

УДК 620.197.3

В.І. Воробйова, О.Е. Чигиринець, Е.О. Чигиринець

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ЛЕТКИХ ІНГІБІТОРІВ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

The aim was to study the component composition of the volatile compounds of hops isopropanol extract and evaluation of physical and chemical properties of the new film on the metal surface. The volatiles extract of hops cones are analysed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS). Based on the data of the gas chromatography–mass spectrometry we identify the qualitative composition of the volatile compounds of the extract hops “Aromatic”. The main components are terpenoids, ketones, phenolic compounds, phenol and phenol carboxylic acid. Hops cones extract is developed as novel volatile corrosion inhibitors and can be used as solution and impregnated paper (VPI paper). We also study the effect of volatile compounds isopropanol extract of the kinetics of the partial electrode reactions. The experimental results show that the investigated extract, which can effectively retard the anodic dissolution of steel, are anodic inhibitors. We discover that the using volatile fractions of the hops extract as an inhibitor leads to formation of the film shifts of corrosion potential in the positive direction and significantly reduces the corrosion rate. The maximum increase in the hydrophobicity and the shift of the corrosion potential in the positive direction is observed after steel pre-treatment for 2 days in vapors of extract volatile compounds.

Вступ

Одним із найбільш технологічних і ефективних методів протикорозійного захисту металевих виробів є використання летких інгібіторів атмосферної корозії (ЛІАК) які, на відміну від традиційних інгібіторів, за температури навколишнього середовища адсорбуються з парогазової фази на поверхні металу і запобігають протіканню корозійних процесів. Порівняно зі звичайними методами захисту саме нанесення з газової фази є основною перевагою ЛІАК.

Дефіцит і подорожчання сировини для виготовлення інгібіторів, а також екологічна необхідність утилізації відходів зумовлюють потребу в розробленні інгібуючих композицій на основі природних ресурсів [1–6]. До того ж на сьогодні більш пріоритетним є розроблення ефективних технологій комплексної переробки відходів виробництва, що дає змогу більш повно використовувати вихідну сировину з отриманням хімічних продуктів, уникаючи при цьому накопичення і потрапляння шкідливих речовин у навколишнє середовище. Тому останнім часом спостерігається дедалі сильніша тенденція до використання засобів протикорозійного захисту на основі поновлюваної рослинної сировини. Серед них отримали застосування екстракти *Honey* [7], *Eugenia jambolans* [8], *Lawsonia opuntia* [9], *Swertia angustifolia* [10], *Ficus religiosa* [11], *Heena* [12], *Datura stramonium* як інгібітори корозії чорних і кольорових металів у різних агресивних середовищах.

Найбільший інтерес викликають сільськогосподарські культури, які мають достатню сировинну базу. Перспективною сировиною для розроблення інгібуючих матеріалів в Україні є як відходи сільськогосподарських переробних підприємств, так і окремі види рослин, що вирощуються в промислових обсягах.

Авторами було встановлено, що перспективною рослинною сировиною для створення летких інгібіторів є шишки хмелю (*Humulus lupulus*) [13]. В той же час відомо, що ефективність захисту металів леткими інгібіторами корозії залежить від ряду факторів, а саме особливостей процесу адсорбції, типу адсорбованих сполук, динаміки формування плівки та її захисної здатності, які суттєво впливають на кінетику протікання на поверхні металу корозійних реакцій.

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження хімічного складу летких сполук шишок хмелю хромато-мас-спектральним аналізом та оцінка фізико-хімічних властивостей утвореної на поверхні металу адсорбційної плівки.

Методика досліджень й обґрунтування вибору об'єктів досліджень

Для екстрагування хімічно активних речовин із рослинної сировини використали ізопропіловий спирт. Екстракт готували настоюванням попередньо подрібненої рослинної си-

ровини в ізопропіловому спирті протягом доби у співвідношенні 1:10.

Компонентний склад летких речовин екстракту шроту ріпаку досліджували методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі "Finigan focus" як детекторі з газовим хроматографом. Умови хроматографування були такими: капілярна колонка HP-5MS, $l = 30$ м, $d = 0,25$ мм; температура інжектора – $+250$ °С; температура детектора – $+280$ °С; товщина фази – $0,25$ мкм; газ-носії – гелій; потік газоносія – $1,5$ мл/хв; програма: 100 °С (2) → 10 °С/хв → 280 °С (10); діапазон мас: 30 – 500 дальтон; Split Flow – 15 мл/хв; об'єм проби – 2 мкл. Ідентифікація компонентів здійснена зіставленням часу утримування піків на хроматограмі й повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними даними чистих сполук бібліотеки мас-спектрів "NIST-5". Кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розрахований методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригуючих коефіцієнтів чутливості.

