

УДК 665.334.9:66.095.54:66.097.8:665.7.038.5

В.І. Воробйова, аспірант

О.Е. Чигиринець, д-р техн. наук

Ю.Ф. Фатєєв, канд. хім. наук

НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

СИНЕРГЕТИЧНИЙ ВПЛИВ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТУ ШРОТУ РІПАКУ

В.И. Воробьева, аспирант

Е.Э. Чигиринец, д-р техн. наук

Ю.Ф. Фатеев, канд. хим. наук

НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

СИНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ НИТРОГЕНОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТА ШРОТА РАПСА

Viktoriia Vorobiova, PhD student

Olena Chyhyrynets, Doctor of Technical Sciences

Yurii Fatieiev, PhD in Chemical Sciences

NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine

SYNERGISTIC INFLUENCE OF NITROGEN ORGANIC COMPOUNDS ON THE INHIBITOR EFFECTIVENESS OF THE RAPE-CAKE EXTRACT

На основі даних газової хромато-мас-спектрометрії визначено компонентний склад летких сполук комбінаційного парофазного інгібітору корозії на основі екстракту шроту ріпаку та нітрогеновмісних сполук. Прискореними гравіметричними методами корозійних випробувань (протягом 21 доби) та методом поляризаційного опору в умовах періодичної конденсації вологи показано, що при додатковому введенні до ізопропанольного екстракту шроту ріпаку N-вмісних сполук спостерігається синергетичне збільшення інгібуючої ефективності комбінаційних інгібіторів. Встановлено, що досліджені суміші є інгібіторами змішаного типу, які гальмують анодну та катодну реакції корозійного процесу. Комбінаційний інгібітор проявляє ефект захисної післядії. Отримані результати поглиблюють наукові засади підбору синергетичних компонентів до рослинних екстрактів.

Ключові слова: леткий інгібітор, атмосферна корозія, сталь, екстракт шроту ріпаку, синергізм.

На основе данных газовой хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав летучих соединений композиционного парофазного ингибитора коррозии на основе экстракта шрота рапса и нитрогеносодержащих соединений. Ускоренными гравиметрическими методами коррозионных испытаний (в течении 21 суток) и методом поляризационного сопротивления в условиях периодической конденсации влаги установлено синергетическое повышение ингибирующей эффективности растительного экстракта при введении N-содержащих соединений. Установлено, что исследуемые смеси являются ингибиторами смешанного типа, которые тормозят анодную и катодную реакцию коррозионного процесса. Исследуемый ингибитор проявляет эффект защитного последействия. Полученные результаты углубляют научные основы подбора синергетических компонентов к растительным экстрактам.

Ключевые слова: летучий ингибитор, атмосферная коррозия, сталь, экстракт шрота рапса, синергизм.

The results of obtained information will help to deepen scientific principles for the development of volatile corrosion inhibitors. The volatiles of inhibitor mixtures based on ethanol extract of cake oil rape were analyzed by GC-MS. In total, 20 volatiles were identified with glycosides, ketone, alkaloid, aldehyde being the major components. The content additionally introduced N-containing compounds are 9 %. Their inhibition action was evaluated on corrosion of mild steel under a thin-film electrolyte consisting of simulated water using the weight loss and electrochemical polarization resistance method installed a synergistic increase in the inhibitory activity of a plant extract when administered N-containing compounds. The obtained results improve the scientific basis for selection the synergistic components in plant extracts.

Key words: volatile corrosion inhibitor, atmospheric corrosion, steel, rape cake extract, synergism.

Вступ. Сьогодні особливе місце серед інгібіторів атмосферної корозії займають леткі інгібітори. Дослідження захисних властивостей сумішей інгібіторів представляє велику зацікавленість, особливо при атмосферній корозії різномірних металів та сплавів. Саме комбінаційні інгібітори більш ефективно захищають метал від корозії, ніж індивідуальні органічні сполуки. Незважаючи на великий перелік летких інгібіторів, проблема їх розроблення залишається актуальною у зв'язку зі зростаючими вимогами до захисної здатності реагентів та підвищенням екологічних вимог. У зв'язку з цим актуальним є вивчення летких інгібіторів корозії на основі органічних сполук рослинної сировини або відходів її переробки [2]. Авторами встановлено, що леткі сполуки рослинних екстрактів,

