

УДК 620.197

## МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ НА СТАЛІ ЗАХИСНОЇ ПЛІВКИ ЛЕТКИМИ СПОЛУКАМИ ШРОТУ РІПАКУ

*В. І. ВОРОБІЙОВА, О. Е. ЧИГИРИНЕЦЬ, О. І. ВАСИЛЬКЕВИЧ*

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"*

Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено механізм утворення та компонентний склад захисної плівки, сформованої на поверхні під час обробки сталі екстрактом шроту ріпаку як летким інгібітором корозії. Методом газової хромато-мас-спектрометрії досліджена динаміка зміни компонентного складу летких сполук ізопропанольного екстракту шроту ріпаку (родини *Brassicaceae*). Вивчено вплив окремих його компонентів на корозійну поведінку сталі за періодичної конденсації вологи. Встановлено, що основними складниками, що забезпечують протикорозійну ефективність екстракту, є альдегіди, кетони та глікозиди. Запропонована модель структури захисної плівки.

**Ключові слова:** *ізопропанольний екстракт, шрот ріпаку, леткий інгібітор, атмосфера корозія, сталь.*

Під час транспортування та зберігання металопродукція зазнає корозійного ураження, що знижує її споживчу та експортну ціну. Тому важливо організувати тимчасовий протикорозійний захист, щоб зберегти якість та зовнішній вигляд поверхні в атмосферних умовах [1, 2]. Тут для захисту металів найефективніший, а інколи і єдино можливий, є леткі інгібітори. На сьогодні в Україні відсутнє виробництво летких інгібіторів атмосферної корозії (ЛІАК), а вітчизняний ринок заповнений непомірно дорогою та не завжди якісною імпортною продукцією. Через дефіцит та здороження сировини для їх виготовлення, а також постійне підвищення санітарно-гігієнічних вимог до засобів протикорозійного захисту необхідно розробити інгібувальні композиції на основі природних ресурсів. Тому перспективними для створення ЛІАК є органічні сполуки екологічно безпечної та щорічно поновлюваної рослинної сировини [3–6].

Встановлено [7, 8], що джерелом природних органічних сполук для цього можуть слугувати відходи під час одержання олії з насіння ріпаку (родини *Brassicaceae*). Досліджено хімічний склад летких сполук ізопропанольного екстракту шроту ріпаку та його інгібувальну ефективність. Однак невідомо, які із сполук, що входять до складу цього екстракту, забезпечують його інгібувальну ефективність. Тому необхідно вивчити особливості механізму формування захисної плівки на поверхні сталі з пари екстракту шроту ріпаку та встановити склад таких компонентів.

**Матеріали та методики.** Досліджували механізм дії екстракту шроту ріпаку, утвореного під час його холодного віджиму. Для екстрагування хімічно активних речовин з рослинної сировини використали ізопропіловий спирт. Екстракт готували, настоюючи заздалегідь подрібнену рослинну сировину в ізопропіловому спирті впродовж доби за співвідношення 1 г шроту ріпаку на 10 ml розчинника у закритій ємності. Отриманий екстракт – це світло-коричнева рідина із запахом ізопропілового спирту.

Динаміку зміни компонентного складу летких речовин екстракту вивчали методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі "FINIGANFOCUS" з капілярною колонкою HP-5MS довжиною 30 m та діаметром 0,25 mm за таких умов: температура інжектора 250°C; детектора 280°C; товщина фази 0,25  $\mu\text{m}$ ; газ-носії – гелій; потік газоносія 1,5 ml/min; температурний режим хроматографування (програма): початкова температура колонки 100°C, швидкість її нагріву (градієнт температури) 10°C/min до 280°C; діапазон мас 30...500 a.m.u.; вводили пробу з поділом потоку (Split; SplitFlow) 15 ml/min; об'єм проби 2  $\mu\text{l}$ . Ідентифікували компоненти, зіставляючи час утримування піків на хроматограмі і повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів "NIST-5". Відносний кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості.

Протикорозійну ефективність модельних компонентів екстракту оцінювали методом пришвидшених випробувань за умови конденсації вологи. Зразки зі сталі Ст.3 розміщували в герметичній посудині з дистильованою водою і ємністю з летким інгібітором у термокамері, в якій підтримували режим періодичної конденсації вологи (один цикл випробувань 8 h при 40°C і 16 h при 25°C). Загальна тривалість випроб 21 days. Перед експериментами зразки розміром 50×20×1 mm зачищали шліфувальним папером різної зернистості, знежирювали, витримували в парі інгібіторів упродовж трьох діб. Ефективність протикорозійного захисту оцінювали візуально, а також розраховували від'ємний масовий показник швидкості корозії  $K_m^-$  та ступінь захисту  $Z$  [9, 10]. Зміну маси зразків визначали зважуванням. Продукти корозії усували травленням в інгібованому 10%-му розчині HCl упродовж 1 min.

