

# Über einen Zusammenhang zwischen Korrosionsschutzwirkung und Kompressibilität hochpolymerer Verbindungen

Von G. Karagounis und G. Thümen

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Vor einiger Zeit haben wir in dieser Zeitschrift (1) zusammenfassend über eine Untersuchungsreihe berichtet, welche die schützende Wirkung von hochpolymeren Verbindungen, gespreitet auf Eisenoberflächen, gegenüber einem Säureangriff zum Gegenstand hatten. Die experimentelle Untersuchung wurde in der Weise durchgeführt, daß Eisenpulver, dessen spezifische Oberfläche  $F_s$  nach der Impfmethode (2) ermittelt worden war mit hochpolymeren Substanzen mittels Spreitung in dosierter Weise belegt wurde. Es wurden Präparate mit Bedekungsdichten von untermonomolekularen bis bi- und trimolekularen Schichtungen hergestellt. Proben dieser Präparate wurden dem Angriff einer 15% HCl-Lösung ausgesetzt und die in einer bestimmten Zeitspanne  $t$  (30 min) aufgelöste Eisenmenge bestimmt. Der Säureangriff wird zahlenmäßig als die je min aus  $1 \text{ cm}^2$  der Fe-Oberfläche herausgelöste Eisenmenge  $Fe_g$  angegeben, d. h.:

$$q_b = \frac{Fe_g}{F_s t}$$

Dieser Wert wird mit dem unter gleichen Bedingungen erfolgenden Säureangriff  $q_0$  des unbelegten Eisenpulvers verglichen und der relativen Differenz  $S = \frac{q_0 - q_b}{q_0}$  die Bezeichnung „Schutzwirkung“ des Monofilmes gegeben. Es konnte festgestellt werden, daß je dichter die Vernetzung des gespreiteten Polymeren ist, um so größeren Schutz gewährt seine monomolekulare Schicht der als Unterlage dienenden Eisenoberfläche gegenüber dem Säureangriff. Dieser Befund ist die Fortsetzung und Weiterentwicklung der Beobachtung, daß bei kohärenten Monoschichten von kristalloiden Inhibitoren auf Eisenoberflächen die Größe der leeren molekularen Zwischenräume der deckenden Monoschicht den Durchtritt der Wasserstoffionen maßgeblich bestimmen (3). Damit wären die molekularen Zwischenräume bei einer kohärenten Belegung ein umgekehrtes Maß für die Güte der Schutzschicht.

Um diese Befunde durch weitere Versuche zu stützen und auszubauen, haben wir in der vorliegenden Arbeit zu ermitteln versucht, inwieweit die molekularen Zwischenräume bzw. die Vernetzung eines Hochpolymeren mit seiner Kompressibilität, wenn es als Monofilm auf einer Wasseroberfläche gespreitet ist, im Zusammenhang steht. Es ist nämlich zu erwarten, daß die Kompressibilität der Monoschicht eines auf Wasseroberflächen gespreiteten Hochpolymeren um so kleiner ist, je kleiner die molekularen Zwischenräume bzw. im Falle der Vernetzung, je enger seine Maschen sind. Da andererseits gezeigt worden ist (4), daß die Schutzwirkung einer auf der Eisenoberfläche gespreiteten Monoschicht der Hochpolymeren um so größer ist, je kleiner die erwähnten Zwischenräume bzw. die Maschenweiten der vernetzten Hochpolymeren sind, so sollte man erwarten, daß ein Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Schutzwirkung

festzustellen wäre. Die vorliegenden Versuche zeigen, daß ein solcher Zusammenhang in der Tat existiert. Im Folgenden soll zuerst die Methode zur Bestimmung der Kompressibilität von Monoschichten beschrieben werden.