а саме шроту ріпаку, забезпечують достатній, але не максимальний ступінь протикорозійного захисту ($\approx 90\%$) [2;4]. Аналіз компонентного складу рослинних екстрактів [4] та літературних даних дозволяє припустити можливість підвищення ефективності рослинних екстрактів при їх спільному використанні з відомими синергістами. Для підвищення протикорозійної ефективності екстракту шроту ріпаку розроблено комбінаційний склад ЛІАК ЛВГ-2 на його основі з додатковим вмістом N-вмісних органічних сполук (аміну та азолу). Метою роботи було вивчення інгібуючої ефективності та механізму дії комбінаційного парофазного інгібітору на основі органічних сполук рослинної сировини та нітрогеновмісних сполук.

Методика експерименту. Для екстрагування хімічно активних речовин з рослинної сировини використали ізопропіловий спирт. Комбінаційний інгібітор отримували через введення сполуки класу азолу та сполуки класу амінів до ізопропанольного екстракту шроту ріпаку. Компонентний склад летких речовин комбінаційного складу інгібітору вивчали методом хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) на газовому хроматографі "FINIGAN FOCUS" з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Поляризаційні електрохімічні дослідження проводили на установці, що включає потенціостат ПИ-50-1 та програматор ПР-8 у потенціостатичному режимі. Значення потенціалу задавали від стаціонарного потенціалу із заданим кроком в анодну і катодну області. Потенціали вимірювали відносно насиченого сульфатно-закисного електрода порівняння, переводячи потім дані у нормальну водневу шкалу. Дослідження проводили в електрохімічній комірці з об'ємом робочого розчину 60 мл, що складалась з робочого електрода зі сталі Ст3 циліндричної форми з площею $0,385\text{ см}^2$, запресованого у тефлон, електрода порівняння – сульфатно-закисного, а також допоміжного електрода – платинового. Особливістю цієї роботи було те, що за рекомендаціями Ю.Ф. Фатєєва електрохімічні вимірювання проводили при його розміщенні у поверхневому шарі робочого розчину перпендикулярно до дзеркала поверхні при зануренні приблизно на 1–2 мм (ГОСТ 9.509-89), що дозволяє більш точно змодельювати умови атмосферної корозії металу, що протікає у тонких шарах електроліту.

Результати досліджень та їх обговорення. Згідно з отриманими даними хромато-мас-спектрального аналізу в складі комбінаційного леткого інгібітору виявлено 22 індивідуальних компонента, присутніх у кількості більше 0,2 %, серед яких домінують глікозиди (21 % від усіх ідентифікованих летких сполук): сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід (17 %), кетон-3,5-диметоксиацетофенон (17 %), стероїди, а також насичені і ненасичені жирні кислоти (21 %), представлені пальмітиною, олеїною, лінолевою й оцтовою кислотами. У мінімальній кількості (3 %) містяться алкалоїди та близько 14 % деяких терпенів та терпеноїдів. Встановлено, що перехід у газопарову фазу додатково введених N-вмісних сполук відбувається першочергово поряд з більш легколеткими сполуками рослинного екстракту.

Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань в умовах періодичної конденсації вологи свідчить, що розроблена суміш інгібітору ЛВГ-2 значно перевершує за ефективністю індивідуальний екстракт рослинної сировини та N-вмісні сполуки, ступінь захисту збільшується від 90,0 % до 99,5% в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби. Коефіцієнти гальмування у разі застосування екстракту шроту ріпаку та комбінаційного інгібітору на його основі становлять 10,04 та 102,5 відповідно. Слід зауважити, що обробка зразків у паровій фазі індивідуального ізопропанолу не підвищує корозійну тривкість металу. Прискореними гравіметричними випробуваннями встановлено, що індивідуальні нітрогеновмісні сполуки мають відносно невисокі захисні властивості, коефіцієнти гальмування швидкості корозії становлять для азолу – 1,10, для аміну – 2,67. Порівняння коефіцієнтів гальмування швидкості корозії трьохкомпонентної суміші з попередньо визначеними значеннями коефіцієнтів гальмування для індивідуальних сполук свідчить про ефект синергізму [3], за якого коефіцієнти си-

нергізму (Кс) для інгібіторів ЛВГ-2 становлять 3,47. Методом поляризаційного опору, розробленого і модифікованого на кафедрі ТЕХВ НТУУ «КПІ» для випадку корозії в умовах конденсації вологи, підтверджено, що комбінаційні ЛІАК забезпечують більш високий протикорозійний захист сталі, ніж застосування індивідуально рослинного екстракту (табл. 1).