Полярizaційні електрохімічні дослідження проводили на установці, що включає потенціостат ПИ-50-1, програматор П-8 і мішалку ММ-5. Як робочий електрод використовували зразок сталі марки Ст3 площею $0,385$ см², запресований у тефлон. Як електрод порівняння використовували сульфатнокислий, а як допоміжний – платиновий. Значення потенціалів перераховували за нормальною водневою шкалою. Перед зняттям поляризаційних кривих електрод обробляли наждачним папером різної зернистості, знежирювали ацетоном і витримували від однієї до п'яти діб у герметично закритій ємності об'ємом 250 мл над бюксом з 2 мл ізопропанольного екстракту шишок хмелю.

Гідрофобність поверхні металу визначали за крайовим кутом змочування поверхні відповідно до відомої методики [14].

Протикорозійну ефективність екстракту шишок хмелю як легкої інгібітору атмосферної корозії сталі оцінювали у вигляді розчину та на паперовому носії методом прискорених випробувань за умови конденсації вологи. За першою методикою зразки Ст3 розміщували в герметичній посудині з тонким шаром дистильованої води і ємністю з летким інгібітором. Кількість інгібітору варіювали в діапазоні від $0,25$ до $3,0$ мл на 100 мл замкненого об'єму.

Прискорені корозійні випробування проводили в термокамері, в якій підтримували режим періодичної конденсації вологи (один цикл випробувань становив: 8 год за темпера-

тури 40 °С і 16 год за температури 25 °С). Загальна тривалість випробувань становила 20 діб.

За другою методикою досліджуваний ЛІАК застосовували у вигляді інгібітованого паперу. Для цього крафт-папір просочували інгібітором із розрахунку 10 г на 1 м² паперу. Зразки Ст3 упаковували в інгібітований папір, потім у поліетиленовий чохол і 3 доби витримували в кімнатних умовах для формування захисної плівки. Умови прискорених випробувань були аналогічними попереднім.

Перед дослідженнями зразки Ст3 (розміром $50 \times 20 \times 1$ мм) зачищали наждачним папером різної зернистості, знежирювали, витримували в атмосфері пари інгібіторів упродовж 3 -х діб. Оцінювали ефективність протикорозійного захисту гравіметричним способом (визначали від'ємний масовий показник швидкості корозії, розраховували ступінь захисту Z та візуально оцінювали ступінь ураження поверхні) [15]. Продукти корозії знімали травленням в інгібованому 10 %-ному розчині HCl протягом 1 хв.

Хромато-мас-спектральний метод дослідження компонентного складу ізопропанольного екстракту хмелю

При дослідженні компонентного складу летких фракцій ізопропанольного екстракту хмелю сорту "Ароматичний" методом хромато-мас-спектрометрії встановлено близько 35 сполук (рис. 1, табл. 1), серед яких домінують терпеноїди: гумулон ($0,7$ %), каріофілен ($0,6$ %), каріофіленоксид ($0,4$ %), лімонен ($5,6$ %), β -каріофілен ($1,2$ %), β - і γ -ситостерол ($5,1$ %), α - і β -амірин ($6,5$ %), фарнезен ($1,3$ %); сапоніни: лупеол і d -маноза; кетони: ундекан-2-он ($6,3$ %),

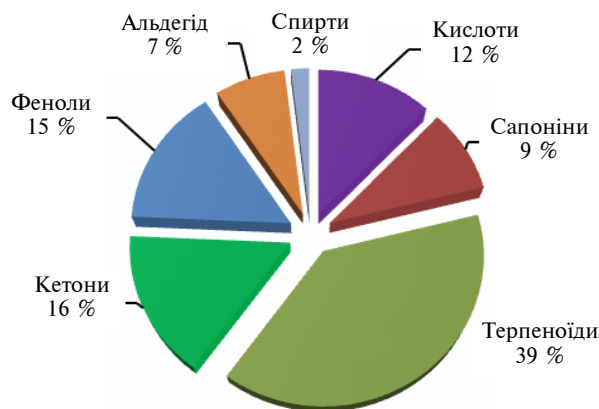


Рис. 1. Компонентний склад летких сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю

2-бутанон (7,5 %), 3-гідроксиметил (0,9 %); фенольні сполуки (представлені флавоноїдами): кемпферол (4,1 %), а також тимол (10,4 %); карбонові та фенолкарбонові кислоти: стеаринова (2,3 %), лінолева (3,5 %), олеїнова (2,5 %) та галова (6,5 %).