## Messung der Kompressibilität von Monoschichten mit Hilfe der Langmuirwaage

Die von uns benutzte Langmuirwaage\* besteht aus einem rechteckigen Metalltrog A (Abb. 1) (Dimensionen:  $65 \cdot 13,5 \cdot 2,0 \text{ cm}$ ), der bis zum schwach paraffinierten Metallrand mit Wasser aufgefüllt wird. Die Wasseroberfläche wird durch ein dünnes Glimmerplättchen C ( $12 \cdot 0,6 \cdot 0,006$ ) in die Flächen I und II getrennt. Das auf der Wasseroberfläche schwimmende Glimmerplättchen C ist durch dünne Kokosfäden an einem Al-Metallbügel K und am Torsionsdraht G aufgehängt. Seine zwei Enden sind mit den Innenwänden des Metalltrogs durch zwei dünne

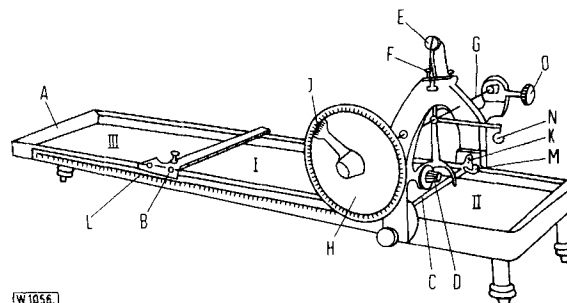


Abb. 1. Hydrophile Waage nach Langmuir, zur Messung des Oberflächenseitendruckes und der Kompressibilität von Monoschichten auf Wasseroberflächen

Streifen M aus Platinfolien verkitet, so daß die Flächen I und II in oberflächendichter Weise voneinander getrennt sind. Damit erreicht man zugleich, daß das Glimmerplättchen innerhalb gewisser Grenzen frei beweglich ist. Der Metallbügel K endet nach oben zu einem feinen Zeiger F, der vor einem Spiegel E, mit einer Fadenmarke in seiner Mitte, steht. Der Metallbügel ist andererseits mit einem gespannten Torsionsdraht G fest verbunden. Seine Spannung kann durch die Schraube O reguliert werden, die zugleich Nullpunkt-korrekturen des Noniusläufers J am Teilkreis H ermöglicht. Die Fläche I ist nach der linken Seite zu durch eine schwach paraffinierte Metallbarriere B begrenzt, welche längs der Skale L gleitend verschoben werden kann. Auf diese Weise ist man in der Lage, die Größe der Wasseroberfläche im Raum I in meßbarer Weise zu variieren. Wird

\* Sie ist ein von der Firma Cenco-Chicago in den Handel gebrachtes Modell.

nun auf der Oberfläche der Fläche I eine Substanz gespreitet, so erfährt das Glimmerplättchen durch den Oberflächenseitendruck  $\pi$ , welcher zugleich die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch die gespreitete Substanz mißt (5), eine Kraft in Richtung der Fläche II, die auf dem Zeiger F übertragen wird. Seine Stellung verschiebt sich gegenüber der Spiegelmarke. Die durch den Oberflächenseitendruck  $\pi$ , im folgenden einfach Filmdruck genannt, hervorgerufene Auslenkung des Zeigers kann durch Betätigung der Schraube D, die den Torsionsdraht verdreht, rückgängig gemacht werden. Diese Bewegung der Schraube D ist andererseits mit einer Bewegung des Läufers J längs des Teilkreises H gekoppelt, so daß die Verdrehung des Torsionsdrahtes und damit die Größe der Zeigerauslenkung am Teilkreis, mit einer Genauigkeit von  $0,1^\circ$  (Nonius), abgelesen werden kann. Der Zusammenhang zwischen der Kraft, welche das Glimmerplättchen von links nach rechts erfährt, und den abgelesenen Graden, wird empirisch ermittelt, indem man bekannte Reitergewichte an den Haken N aufsetzt, die hervorgerufenen Zeigerauslenkungen durch Betätigung der Schraube D kompensiert, und die jeweiligen Stellungen des Läufers am Teilkreis abliest.

