторово-структурованих полімерів завдяки зменшенню часу (в 2–3 рази) та температури (на 20–60 °C) твердіння.

Ключові слова: 2-алкілбензimidазола, інгібітор, каталітична активність твердіння, епоксидні олигомери.

Производные имидазола (N-замещенные бензимидазола и др.) проявляют высокую каталитическую активность в процессе отверждения эпоксидных олигомеров (ЭО) [1–3]. Кроме того, азолы – перспективные ингибиторы (Ин) коррозии [4–7]. Исследование путей повышения эффективности защиты стали ингибированными покрытиями и интенсификации их отверждения весьма актуально.

Целью настоящей работы было комплексное исследование ряда 2-алкилбензимидазолов (2-БИ) как ингибиторов коррозии стали под напряжением в агрессивных средах и под напряжением в агрессивных средах и под напряжением в агрессивных средах и под напряжением в агрессивных средах как катализаторов отверждения композиций на основе ЭО, а также оценка защитных свойств покрытий в условиях коррозионного растрескивания (КР), малоциклового усталости стали (МЦУ).

2-БИ являются эффективными ингибиторами кислотной, сероводородной коррозии стали [4–7]. Важно оценить частные эффекты ингибирования: кинетические γ_1 и γ_2 , блокировочный γ_3 и энергетический γ_4 , а также установить механизм передачи электронных эффектов путем резонансного или индуктивного взаимодействия и определить активные реакционные центры (РЦ) в молекулах 2-БИ, ответственные за каталитические эффекты отверждения ЭО.

Строение и состав 2-БИ (рис.1 табл.1) доказаны на основе ИК-спектров, тонкослойной хроматографии. Данные элементного анализа соответствовали расчетным. Изучены кинетические параметры электродных процессов коррозии стали 45 в растворе HCl концентрацией 1 моль/л с добавками 1–3 ммоль/л 2-БИ при помощи потенциостата П-5827М и коррозиметра Р-5035 по стандартным методикам [8–10].

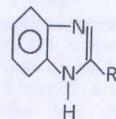


Рис.1. Строение 2-алкилбензимидазолов.

Таблица 1. Характеристики 2-БИ

Ингибитор	Обозначение	R	M, г/моль	T _{пл.} °C
Бензимидазол	БИ	H	118.139	170
2-Метил БИ	МБИ	CH ₃	132.166	175–177
2-Этил БИ	ЭБИ	C ₂ H ₅	146.193	175–177
2-Пропил БИ	ПБИ	C ₃ H ₇	160.220	154–155
2-Бутил БИ	ББИ	C ₄ H ₉	174.247	152–154
2-Амил БИ	АБИ	C ₅ H ₁₁	188.274	160–161
2-Гептил БИ	ГБИ	C ₇ H ₁₅	216.329	140–141

Таблица 2. Кинетические параметры сопряженных процессов коррозии стали 45 в растворе HCl концентрацией 1 моль/л с добавкой 1 ммоль/л Ин

Ин	Плотность тока, А/см ²			Потенциал, В			Табелевы константы		Δφ ₁ , В	R _п ·10 ³ , Ом·см ²
	i _с	i _а ·10 ⁻³	i _к ·10 ⁻⁷	-φ _с	-φ _к	-φ _а	α _с	α _а		
БИ	1.3	12.0	190.0	0.25	0.355	0.185	0.71	0.61		14.8
МБИ	0.63	10.0	37.0	0.235	0.36	0.150	0.72	0.66	0.058	30.5
ЭБИ	0.50	9.10	27.0	0.23	0.365	0.140	0.725	0.67	0.077	38.5
ПБИ	0.32	4.60	14.0	0.23	0.40	0.120	0.76	0.69	0.077	60.7
ББИ	0.25	3.50	7.2	0.23	0.415	0.105	0.775	0.71	0.077	77.0
АБИ	0.20	2.90	3.7	0.225	0.425	0.09	0.785	0.73	0.096	96.2
АБИ	0.13	2.10	0.9	0.225	0.44	0.08	0.80	0.75	0.096	148.0
ГБИ	0.032	0.82	0.5	0.225	0.49	0.055	0.85	0.79	0.096	600.9

Поляризационные кривые (20 мВ/мин) сняты от стационарного потенциала в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством на торцевом электроде (S = 0.4 см²), впрессованном во фторопластовый кожух. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на стандартный водородный электрод. Вспомогательный электрод – Pt. Температура измерений – 20–60 °С.