Таблиця 1. Компонентний склад летких сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю

| Компонента | Час утримання t , хв | Відносна кількість, % |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Ундекан-2-он | 5,04 | 6,3 |
| 2-бутанон | 5,06 | 7,5 |
| Гідроксиметилфурфурол | 5,10 | 2,1 |
| Гумулен | 6,14 | 0,7 |
| 3-гідроксиметил | 6,48 | 0,9 |
| Олеамід | 7,90 | 0,6 |
| Цедрен | 8,23 | 0,8 |
| 2-тридеканон | 8,62 | 1,0 |
| Ледол | 8,71 | 5,9 |
| Фарнезен | 8,85 | 2,3 |
| Тимол | 9,88 | 10,9 |
| Каріофіленоксид | 9,56 | 1,4 |
| Карвакрол | 9,78 | 2,7 |
| Бузковий альдегід | 10,42 | 7,4 |
| Галова кислота | 10,56 | 6,5 |
| <i>d</i> -маноза | 10,31 | 7,5 |
| Лімонен | 11,17 | 5,6 |
| Кверцетин | 12,21 | 0,8 |
| Фітол | 12,64 | 1,1 |
| α -терпінен | 12,87 | 1,5 |
| Стеаринова кислота | 13,47 | 0,7 |
| Олеїнова кислота | 14,04 | 1,4 |
| Кемпферол | 14,87 | 4,1 |
| <i>d</i> -глюкоза | 14,94 | 1,5 |
| Фенретинід | 15,89 | 0,4 |
| Лінолева кислота | 18,36 | 3,5 |
| 1-докосанол | 19,64 | 0,4 |
| Лупеол | 19,59 | 1,5 |
| Гераніол | 21,02 | 1,5 |
| Кампестерол | 23,37 | 0,8 |
| γ -ситостерол | 23,94 | 1,5 |
| β -амірин | 24,22 | 3,5 |
| α -амірин | 24,54 | 3,0 |
| Гумулон | 24,55 | 0,4 |
| Ситостерол | 24,84 | 0,6 |
| Каріофілен | 26,16 | 0,6 |

Проведений аналіз літературних даних свідчить, що більшість перелічених індивідуальних органічних сполук, що входять до складу паро-

вої фази екстракту хмелю, відомі як інгібітори корозії або є одним із компонентів їх композицій [6–12]. Тому, швидше за все, інгібуюча ефективність ізопропанольного екстракту шишок хмелю забезпечена наявністю таких активних компонентів, як фенольні сполуки [6], альдегіди [7], кетони [8], терпени [9], терпеноїди [10] та сапоніни [11, 12].

Відомо, що формування захисної плівки ЛІАК відбувається за рахунок перенесення активного компонента з носія (плівки, паперу) або з простору, насиченого його парами, до поверхні металевого виробу. Тому в роботі досліджували протикорозійну ефективність хмелевого екстракту при його нанесенні з повітря, насиченого ЛІАК, і у вигляді пакувального матеріалу – інгібітованого паперу.

Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань (рис. 2) показує, що досліджувані леткі сполуки екстракту шишок хмелю забезпечують захист від корозії сталі в умовах періодичної конденсації вологи. Встановлено, що швидкість корозії сталі зменшується при збільшенні концентрації ізопропанольного екстракту шишок хмелю. Для забезпечення захисту металу мінімальним і достатнім є використання на 100 мл об'єму замкнутого простору 1,5 мл інгібітору. При концентрації летких сполук у замкненому просторі 3 мл інгібітору на 100 мл об'єму (максимальна досліджена концентрація) ступінь захисту сягає 71 %.