Bei der Ausführung der Messung wird die bewegliche Metallbarriere B, nach der Spreitung der Substanz, im Raum I, von links nach rechts verschoben, wodurch die dem Oberflächenfilm zur Verfügung stehende Fläche in meßbarer Weise verkleinert wird. Die auf der Rückseite der Barriere entstehende Oberfläche (Raum III) ist frei von Substanz. Zu jeder neuen Stellung der Barriere B wird durch Betätigung der Schraube D die hervorgerufene Zeigerauslenkung kompensiert und die Stellung des Läufers am Teilkreis abgelesen. Die Kompression des Oberflächenfilms wird bis zu Werten von etwa 25 dyn/cm für den  $\pi$ -Druck fortgesetzt. Oberhalb dieses Kompressionsdruckes findet, bei den von uns verwandten Hochpolymeren, ein Zusammenbruch des Oberflächenfilmes statt. Durch Wiederholung dieser Prozedur gelangt man zu der sog.  $\pi$ -F-Kurve, d. i. zu der Abhängigkeit des Oberflächenseitendruckes  $\pi$  von der ihm zur Verfügung stehenden Fläche F. Empfindlichkeit und Genauigkeit der Anordnung gestatten den Filmdruck mit einer maximalen Abweichung von  $0,12$  dyn/cm vom Mittelwert zu bestimmen.

Die Kompressibilität K des Monofilmes,  $K = \frac{\Delta F}{F \Delta \text{dyn}}$  wird durch Ermittlung der Neigung der  $\pi$ -F-Kurve  $\frac{\Delta F}{\Delta \text{dyn}}$  bestimmt und zwar an Stellen hohen Filmdruckes (bei etwa 20 bis 25 dyn/cm) wo die Kurve fast gradlinig verläuft. Daß in diesem Druckbereich ein zusammenhängender Oberflächenfilm sich bildet, kann durch den Kampfertanz demonstriert werden. Bekanntlich (6) führen kleine Kampferpartikel, wenn sie auf eine reine, fettfreie Wasseroberfläche gebracht werden, lebhaft, unregelmäßige Bewegungen aus, die sich wie ein Mückenschwarm ausnehmen und im Aussehen stark an die Brownsche Molekularbewegung erinnern. Die Bewegung hört momentan auf, sobald die Wasseroberfläche, durch Berührung mit einer Spur eines sich spreitenden Oles, mit einem monomolekularen Film bedeckt wird. Das graduelle Erlöschen der Kampferbewegung, während der Bildung eines kohärenten Monofilmes, kann kontinuierlich verfolgt werden, indem die Barriere B bei gleichzeitigem Beobachten der Kampferbewegung und Ablesen

des Filmdruckes  $\pi$  verschoben wird. Der Moment des Erlöschens dieser Bewegung kann, je nach der Natur der gespreiteten Substanz, sehr plötzlich erfolgen, so z. B. im Falle der Stearinsäure innerhalb einer Verschiebung der Barriere um weniger als 1 mm. Diese Grenze kann als demjenigen Kompressionsdruck entsprechend angesehen