Таблиця 1

Результати корозійних випробувань на датчиках після експозиції в атмосфері ЛІАК протягом 24 годин та наступної конденсації вологи

Леткий інгібітор атмосферної корозії	Середнє стає значення після 150 хвилин досліджень, R_p , кОм	Коефіцієнт гальмування, γ
Екстракт шроту ріпаку	26,7	11,6
ЛВГ-2	65,7	33,6
Амін	5,1	2,3
Азол	4,0	1,7
Амін+Азол	9,0	3,9

Так, миттєві значення R_p після попередньої обробки леткими сполуками екстракту шроту ріпаку та ЛВГ-2 і наступної примусової конденсації вологи впродовж 150 хвилин досліджень становить 62,7 та 65,7 кОм. Встановлено, що найнижчу тривкість мали плівки, отримані після обробки сталі індивідуально аміном, азолом та сумішшю цих сполук. Для більш повного дослідження механізму дії комбінаційного складу та встановлення причини підвищення інгібіторного захисту при введенні N-вмісних сполук доцільним було дослідити вплив сформованих плівок на поверхні сталі із газопарової фази індивідуальних N-вмісних органічних сполук, шроту ріпаку, комбінаційного ЛІАК ЛВГ-2 та двокомпонентних сумішей на анодний і катодний корозійні процеси.

Аналіз поляризаційних кривих (рис. 1) показав, що досліджувані екстракти шроту ріпаку та комбінаційний інгібітор ЛВГ-2 на його основі є леткими інгібіторами корозії змішаного типу, які гальмують як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу. Так, величина анодної поляризації сталі після обробки леткими сполуками екстракту шроту ріпаку при $i = 0,18 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ становить 0,07 В, величина катодної поляризації сягає -0,13 В. У той час як значення анодної і катодної поляризації сталі після обробки комбінаційним ЛІАК більші та становлять 0,06 В та -0,15 В відповідно. Отже, застосування комбінаційного інгібітору більшою мірою гальмує катодну реакцію корозійного процесу. Сформована плівка із парової фази аміну (рис. 2) гальмує переважно анодний процес, не впливаючи на принципний характер анодної кривої, а також дуже слабо гальмує катодну реакцію корозійного процесу.

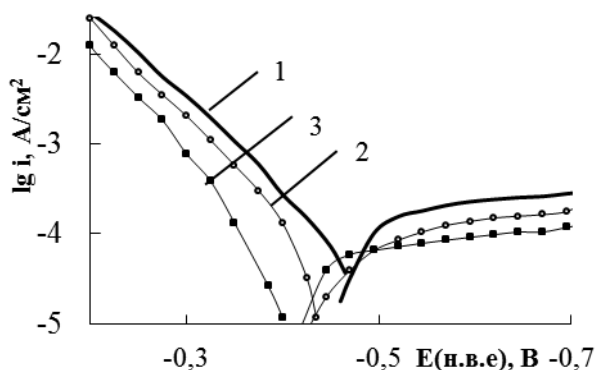


Рис. 1. Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі Ст3 у розчині $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ без (1) і з плівкою, отриманою після 48 годин формування в паровій фазі екстракту шроту ріпаку (2) та інгібітору ЛВГ-2 (3)

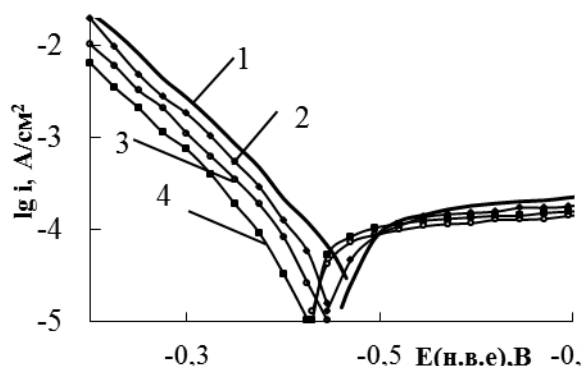


Рис. 2. Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі Ст3 у розчині $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ без (1) і з плівкою, отриманою після 48 годин формування в паровій фазі азолу (2), аміну (4), суміші аміну та азолу (3)