Ефект захисної протикорозійної плівки, сформованих на сталі із парової фази екстракту, аналізували методом поляризаційного опору, розробленим і модифікованим на кафедрі ТЕХВНТУУ "КП" для корозії за конденсації вологи на поверхні металу, та гравіметричним за 100% відносної вологості після попередньої витримки зразків упродовж 48 h в об'ємі з інгібітором.

**Результати та їх обговорення.** Встановлено [7, 8], що в екстракті домінують глікозиди (27% від усіх ідентифікованих летких сполук): сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід (13%), кетон-3,5-ди-метоксиацетофенон (17,5%), а також насичені і ненасичені жирні кислоти (27%), представлені пальмітиною (гексадеканова), олеїною (цис-9-октадеценева), лінолевою (цис-9-цис-12-октадекадієнова) і оцтовою кислотами.

Захисна плівка на сталі упродовж 40...48 h її обробки леткими сполуками екстракту формується нерівномірно. Очевидно, що поліпшення захисних властивостей пов'язане з певною послідовністю випаровування летких сполук ізопропанольного екстракту залежно від фізико-хімічних параметрів його складників. Це, ймовірно, і впливає на будову та захисні характеристики адсорбційної плівки на поверхні металу залежно від часу її формування. Щоб встановити механізм виникнення та структуру адсорбційного шару із парової фази екстракту, а також виявити сполуки, що визначають його інгібувальну ефективність, доцільно дослідити зміну складу екстракту під час випаровування його летких сполук. Крім того, важливо зафіксувати компоненти, що залишаються в нелеткому осаді, а отже, не задіяні у формуванні захисних плівок.

Методом газової хромато-мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії досліджували склад екстракту після випаровування його летких сполук через 24; 48 та 96 h та його нелеткий осад.

Виявили (рис. 1; табл. 1), що після випаровування впродовж 24 h компонентний склад ізопропанольного екстракту суттєво змінюється порівняно із вихідним. Зафіксовано високий вміст насичених і ненасичених жирних кислот та терпенів. Деякі компоненти різняться вмістом летких сполук. Зокрема, спостерігали зменшення кількості кетону (3,5-диметоксиацетофенону), альдегіду, глікозидів та деяких фітостеринів. ІЧ-спектри екстракту мають інтенсивну смугу поглинання C=O-груп за довжини хвилі  $1400\text{ cm}^{-1}$  в карбонічних групах жирних кислот, що свідчить про значну кількість у ньому насичених і ненасичених жирних кислот. Дещо менш інтенсивні смуги поглинання в області  $900\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ , які відносять до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C–H), а також деформаційні коливання в діапазоні  $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають спиртовим групам, дають підставу стверджувати про перехід молекул деяких глікозидів у парову фазу.

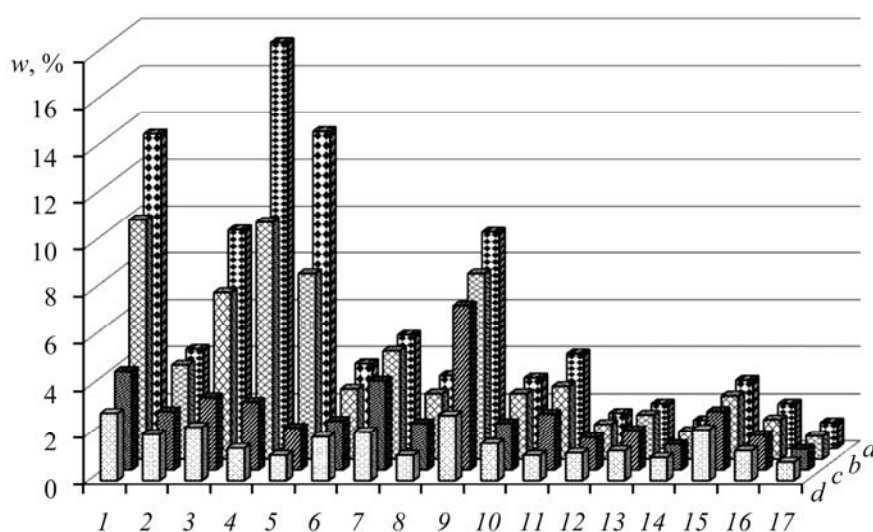


Рис. 1. Хроматограма вихідного складу екстракту шроту ріпаку (a) та після 24 (b); 48 (c) та 96 h (d) самовільного випаровування летких сполук: 1 – гуанозин; 2 – сахароза; 3 – ксантозин; 4 – 3,5-диметоксиацетофенон; 5 – бузковий альдегід; 6–10 – оцтова, пальмітинова (гексадеканова), лінолева кислота (цис-9-цис-12 октадекадієнова), олеїнова (цис-9-октадеценава) та стеаринова кислоти; 11 – 7-дигідродіосгенін; 12 – кампестерол; 13 –  $\gamma$ -ситостерол; 14 –  $\beta$ -ситостерол; 15 – ергоста-5,22-дієн-3-ол; 16 – ситостенон; 17 – стігмастан-3,5-дієн-7-он.