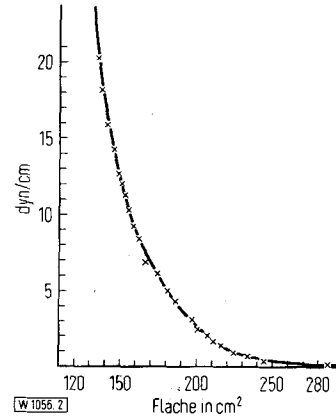


Abb. 2.  $\pi$ -F-Kurve des Polycondensates aus Hexaäthylbenzol und Glyoxal

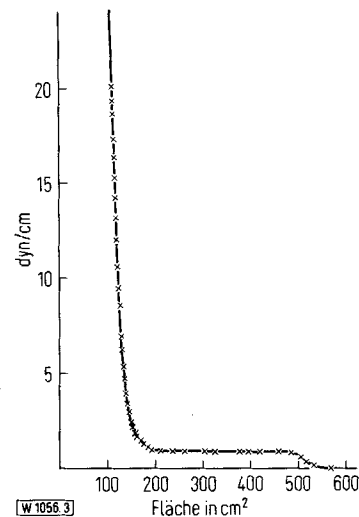


Abb. 3.  $\pi$ -F-Kurve des Reaktionsproduktes aus Melamin und  $S_2Cl_2$

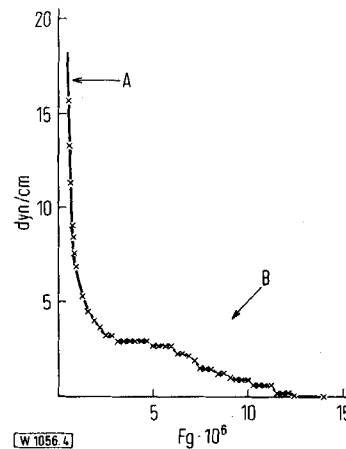


Abb. 4.  $\pi$ -F-Kurve des Polycondensates aus Polyvinylalkohol und Glyoxal

werden, bei welcher alle Wassermoleküle durch den Monofilm aus der Oberfläche in das Wasserinnere verdrängt werden. Versuche mit Substanzen von bekannter  $\pi$ -F-Kurve haben gezeigt, daß der Kampferanz oberhalb des sog. *Pockelschen* Punktes, d. i. bei der Bildung der kohärenten Monoschicht, aufhört.

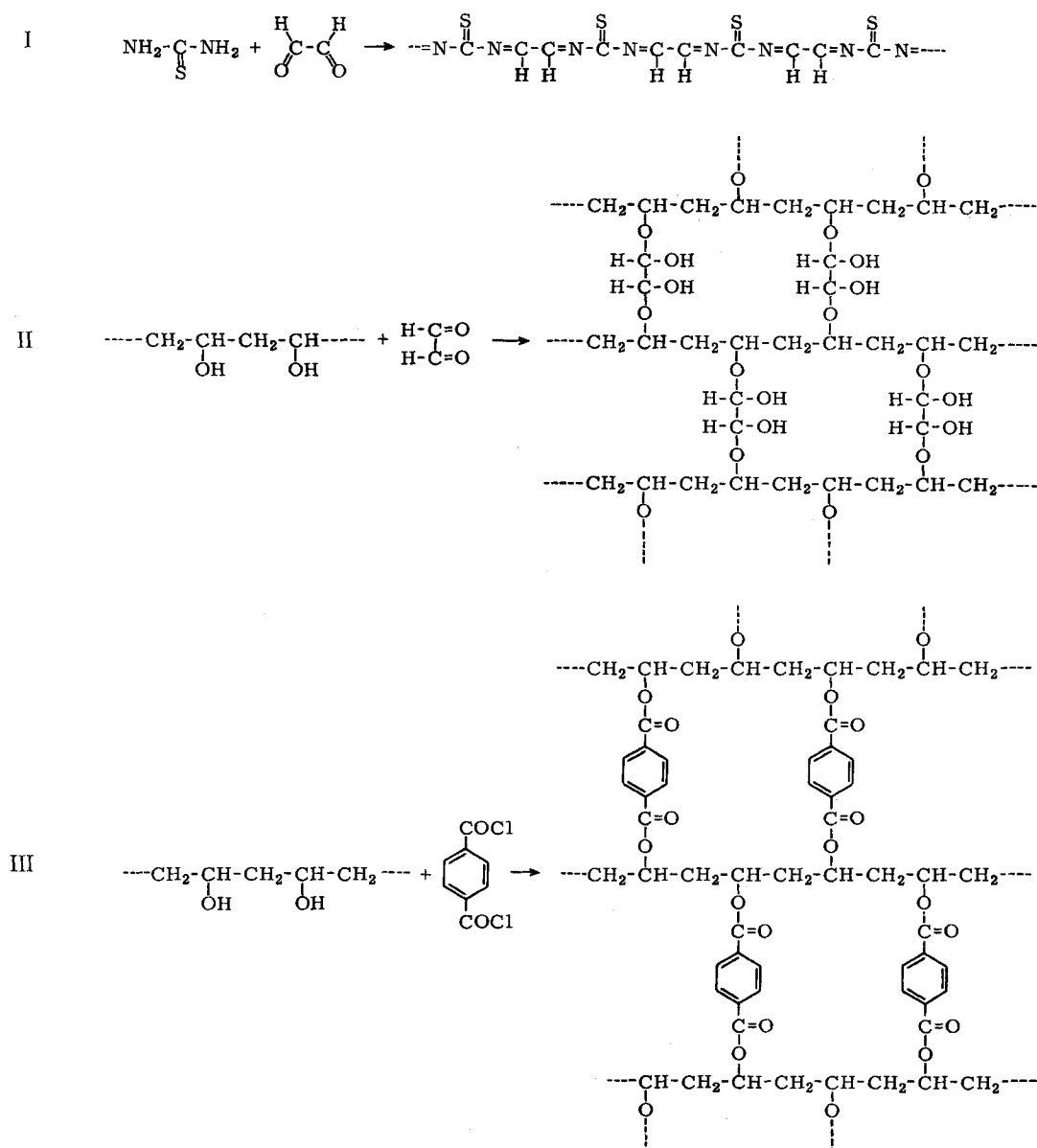
Die zu spreitenden Substanzen wurden in einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel wie Benzol, Äther usw. oder auch in einem mit Wasser mischbarem Lösungsmittel wie Methanol, Dimethylformamid usw. gelöst. Als Reinheitskriterium der benutzten Lösungsmittel wird die Tatsache angesehen, daß 1 cm<sup>3</sup> des Lösungsmittels auf die Wasseroberfläche der *Langmuirwaage* zur Verdampfung gebracht, auch bei Verschiebung der Barriere bis zu kleinsten Flächenwerten, keinen nennenswerten Druck hervorruft. Das bedeutet, daß die benutzten Lösungsmittel keinen Film als Rückstand von etwaigen Verunreinigungen auf der Wasseroberfläche zurücklassen.