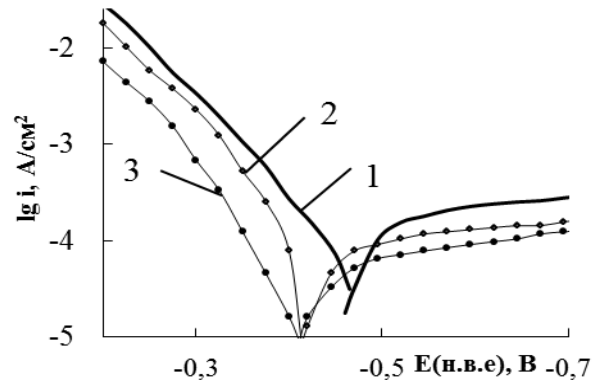


Рис. 3. Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі Ст3 у розчині 0,5 М Na_2SO_4 без (1) і з плівкою, отриманою після 48 годин формування в паровій фазі двокомпонентних сумішей: екстракт шроту ріпаку + азол (2), екстракт шроту ріпаку + амін (3)

Корозійний потенціал металу зміщується в бік більш позитивних значень. Величина анодної поляризації сталі після обробки металу аміном при $i = 0,20 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ становить 0,05 В. На катодній поляризаційній кривій спостерігається зниження густини струму в 1,3 (при $E = -0,670 \text{ В}$), а на анодній в 2,32 раза (при $E = -0,3 \text{ В}$). Адсорбційна плівка на поверхні електрода, яка отримана впродовж 48 годин формування в паровій фазі азолу, слабо гальмує як процес анодного розчинення сталі, так і несуттєво впливає на катодну реакцію корозійного процесу, що загалом приводить до доволі слабого зниження швидкості корозії (рис. 2). При цьому на катодній поляризаційній кривій спостерігається зниження густини струму в 1,3 раза (при $E = -0,670 \text{ В}$), а на анодній – в 1,4 раза (при $E = -0,3 \text{ В}$). Суміш аміну та азолу (рис. 2) виявилась більш ефективною для часткової катодної реакції корозійного процесу, ніж їх індивідуальне застосування. На катодній поляризаційній кривій спостерігається зниження густини струму в 1,8 раза (при $E = -0,670 \text{ В}$). Однак слід зазначити, що за відсутності інгібітору (аміну) в паровій фазі частина інгібітору, ймовірно, десорбується з поверхні металу. Зроблене припущення також підтверджується слабким ефектом захисної післядії сформованої плівки, що свідчить про часткову зворотність адсорбції. Отримані результати узгоджуються з літературними даними [3], що нижчі аміни схильні до десорбції, а для ефективного захисту металу в паровій фазі повинні бути постійно присутніми в корозійному середовищі, що обмежує можливість використання індивідуально аміну як легкого інгібітору атмосферної корозії. При застосуванні азолу не зафіксовано суттєвого ефекту захисної післядії.

За рахунок введення до рослинних екстрактів (які гальмують переважно катодну реакцію) аміну, що гальмує переважно анодний процес, відбувається збільшення гальмування як анодної, так і катодної реакцій корозійного процесу та формування більш щільного шару (рис. 3). Суміш азолу зі шротом ріпаку виявилась ефективнішою для часткової катодної реакції корозійного процесу, ніж індивідуальне застосування рослинного екстракту та добавки азолу, за рахунок часткової полімеризації та формування більш щільної, захисної плівки, яка ефективніше гальмує проникнення кисню до поверхні металу. Такий висновок дозволяють зробити результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, оскільки після обробки металу комбінаційною сумішшю, порівняно із застосуванням індивідуальних рослинних екстрактів, відбувається зменшення інтенсивності смуг поглинання зв'язків $\nu (\text{C}=\text{O})$ в області $1750\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$, $1725\text{--}1705 \text{ см}^{-1}$, і збільшення інтенсивності смуг поглинання зв'язків $\nu (\text{C}=\text{C})$ та $\nu (\text{C}\equiv\text{C})$ в області $1680\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ та $2140\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$. Це дозволяє зробити припущення про певний внесок у захисну дію ефекту полімеризації плівки на основі органічних сполук рослинних екстрактів та азолу на поверхні сталі. Формування двокомпонентними сумішами інгібіторів більш щільних захисних плівок, інгібуюча дія яких підвищується при збільшенні часу обробки зразків ЛІАК (рис. 4), підтверджується прискореними результатами досліджень.