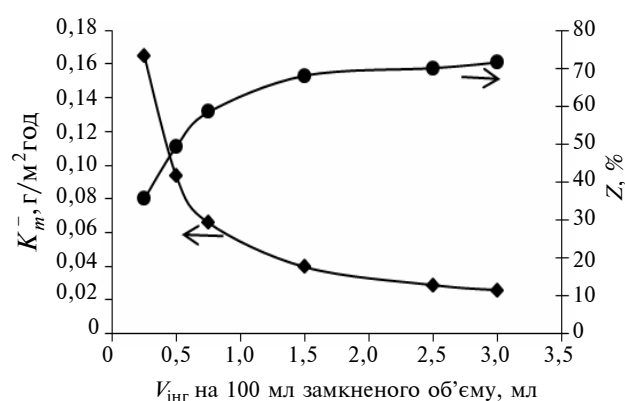


Рис. 2. Зміна швидкості корозії K_m та ступеня захисту Z зразків Ст3, оброблених у паровій фазі екстракту шишок хмелю, в умовах прискорених випробувань

З поданих у табл. 2 результатів корозійних випробувань видно, що досліджувані леткі фракції екстракту шишок хмелю забезпечують захист від корозії сталі при застосуванні його як із парової фази, так і у вигляді інгібітовано-

Таблиця 2. Рівень корозійного ураження зразків Ст3 (періодична конденсація вологи, 40 °С), оброблених летким інгібітором (протягом 3-х діб) із парової фази, насиченої парами ЛІАК (1 мл інгібітора на 100 мл об'єму), й у вигляді інгібітованого паперу

| Інгібітор | Спосіб нанесення інгібітору | Час появи перших корозійних уражень, діб | | | | | Z, % |
|----------------|-----------------------------|--|----|----|----|----|------|
| | | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | |
| Без інгібітору | — | — | —+ | + | ++ | ++ | — |
| Екстракт хмелю | Із парової фази | — | — | —+ | + | + | 68,2 |
| | Інгібітований папір | — | — | — | — | + | 70,5 |

Примітка. “—” — відсутність слідів корозії; “—+” — поява перших слідів корозії; “+” — помірна кількість слідів корозії; “++” — значна кількість корозійних уражень.

го паперу. При цьому ступінь захисту становив 68,2 і 70,5 % відповідно. Перші сліди корозійних уражень на зразках, оброблених парами екстракту хмелю, з'явилися тільки після 7-ї доби випробувань в умовах періодичної конденсації вологи. А зразки, упаковані в інгібітований папір, залишалися без слідів корозійних уражень протягом 16 діб. На зразках, не оброблених інгібітором, перші сліди корозії з'явилися після 3-х діб випробувань, і з часом ступінь їх ураження швидко збільшувався. Оскільки, як відомо, протикорозійна ефективність плівок, що утворюються на поверхні, залежить від часу їх формування, то було досліджено вплив часу попередньої витримки металу в парах летких сполук екстракту хмелю на корозійну поведінку металу.

Отримані результати показують (рис. 3), що утворення плівки на металі призводить до гідрофобізації його поверхні, про що свідчать значення кута змочування дистильованою водою. Встановлено, що залежність кута змочування поверхні сталі від часу формування плівки має виражений екстремальний характер. Так, витримка сталі в парах рослинного екстракту до двох діб приводить до збільшення

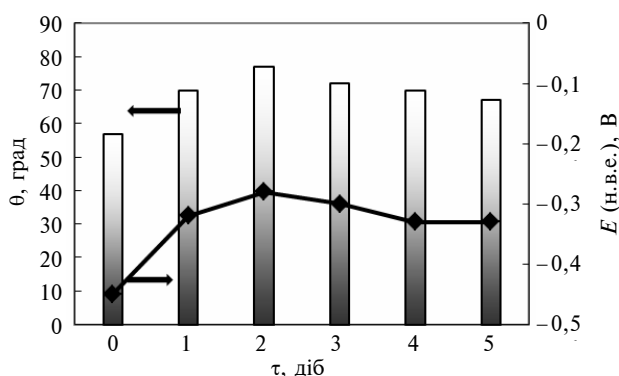


Рис. 3. Залежність крайового кута змочування θ і безструмового потенціалу E Ст3 залежно від часу формування плівки τ в паровій фазі ізопропанольного екстракту шишок хмелю

кута змочування поверхні від 57 до 77°, подальше збільшення часу обробки сталі — до незначного зменшення її гідрофобності.