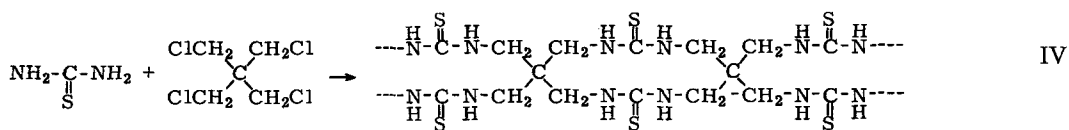
Mit Hilfe einer „Aglä“-Spritze wird ein genaues Volumen der Lösung auf die Wasseroberfläche gebracht. Das

Lösungsmittel verdampft, bzw. löst sich rasch in der Wasserunterlage, unter Hinterlassung eines Filmes des Hochpolymeren auf der Wasseroberfläche. Da die zur Bildung eines kohärenten monomolekularen Filmes erforderliche Substanzmenge für eine zur Spreitung benutzte Wasseroberfläche von etwa 140 cm<sup>2</sup> im Mittel etwa  $6,0 \cdot 10^{-5}$  g beträgt, können auch im gewöhnlichen Sinne schwer lösliche Hochpolymere zur Anwendung kommen. Denn bei sukzessivem Aufbringen auf die Wasseroberfläche von beispielsweise 1 ml der gesättigten Lösung braucht ihr Gehalt an Polymeren nur  $6 \cdot 10^{-3}$  % zu betragen, um Filmdrucke  $\pi$  zu erhalten, die bequem gemessen werden können.

### Meßergebnisse

Es sind an die 40 Hochpolymere verschiedener Zusammensetzung und variierenden Vernetzungsgrades nach den unten von I bis IV gegebenen Reaktionsschemata synthetisiert worden. Sie wurden in der geschil-





dernten Weise auf Wasser gespreitet und ihre  $\pi$ -F-Kurven aufgenommen. Die Gestalt dieser Kurven variiert sehr stark mit der Natur des Hochpolymeren. Drei typische Fälle sind in Abb. 2 bis 4 wiedergegeben. Im ersten Fall (Abb. 2) ist der Kurvenverlauf\*) fast parabelförmig und deutet auf einen zweidimensionalen, gasförmigen Zustand des Filmes auf der Oberfläche hin. Im zweiten Fall (Abb. 3) durchläuft die Kurve einen horizontalen Abschnitt, welcher mit dem Auftreten einer „flüssigen Phase“, die mit dem gasförmigen Film koexistiert, erklärt wird (7). Abb. 4 und 5 stellen schließlich eine besondere, bei einigen der von uns hergestellten Polymeren zu beobachtende Erscheinung dar, wonach mehrere horizontale Abschnitte, wie Stufen, auftreten. Über diese Stufen soll zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet werden. Sie können durch Umwandlungen von „Oberflächenphasen“ bestimmter Anordnung zustandekommen. Über ähnliche Stufen der  $\pi$ -F-Kurven organischer Polysiloxane ist bereits von anderer Seite (8) berichtet worden.