Стойкость к КР определяли по отношению времени до растрескивания образцов стали (57.0 × 12.5 × 2.5 мм) с защитой τ' и без нее τ при степени деформации ε, равной 0; 0.4; 0.8 %; ε = t/2 R_{ср}, где t – толщина образца, мм; R_{ср} – радиус средней дуги прогиба [11]. Рабочей была средняя часть образца, l = 20 мм, остальная поверхность изолировалась парафином. Степень защиты от малоциклового коррозионной усталости (МЦКУ) К определяли в коррозионной среде – 3 % NaCl, а от малоциклового водородной усталости (МЦВУ) K_н – в наводороживающей среде (3 % NaCl, с катод-

ной поляризацией i_к = 0.05 А/см²) на машине ИП-2 отнудевым изгибом при частоте нагружения 50 циклов в минуту, % [12]:

$$K = [(N_c - N_s) / (N_b - N_s)] \cdot 100;$$

$$K_n = [(N_n - N_n) / N_n] \cdot 100,$$

где N_b, N_с, N_n – число циклов до разрушения соответственно на воздухе, в 3 % NaCl и NaCl, i_к.

Адсорбцию Ин изучали на модельном электроде по электрокапиллярным кривым (ЭКК) γ, φ, а также по спаду тока во времени в цепи потенциостатируемого электрода при введении Ин (i-, τ-кривые) с привлечением уравнений С.М. Решетникова для определения изотерм адсорбции (ψ₁-механизма или блокировочного, с учетом фактора неоднородности поверхности) [7–10]. Кроме этого, проведен расчет π-электронных зарядов [7, 13, 14] на атомах молекул Ин по методу МО ЛКАО в приближении Хьюккеля.

Процесс отверждения ЭО (Э-23 и др.) дицианамидом в присутствии ацетилацетонатов

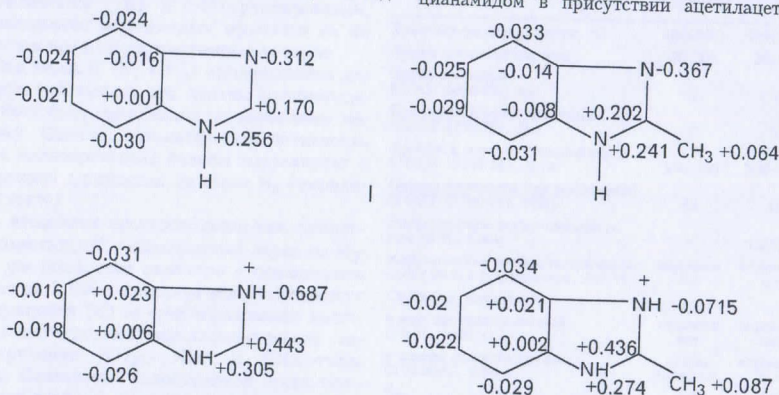


Рис.2. Показатели π-электронной плотности в молекулах I и II 2-БИ, на N₁-атомах(q_{1n}¹) и N₃-атомах(q_{3n}³).

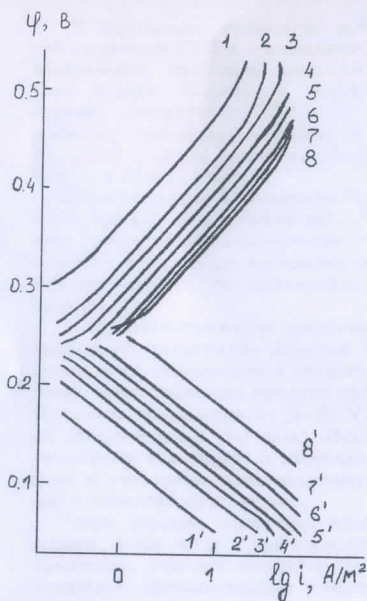
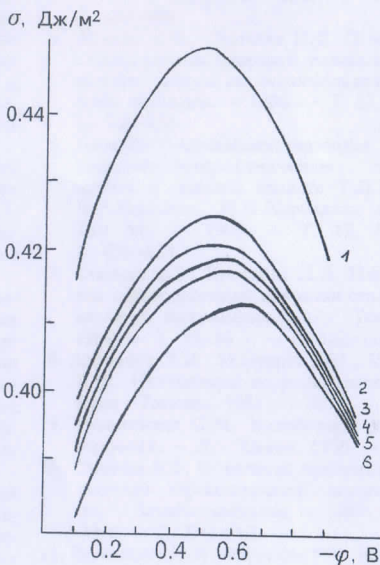