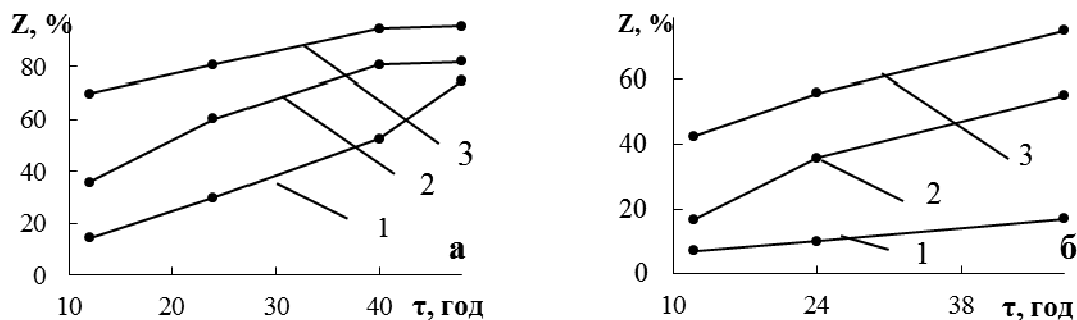


Рис. 4. Зміна ступеня захисту (а) та ефекту захисної післядії (б) від часу формування плівок: 1 – азол+амін; 2 – азол+екстракт шроту ріпаку; 3 – амін+екстракт шроту ріпаку в результаті прискорених корозійних випробувань (40°C, 21 доба, періодична конденсація вологи: дистильована вода (а), 3 % NaCl (б))

Встановлено, що плівка забезпечує ефект післядії в умовах періодичної конденсації вологи над водними розчинами 3 % NaCl та 0,5 М Na₂SO₄ (табл. 2). Встановлено, що плівки, сформовані на поверхні сталі леткими сполуками екстракту шроту ріпаку та комбінаційним складом ЛВГ-2, забезпечують суттєвий ефект захисної післядії.

Таблиця 2

Ефект післядії плівок, сформованих на сталі Ст3 із парової фази ЛІАК (тривалість формування плівки 48 годин, тривалість експерименту – 30 діб)

Обробка леткими інгібіторами	Ступінь захисту, %	
	Умови випробувань (періодична конденсація вологи)	
	3 % NaCl	0,5 М Na ₂ SO ₄
Екстракт шроту ріпаку	64,9	72,3
ЛВГ-2	84,0	91,0

Ефект захисної післядії при використанні суміші аміну + азолу трохи більший, ніж їх індивідуальне застосування, але все одно залишається на низькому рівні порівняно навіть з рослинним екстрактом. Це означає, що витримані в атмосфері інгібіторів зразки сталі деякий час можуть зберігати гальмівний ефект в умовах агресивної атмосфери, яка не містить інгібітору. Наявність такого ефекту є одним з доказів того, що природа інгібуючої дії не пов'язана з електростатичною адсорбцією, а відбувається за рахунок блокування сталеві поверхні хімічно адсорбованими молекулами сполук.

Таким чином, результати електрохімічних, гравіметричних досліджень та отриманих даних газової хромато-мас-спектрометрії комбінаційного складу ЛІАК дозволяють зробити висновок, що при застосуванні ЛІАК на поверхні металу в першу чергу спільно з більш леткими компонентами рослинних екстрактів відбувається сумісна адсорбція аміну та азолу, що підвищує захисні властивості комбінаційного інгібітору та супроводжується синергетичним ефектом. Це відбувається за рахунок збільшенням гальмування швидкості анодної реакції корозійного процесу при введенні аміну до рослинних екстрактів та за рахунок модифікації і часткової полімеризації сформованого шару за участі основних складових рослинних екстрактів та N-вмісних сполук (більшою мірою за рахунок азолу) з утворенням більш щільного захисного шару.