Wie bereits erwähnt, wird die Kompressibilität der Monofilme bei hohen Kompressionen, am gradlinigen Teil der Kurve, ermittelt. Sie wird mit der Schutzwirkung verglichen, welche die Polymeren den Eisenoberflächen gegen einen Säureangriff bieten. Die Meßergebnisse zeigen in der Tat eine Parallelität zwischen Schutzwirkung

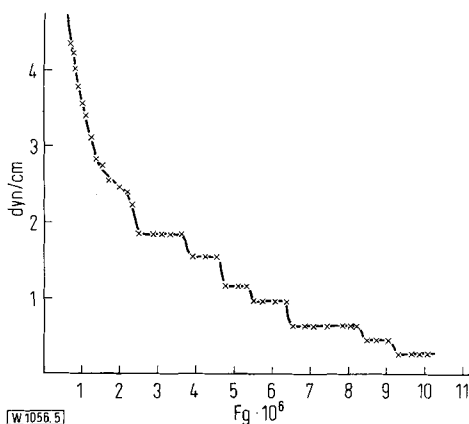


Abb. 5.  $\pi$ -F-Kurve des Polykondensates aus Polyvinylalkohol und Glyoxal in kleinen Kompressionsbereichen

und Kompressibilität, in dem Sinne, daß je kleiner die Kompressibilität des Monofilmes ist, um so höher seine Schutzwirkung ausfällt. Trägt man die Schutzwirkung S gegen die Quadratwurzel der Kompressibilität K auf, so ordnen sich die Werte auf drei gerade Linien, mit den Neigungen  $2,24 \cdot 10^{-2}$ ,  $2,69 \cdot 10^{-2}$  und  $5,02 \cdot 10^{-2}$ , ein. Die drei Geraden treffen sich am selben Punkt der Abzisse, bei einer Kompressibilität  $\sqrt{K} = 0,42$ . In den Abb. 6 und 7 stellen die einzelnen mit Nummern

\*) Da in den meisten Fällen das Molekulargewicht des Polymeren nicht bekannt war, sind als Abzissenwerte entweder die direkt abgelesenen oder die auf 1 g Substanz umgerechneten Flächenwerte ( $F_g$ ) angegeben.

versehenen Punkte die Werte für die Hochpolymeren dar, deren Zusammensetzung bei den entsprechenden Nummern der Bildlegende abzulesen ist. Sie entsprechen Polymerisaten und Polykondensaten, welche

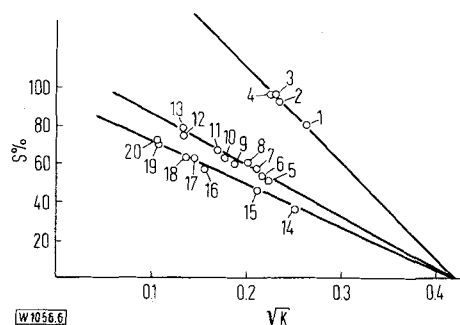


Abb. 6. Abhängigkeit der Schutzwirkung von Monoschichten von ihrer Kompressibilität

1. Polygalacturonsäure, 2. Thioharnstoff-Pentaerythrittrichlorid, 3. vernetztes Polysulfid<sup>1)</sup>, 4. Melamin-Pentaerythrittrichlorid, 5. Polyacrylnitril-Äthylendioxyd-BBr<sub>3</sub>, 6. Polyvinylalkohol-Terephthalylchlorid, 7. Glyoxal-Pentaerythrit, 8. Pyromellitsäure-Pyridin-Epichlorhydrin, 9. o-m-p-Phenylendiamin-Pyromellitsäure-Thionylchlorid, 10. o-m-p-Phenylendiamin-Pyromellitsäure-Äthylendioxyd, 11. Melamin-Thionylchlorid, 12. Polyvinylalkohol, 13. Thioharnstoff-Glyoxal-Pentaerythrittrichlorid, 14. Hexaäthylbenzol-Glyoxal, 15. o-m-p-Phenylendiamin-Pyromellitsäure-Glyoxal, 16. Epichlorhydrin-Pyridin-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 17. Thioharnstoff-Glyoxal-Pyromellitsäure, 18. Hexaäthylbenzol-Glyoxal-BBr<sub>3</sub>, 19. Divinylbenzol-Styrol (1 : 1000)<sup>2)</sup>, 20. Polyacrylnitril-BBr<sub>3</sub>-Äthylensulfid