Крім підвищення гідрофобності поверхні, зі збільшенням часу експонування в парах летких сполук шишок хмелю спостерігається зрушення безструмового потенціалу Ст3 в розчині 1 н Na₂SO₄ в позитивну сторону. Так, його максимальний зсув у бік позитивних значень спостерігався також після 2-х діб формування плівки на сталевій поверхні. Сумарне зрушення потенціалу за 5 діб становить усього 0,12 В, тоді як після двох діб — 0,17 В. Отже, подібне зрушення безструмового потенціалу свідчить про те, що витримка металу в парі летких фракцій рослинної сировини призводить до утворення плівки, яка має різні фізико-хімічні властивості залежно від часу її утворення. Таку зміну можна пояснити з позиції того, що адсорбційні плівки летких інгібіторів, як правило, є багаточаровими [16]. Тому зміна її фізико-хімічних властивостей може бути зумовлена конкуруючим характером процесу адсорбції різних компонентів екстрактивної частини, що призводить до десорбції деяких сполук із поверхні.

Так, приміром, сапоніни, ідентифіковані у складі хмелевого екстракту, є речовинами, які мають поверхневу активність, що пов'язано з наявністю в одній молекулі гідрофільного і гідрофобного залишків. Гідрофобні властивості також мають молекули карбонових кислот, альдегідів, кетону. Ймовірно, на 2-гу добу плівку утворюють речовини з більшою водовідштовхувальною здатністю, а зі збільшенням часу (до 3–4-х діб) адсорбуються речовини з меншими гідрофобними властивостями.

Аналогічні висновки витікають і з поляризаційних кривих Ст3 в модельному розчині 1 н Na₂SO₄ (рис. 4, табл. 3). Максимальні захисні властивості плівки також спостерігаються після 2-х діб її формування в газопаровій фазі легко інгібітору.

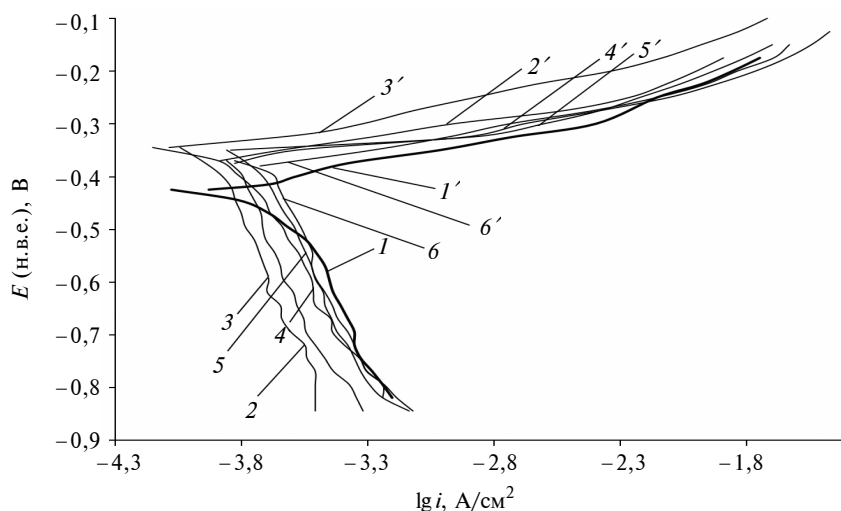


Рис. 4. Залежність E від $\lg i$ СтЗ у розчині 1 н Na_2SO_4 без (1) і з плівкою, отриманою після витримки протягом 1–5 діб (відповідно криві 2, 3, 4, 5, 6) в парі ізопропанольного екстракту шишок хмелю (1'–6' а нодні, 1–6 катодні поляризаційні криві)

Таблиця 3. Параметри поляризаційних кривих СтЗ у 1 н Na_2SO_4

| Інгібітор корозії | Час обробки інгібітором, діб | b_a , В | b_k , В | i , A/cm^2 | γ^* |
|--|------------------------------|-----------|-----------|------------------------------|------------|
| Обробка в паровій фазі летких сполук шишок хмелю | 1 | 0,12 | 0,16 | 2,00 | 1,23 |
| | 2 | 0,14 | 0,16 | 1,00 | 1,47 |
| | 3 | 0,11 | 0,16 | 1,78 | 1,14 |
| | 4 | 0,11 | 0,16 | 2,19 | 1,20 |
| | 5 | 0,11 | 0,16 | 2,24 | 1,19 |
| Без обробки інгібітором | — | 0,09 | 0,15 | 2,51 | 2,51 |

* Коефіцієнт гальмування γ розраховували за формулою $\gamma = \frac{i_0}{i_i}$, де i_0 – густина струму розчинення СтЗ у фоновому розчині; i_i – густина струму розчинення СтЗ з плівками леткого інгібітору.