Висновки. Встановлено, що додаткове введення аміну та азолу до ізопропанольного екстракту шроту ріпаку збільшує рівень протикорозійного захисту сталі від атмосферної корозії до рівня 99,5 %, що супроводжується синергетичним ефектом.

Синергетичний ефект відбувається за рахунок збільшенням гальмування швидкості анодної реакції корозійного процесу при введенні аміну до рослинних екстрактів та за рахунок часткової полімеризації сформованого шару за участі основних складових рослинних екстрактів та N-вмісних сполук (більшою мірою за рахунок азолу). Розробле-

ний комбінаційний інгібітор є інгібітором змішаного типу, що гальмує як анодну, так і катодну реакції корозійного процесу, та забезпечує ефект захисної післядії.

Список використаних джерел

1. Вартапетян Р. Ш. Энергетика адсорбции низших аминов на поверхности окисленного железа / Р. Ш. Вартапетян, А. А. Исирикян, Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 27–31.
2. Исследование эффективности ингибиторов атмосферной коррозии / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Г. Ю. Гальченко, И. Г. Рослик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 2. – С. 76–80.
3. Погребова И. С. Эффекты синергизма при ингибировании коррозии металлов / И. С. Погребова. – К. : Знание, 1980. – 32 с.
4. Чигиринец Е. Э. Хромато-масс-спектральный анализ летучих фракций изопропанольного экстракта рапса / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Н. В. Шалыга, С. Ю. Липатов // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 8–14.

УДК 522.648

В.О. Комаха, аспірант

Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ, Україна

РЕОЛОГИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ МОДИФІКОВАНИХ ПАВ

В.А. Комаха, аспірант

Киевский национальный торгово-экономический университет, г. Киев, Украина

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАВ

Volodymyr Komakha, PhD student

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SUSPENSION OF CALCIUM CARBONATE OF MODIFIED SURFACTANTS

Досліджено реологічну поведінку водних суспензій карбонатних наповнювачів модифікованих ПАВ. Встановлено, що незалежно від виду карбонату кальцію найменші значення ефективної в'язкості спостерігаються у систем, отриманих з акрилатом натрію. Застосування аніонних і неіоногенних поверхнево-активних речовин при отриманні водних дисперсій карбонатних наповнювачів сприяє значному зниженню їх в'язкості.

Ключові слова: суспензії карбонатів, ПАВ, межа плинності, динамічна в'язкість, пластична в'язкість.

Исследовано реологическое поведение водных суспензий карбонатных наполнителей модифицированных ПАВ. Установлено, что независимо от вида карбоната кальция наименьшие значения эффективной вязкости наблюдаются у систем, полученных с акрилатом натрия. Применение анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ при получении водных дисперсий карбонатных наполнителей способствует значительному снижению их вязкости.

Ключевые слова: суспензии карбонатов, ПАВ, предел текучести, динамическая вязкость, пластическая вязкость.

The rheological behavior of aqueous suspensions of surfactant-modified carbonate fillers is investigated. It was found that irrespective of the type of calcium carbonate lowest values of the effective viscosity are observed in systems prepared with sodium acrylate. Use of anionic and nonionic surfactants in obtaining the aqueous dispersions of fillers carbonate greatly reduces their viscosity.

Key words: suspensions of carbonates, surfactants, limit fluidity, dynamic viscosity, plastic viscosity.

Постановка проблеми. Частка водно-дисперсійних фарб на ринку України постійно зростає. У зв'язку з цим актуальним є використання пігментів-наповнювачів на основі вітчизняної сировини, введення яких до складу водно-дисперсійних фарб дозволить, зберігаючи покривність, декоративні та експлуатаційні властивості фарб, суттєво знизити собівартість останніх.

Відомо, що наповнювачі позитивно впливають на розподіл частинок пігменту в об'ємі композиції, твердість та атмосферостійкість покриттів, структуру та реологічні властивості фарб. Максимальний ефект від використання наповнювачів у складі композиційних матеріалів досягається при диспергуванні їх агломератів до мінімальних розмірів [1].