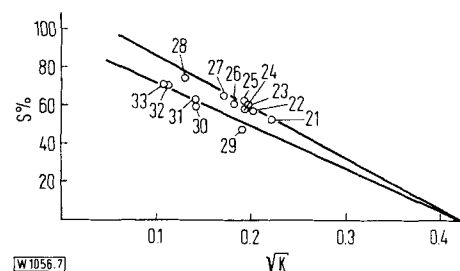


Abb. 7. Abhängigkeit der Schutzwirkung von Monoschichten von ihrer Kompressibilität

21. Pyridin-Epichlorhydrin, 22. o-m-p-Phenylendiamin-Pyromellitsäure-Äthylensulfid, 23. Polyacrylnitril-BBr<sub>3</sub>, 24. Polyvinylalkohol-Glyoxal, 25. o-m-p-Phenylendiamin-Pyromellitsäure, 26. Thioharnstoff-Glyoxal-Phosphornitrilchlorid, 27. Thioharnstoff-Glyoxal-Phosphornitrilchlorid(öl), 28. lineares Polysulfid<sup>1)</sup>, 29. Polyacrylnitril, 30. Thioharnstoff-Glyoxal, 31. Thioharnstoff-Glyoxal-Äthylensulfid, 32. Polyvinylacetat, 33. Divinylbenzol-Styrol (1 : 100)<sup>2)</sup>

durch Reaktion der jeweils angeführten Stoffpartner entstanden sind. Die Anpassung der Punkte an die Geraden ist als sehr befriedigend zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß der Zustand der Monofilme auf zwei recht verschiedenartige Oberflächen, einerseits Eisen und ande-

<sup>1)</sup> H. Reis, Dissertation (Freiburg i. Br. 1958).

<sup>2)</sup> Wir möchten Frau Prof. Husemann für die Überlassung des Divinylbenzol-Styrol-Polymerisates unseren besten Dank aussprechen.

rerseits Wasser, miteinander verglichen wird. So ist zu verstehen, daß auch einige wenige der synthetisierten Polymere, die hier nicht angeführt sind, bezüglich Schutzwirkung und Kompressibilität aus der oben angegebenen Gesetzmäßigkeit gänzlich herausfallen.

Die Gruppierung der Substanzen auf die drei Geraden deutet auf strukturelle Verschiedenheiten der Polymere und damit auch der leeren Zwischenräume und der Maschenanordnung hin. Der gemeinsame Schnittpunkt der drei Geraden ist so zu interpretieren, daß diese strukturellen Unterschiede verschwinden, wenn die molekularen Zwischenräume beziehungsweise die Maschigkeit der vernetzten Hochpolymere sehr groß geworden ist. Beim maximalen Wert der Kompressibilität  $\sqrt{K} = 0,42$  sind die leeren Zwischenräume so groß geworden, daß die Monofilme die Eisenoberflächen nicht mehr zu schützen im Stande sind.

### Einschlußverbindungen

Sehr aufschlußreich ist das Verhalten von Einschlußverbindungen, welche die Hochpolymere mit kristalloiden Substanzen zu bilden im Stande sind. In der erwähnten früheren Arbeit\*) wurde festgestellt, daß die Schutzwirkung dieser Einschlußverbindungen die der einzelnen Komponenten bei weitem übersteigt. Dies ist aus Abb. 8 zu ersehen, welche der früheren Arbeit\*) entnommen ist.