Рис. 3. Поляризационные катодные (1-8) и анодные (1'-8') кривые стали 45 в растворе HCl концентрацией 1 моль/л ($C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л) с добавками 2-БИ: 1, 1' - ГБИ; 2, 2' - АБИ; 3, 3' - ББИ; 4, 4' - ПБИ; 5, 5' - ЭБИ; 6, 6' - МБИ; 7, 7' - БИ; 8, 8' - без Ин.

Рис. 4. Электрокапиллярные кривые в растворе HCl концентрацией 1 моль/л с добавками 2-БИ: 1 - без Ин; 2 - БИ; 3 - МБИ; 4 - ЭБИ; 5 - ПБИ; 6 - ГБИ.



переходных металлов и добавок 2-БИ изучен методами ДТА, ИК-спектроскопии (скорость поглощения в области 917 см^{-1} эпокси-группы) и по выходу золь-, гель-фракции [1-3, 15-17].

Качество защитного покрытия характеризовали при растяжении по физико-механическим свойствам (прочность на удар, при растяжении, изгиб покрытия, адгезия, удельное объемное сопротивление) и по эффективности противокоррозионной защиты от МЦКУ МЦВУ и КР при повышенной влажности, в воде и в 3% NaCl [1-3, 11, 12, 15-17].

Маловероятные данные отбрасывали с учетом Q-критерия. Стандартная ошибка при числе измерений $n = 6$, критерий Стьюдента $t = 2.75$ при доверительной вероятности 0.95, равна $\pm 5-10\%$ [18]. Результаты экспериментов и их обсуждение приведены в таблицах и на рисунках.

В ингибированной HCl концентрацией 1 моль/л потенциал коррозии больше на 15-25 мВ, что свидетельствует о преимущественном торможении анодной реакции вблизи фс. Производные 2-БИ - ингибиторы катод-анодного типа, но $\gamma_n > \gamma_k$. Торможение хи-

мической коррозии превалирует над электрохимическим ($\gamma_x > \gamma_c$). Частные коэффициенты ингибирования указывают, что для всех Ин наиболее значительную роль играет блокировочный эффект, достигающий максимального значения у ГБИ.

Анализ π -электронной плотности [4-7, 13, 14, 19] в молекулах (I) и протонированных формах 2-БИ (II) (рис. 2), на N_1 -атомах (q_1^n) и N_3 -атомах (q_3^n) (табл. 3) и их ингибирующей активности (табл. 2, 4, рис. 3) показал, что с ростом π -электронных зарядов на атомах N_1, N_3 и бензольном кольце увеличивается эффективность ингибирования.

Таблица 3

Показатель	БИ	МБИ	ЭБИ	ПБИ	ББИ	АБИ	ГБИ
q_1^n	0.2581	0.2470	0.1923	0.1842	0.2054	0.2264	0.2349
$-q_3^n$	0.3120	0.4162	0.7120	0.5730	0.5378	0.4066	0.4533

Индуктивный эффект имеет значение для первых 2-БИ (БИ, МБИ, ЭБИ). С ростом длины углеводородного радикала он затухает (практически на расстоянии двух атомов угле-