Механізм дії летких органічних сполук досліджували через визначення сталих Тафеля поляризаційних кривих (рис. 4, табл. 3). Збільшення значень сталої Тафеля b_a вказує на збіль-

шення поляризованості електрода, а отже, на гальмування анодної реакції. Значення сталої Тафеля b_k різняться незначно, що свідчить про малий вплив інгібітору на швидкість катодної реакції відновлення кисню. Тобто механізм катодної реакції не зазнає змін. Отже, досліджуваний леткий інгібітор належить до анодного типу, оскільки впливає на механізм протікання анодної реакції розчинення металу.

Висновки

Встановлено, що леткі фракції ізопропанольного екстракту шишок хмелю забезпечують захист металу в умовах періодичної конденсації вологи. Ступінь захисту металу становить близько 66 % при нанесенні ЛІАК з парової фази та 70 % при використанні у вигляді інгібітованого паперу.

Дослідженнями встановлено, що залежність фізико-хімічних властивостей плівки, утворених на поверхні сталі протягом різного часу витримки в парі летких фракцій шишок хмелю, має екстремальний характер. Максимум гідрофобності і захисної здатності плівки припадає на 2-гу добу витримки сталі в парі. Зниження цих показників зі збільшенням часу утворення плівки пов'язане з конкуруючим характером адсорбції частини органічних сполук ізопропанольного екстракту хмелю.

Досліджуваний леткий інгібітор є інгібітором анодного типу, оскільки впливає на механізм протікання анодної реакції корозії.

Однак залишається невідомим, які зі сполук, що входять до складу парової фази екстракту шишок хмелю, роблять найбільший внесок у його інгібуючу ефективність. Тому в подальшому необхідним є дослідження складу захисної плівки.

1. Чигиринець О.Е., Воробйова В.І. Дослідження протикорозійної ефективності рослинних екстрактів // Наукові вісті КПП. – 2010. – № 6. – С. 152–156.
2. Повышение эффективности летучих ингибиторов растительного происхождения / Е.Э. Чигиринец, В.И. Во-

робьева, Г.Ю. Гальченко и др. // Вісник Чернігівського держ. технолог. ун-ту. – 2011. – № 4. – С. 130–133.

3. Выбор растительного сырья для создания высокоэффективных ингибирующих композиций / Е.Э. Чиги-

- ринец, В.И. Воробьева, О.А. Мирянова и др. // Сборник научных статей 3-го Всеукр. съезда экологов с международным участием. – 2011. – № 1. – С. 305–307.
4. *A.Y. El-Etre*, “Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract”, *Corrosion Sci.*, vol. 45, pp. 2485–2495, 2003.
 5. *S. Martinez* “Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms”, *Mater. Chem. Phys.*, no. 77, pp. 97–102, 2002.
 6. *A.Y. El-Etre and M. Abdallah*, “Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water”, *Corrosion Sci.*, no. 42, pp. 731–738, 2000.
 7. *S.A. Verma and G.N. Mehta*, “Effect of acid extracts of powered seeds of *eugenia jambolans* on corrosion of mild steel in hcl-study by dc polarisation techniques”, *SAEST*, no. 4, pp. 98–93, 1997.
 8. *N. Kohler et al.*, “Green inhibitors for squeeze treatments: A promising alternative”, *Petrol. Sci. Tech.*, no. 27, pp. 427–441, 2009.
 9. *J.J. Obrzut*, “Metal corrosion eats away at everyone’s budget”, *Iron Age*, vol. 25, no. 4, pp. 45–48, 1982.
 10. *A.Y. El-Etre and Z. El-Tantany*, “Inhibition of metallic corrosion using *Ficus* Extract”, *Portugaliae Electrochemica Acta*, no. 24, pp. 347–356, 2006.
 11. *S. Baraca-Locmane et al.*, “Can green scale inhibitors replays phosphate scale inhibitors”, *Petrol. Sci. Tech.*, no. 27, pp. 427–441, 2009.
 12. *K.S. Parikh and K.J. Joshi*, “Use of Heena & Babul: Picking inhibitors for mild steel in 5 % hydrochloric acid”, *Chem. Eng. World*, no. 10, pp. 64–68, 2004.
 13. *Ляшенко Н.И.* Биохимия хмеля и хмелепродуктов. – Житомир: “Полісся”, 2002. – 385 с.
 14. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 230 с.
 15. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
 16. *Zhang Da-quan et al.*, “Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel”, *Appl. Surf. Sci.*, no. 253, pp. 1343–1348, 2006.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
5 листопада 2012 року