Die beobachtete Erhöhung wurde mit der Schließung der molekularen Zwischenräume, beziehungsweise mit einer Verengung der Maschenweite, der vernetzten Polymere, durch den Einbau der eingeschlossenen kristalloiden Substanzen erklärt. Es interessierte daher, zu untersuchen, ob die gegenüber den Komponenten erhöhte Schutzwirkung der Einschlußverbindungen ebenfalls mit einer Erhöhung der Kompressibilität einhergeht. Wie aus Tafel 1 zu entnehmen ist, ist die Kompressibilität der Einschlußverbindungen geringer als die Kompressibilität des als Grundsubstanz dienenden Hochpolymeren, in parallelem

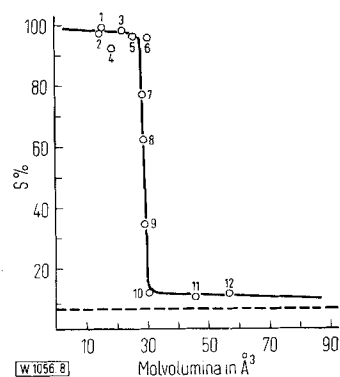


Abb. 8. Schutzwirkung der Einschlußverbindungen des Polyacrolein-Thiophenols mit einigen kristalloiden Verbindungen in Abhängigkeit von deren Molvolumina:

1. Benzol, 2. Thiophenol, 3. m-Xylol, 4. Toluol, 5. Mesitylen, 6.  $\alpha$ -Bromnaphthalin, 7. Trimethoxybenzol, 8. sek. Butylbenzol, 9. Tetramethylbenzol, 10. Diphenyl, 11. 9-Äthylanthracen, 12. Hexaäthylbenzol, ——— Polyacrolein-Thiophenol

Gang mit der beobachteten erhöhten Schutzwirkung. Diese Tatsache muß auch darum besonders hervorgehoben werden, weil die eingeschlossenen Kristalloide für sich ohne die Wirtssubstanz nicht spreiten, also als Monofilme nicht stabil sind und demnach auch keinen Oberflächenseitendruck ausüben können.

Vorliegende Untersuchung ist durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft im Rahmen des „2. Forschungsprogrammes für Korrosion“ entstanden. Wir möchten dem Bundesministerium auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für die gewährten Mittel aussprechen. Der Gesellschaft deutscher Chemiker danken wir ebenfalls für die geleistete Verwaltungshilfe.

(Eingegangen: 10. März 1965)

Anschrift:

Prof. Dr. G. Karagounis  
Inst. für physikalische Chemie der Universität  
78 Freiburg i. Br.

Tafel 1

| Substanz   | Schutzwirkung der Monoschicht % | Kompressibilität der Monoschicht |
|--|---------------------------------|----------------------------------|
| Wirtpolymeres<br>Polyacrolein-Thiophenolpolymerisat. | 8                               | $1,16 \cdot 10^{-2}$             |
| Einschlußverbindungen mit:                           |                                 |                                  |
| Hexaäthylbenzol                                      | 13                              | $0,98 \cdot 10^{-2}$             |
| Diphenyl   | 13                              | $0,10 \cdot 10^{-2}$             |
| sym-Trimethoxybenzol                                 | 78                              | $0,14 \cdot 10^{-2}$             |
| $\alpha$ -Bromnaphthalin                             | 96                              | $0,72 \cdot 10^{-2}$             |

\*) Korrosion 16 (1963) S. 223.

### Schrifttum

1. G. Karagounis und H. Gellert: Korrosion 16 (1963) 219.
2. G. Karagounis: Helv. Chem. Acta 36 (1953) 282.
3. G. Karagounis mit H. Reis: Z. Elektrochemie 62 (1958) 865.
4. G. Karagounis und H. Gellert: a. a. C. S. 222.
5. N. K. Adams: The Physics and Chemistry of Surfaces (1949) S. 20.
6. H. Freundlich: Kapillarchemie Bd. I (1930) 439.  
A. Marcelin: Ann. Phys. 10 (1925) Nr. 4, S. 524.  
A. Marcelin: Oberflächenlösungen (Verlag Steinkopff: 1933).
7. N. K. Adam: The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxfords University Press (1949) S. 44.
8. W. Noll, A. Steinbach und Ch. Sucker: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67 (1963) 407.