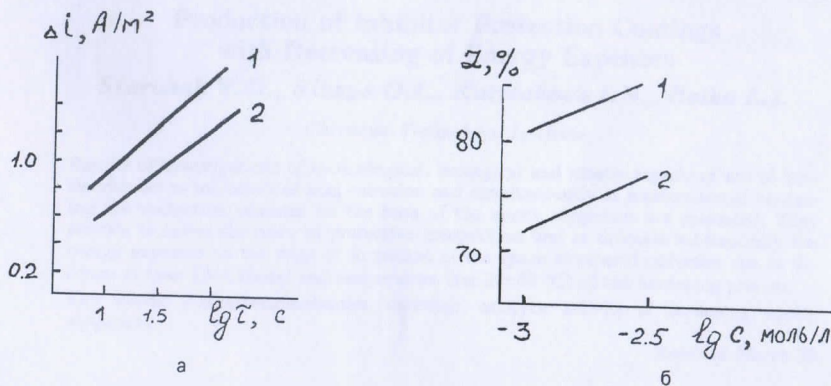


Рис.5. Электрокапиллярные кривые в растворе HCl концентрацией 1 моль / л с добавкой-кривые) при $\Delta i = f(lg \tau)$ (а) и $Z = f(lg c)$ (б): 1 – ПБИ; 2 – АБИ.

рода [20]. Очевидно, для ПБИ, ББИ, АБИ и ГБИ преобладает электронный перенос по резонансному механизму.

По характеру ЭКК можно заключить (рис.4), что производные 2-БИ ингибируют коррозию стали как поверхностно-активные анионы по блокировочному механизму за счет образования σ -связей по N_3 -атому и, возможно, π -связывания (дативный механизм) по N_1 -атому. Определенный вклад вносит π -связывание по бензольному кольцу (π -дативное и π -донорно-акцепторное).

Характер изменения электронной плотности на РЦ молекул 2-БИ свидетельствует о наличии полярного резонанса между π -электронными системами и неполярного резонанса между активными (+R)- и (-R)-группировками, и о наложении резонансных эффектов на их индукционное и пространственное влияние.

Оба атома N (N_1 и N_3) имидазольного ядра могут действовать как центры полимеризации. Рост цепи происходит по анионному механизму. Однако, каталитическая активность (как и ингибирующая) больше коррелирует с электронной плотностью на атоме N_3 (пиридиновом азоте).

С введением электронодонорных алкильных заместителей π -электронный заряд на N_3 -атоме увеличивается симбатно с повышением основности 2-БИ и каталитической активности в отверждении ЭО за счет образования хелатных, внешнеядерных металлокомплексов, активизирующих NH_2 -, NH - и CN -группы ДЦДА. Повышение малоцикловой выносливости стали (табл. 4, 5) подтверждает пластифицирующее действие 2-БИ в составе металлополимерных защитных пленок на поверхности металла.

Таблица 4. Коэффициенты ингибирования

Ии	γ_c	γ_x	γ	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$K_{кр}$	K	K_n
БИ	2.1	3.2	6.7	1.6	1.1	2.6	1.5	1.5	86.1	55.3
МБИ	2.6	4.5	11.8	1.7	1.2	3.2	1.8	2.0	88.2	57.5
ЭБИ	4.1	6.3	25.8	2.1	1.7	4.0	1.8	2.1	91.3	58.4
ПБИ	5.2	10.0	52.0	2.5	2.1	5.5	1.8	2.3	93.1	60.6
ББИ	6.5	15.8	102.7	3.1	2.5	6.3	2.1	2.5	95.4	62.7
АБИ	10.0	28.7	286.0	3.6	3.0	12.6	2.1	2.9	98.5	68.3
ГБИ	40.0	79.9	324.4	5.7	5.5	49.3	2.1	3.5	99.8	71.2

Таблица 5. Свойства разработанных и промышленных красок

Показатель	Промышленная краска П-ЭП-534	Разработанная краска
Температура отверждения, °C	180(200)	180(160)
Время отверждения, мин	60(30)	20(15)
Изгиб покрытия (ГОСТ 6806-73), мм	15	1 ± 2
Прочность пленки при ударе (ГОСТ 4765-73), Дж	5	5
Адгезия к металлу (отслаивание) (ГОСТ 15140-78), Н/м	500-600	500-800
Предел прочности при растяжении (ГОСТ 18299-72), МПа	54	64
Электрическое сопротивление ρ_v при 20 °C, Ом·м	-	1.2·10 ¹⁵
Коррозионная стойкость при влажности 98 ± 2 % (гидроатм., 240 ч)	коррозии нет	коррозии нет
Стойкость покрытия*:		
в воде дистиллированной (60 °C, 1000 ч)	коррозии нет	коррозии нет
в камере солевого тумана (3 % NaCl, 1000 ч)	следы коррозии	коррозии нет
$K_{кр}$, %	2.0	8.0
K, %	65.0	99.9
K_n , %	36.4	72.1

* Наблюдается сильное посветление покрытия.

В проявлении максимума каталитической активности ГБИ в отверждении ЭО и ингибировании кислотной коррозии важную роль играют стерические эффекты: блокировка поверхности 2-БИ с $R = C_7H_{15}$ достигает наивысшего значения ($\gamma_3 = 49,3$), т.е. почти в 20 раз превращает это показатель у БЕ и в 10 раз у ЭБИ.

Превалирующий блокировочный механизм 2-БИ согласуется с данными рис.5 (выполняются уравнения С.М.Решетникова $Z = a + b \lg C$ и $\Delta i = a_1 i_0 + b_1 \ln t$ для равномерно-неоднородной поверхности), что соответствует изотерме Темкина [9].

Отсутствие токсичных органических растворителей, совмещение функций 2-БИ как ускорителей отверждения и ингибиторов коррозии, интенсификация процесса отверждения (снижение температуры на 20–60 °С и времени отверждения в 2–3 раза) обуславливает экологический выигрыш и экономический эффект за счет удешевления защитных композиций и снижения энергозатрат.

Таким образом, максимум ингибиторной защиты, в том числе и при коррозии под напряжением, отвечает ингибитор 2-гептилбензимидазол. Интенсификация отверждения — основного этапа в технологии получения эпоксидных композиций — достигается применением тройных отверждающих систем с добавками производных бензимидазолов, что обеспечивает снижение энергозатрат. Ингибирующие функции 2-БИ сохраняются и после их использования в качестве ускорителей отверждения эпоксидных олигомеров: малоцикловая выносливость стали с защитными покрытиями возрастает на 72–99 %, что обуславливает определенный экологический выигрыш.

Список литературы

- Лифшиц И.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы. — М. Химия, 1982. — 360 с.
- Яковлев А.Д. Порошковые краски. — Л. Химия, 1987 — 216 с.
- Об эффективности использования арилбензимидазола в защитных порошковых эпоксидных композициях / В.Г.Старчак, О.И.Сизая, Л.Д.Косухина и др. // Защита металлов. — 1996. — Т 32, № 1. — С. 61–65.
- Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами // Итоги науки и техники: Коррозия и защита от коррозии. — М. ВИНТИ, 1989. — Т 15. — С. 132–185.
- Эжилик В.В., Сергеева Н.В. О механизме ингибирования коррозии железа в соляной кислоте подпадами бензимидазолия // Защита металлов. — 1986. — Т 22, № 9. — С. 528–534.
- Влияние 2-алкилбензимидазолов на коррозионно-электрохимическое поведение железа в соляной кислоте / Г.Л.Маковой, В.Р.Королева, И.Н.Курмакова и др. / Там же. — 1983. — Т 19, № 4. — С. 620–623.
- Старчак В.Г., Косухина Л.Д. Ингибирование сероводородной коррозии стали производными бензимидазола // Там же. — 1989. — Т 25, № 1. — С. 143–146.
- Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — Киев Тэхника, 1981. — 183 с.
- Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. — Л. Химия, 1986. 144 с.
- Старчак В.Г. О частных эффектах ингибирования сероводородной коррозии стали // Защита металлов. — 1992. — Т 28, № 3. — С. 509–512.
- Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей. — Киев Наук. думка, 1977 — 265 с.
- Малоцикловая усталость стали в рабочих средах / Г.В.Карпенко, К.Б.Кацов, И.В.Кокотайло и др. — Киев Наук. думка, 1977 — 111 с.
- Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. — М. Мир, 1965. — 436 с.
- Маличенко Б.Ф. Молекулярные диаграммы органических соединений. — Киев Наук. думка, 1982. — 228 с.
- Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. — М. Химия, 1987 — 224 с.
- Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. — М. Высш. шк., 1980. — 216 с.
- Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И. Анализ конденсационных полимеров. — М. Химия, 1984. — 296 с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М. Мир, 1976. — 541 с.
- Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. — М. Высш. шк., 1978. — 559 с.
- Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. — М. Мир, 1980. — 340 с.