Fig. 1. Chromatogram of volatile compounds of 2-propanol extract cake oil rapeseed (a) and after 24 (b); 48 (c) and 96 h (d) evaporation of volatile compounds: 1 – guanosine; 2 – saccharose; 3 – xanthosine; 4 – 3.5-dimethoxyacetophenone; 5 – syringaldehyde (benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy); 6–10 – acetic, palmitic (hexadecanoic), linoleic ((9Z,12Z)-9,12-octadecadienoic), oleic ((9Z)-octadec-9-enoic) and stearic acid; 11 – 7-dihydrodiosgenine; 12 – campesterol; 13 –  $\gamma$ -sitosterol; 14 –  $\beta$ -sitosterol; 15 – ergosta-5.22-diene-3-ol; 16 – sytostenon; 17 – stigmastan-3.5-diene-7-one.

Аналіз хроматограми залишку екстракту після 48 h випаровування свідчить про значну кількість піків, які повністю або частково перекриваються. При цьому зменшення інтенсивності піків основних компонентів призводить до появи високих піків терпенових вуглеводнів та їх кисневмісних похідних. В летких сполуках екстракту домінують терпени (ергоста-5,22-дієн-3-ол, стігмастан-3,5-дієн та ситостерол), деякі алкалоїди та насичені і ненасичені жирні кислоти.

**Таблиця 1. Смуги поглинання ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрах екстракту шроту ріпаку**

Смуги поглинання функціональних груп		Екстракт шроту ріпаку	Склад екстракту після випаровування, h		
			24	48	96
$\delta_{\text{OH}}$ деформацийні	1450...1250	1315,1378,1275 <sub>пл</sub> , 1233 <sub>пл</sub> ,1229,1158	1245, 1307, 1328, 1390, 1296	1160 1292 1240	1376, 1436
$\nu_{\text{OH}}$	3550...3200 2700...2500 (широка)	3345	3337, 3000 <sub>пл</sub>	3221 3005	3005
$\nu_{\text{C-H}}$ $\nu_{\text{OCH}_3}$	2975...2810 (сильні)	2922, 2930, 2986 <sub>пл</sub> , 2852	2953, 2936, 2867	2901 2897	2919 2850
$\delta_{\text{C-H}}$	1470...1430 (середні) 1380...1370 (сильні)	1460 1376	1471	1460 1453	1454 1379
$\nu_{\text{CHO}}$ (дві смуги)	2900...2820 (слаба) 2775...2700 (слаба)	2852	2867	2900	2852
$\delta_{=\text{CH}_2}$	1420...1410 995...985 915...905	950, 965 <sub>пл</sub>	964 <sub>пл</sub> , 980 <sub>пл</sub>	1416	1420 908
$\nu_{\text{C=C}}$	1620...1680 вужька	1630 <sub>пл</sub>	1651 <sub>пл</sub>	1640 <sub>пл</sub>	1644 <sub>пл</sub>
$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{CPh}}$	1750...1600 середня	1742	1756	1720	1709 1743
$\nu_{\text{C=O}}$	1705...1660	1600, 1637	–	1642	–
$\delta_{\text{CH}_2}$	710-720	722	731	712	721
$\nu^{\text{as}}_{\text{CO}}$ полуторні	1430...1470	1458	1456	1455	1454
$\nu^{\text{s}}_{\text{CO}}$ $\nu^{\text{as}}_{\text{CC}}$	1540...1600	1600	–	–	–

**Примітка:** пл – плече.

Якісний та кількісний вміст основних компонентів летких сполук в ізопропанольному екстракті після 24 і 48 h самовільного випаровування суттєво відрізняється. Значною відмінністю можна вважати мінімальну кількість сахарози, ксантозину, гуанозину та майже повну відсутність ( $> 0,5\%$ ) бузкового альдегіду та кетону 3,5-диметоксиацетофенону. Серед летких сполук в рослинному екстракті присутні ті ж насичені та ненасичені кислоти, що і в екстракті після однієї

добі випаровування, однак, концентрація деяких компонентів дещо різниться. Зокрема, зменшилась кількість оцтової, олеїнової (цис-9-октадецена) та лінолевої (цис-9-цис-12-октадекадієнова) кислот. Отримані дані корелюють з результатами ІЧ-спектроскопії рідкої фази екстракту.

Нечітка смуга поглинання за довжини хвилі  $1610\text{ cm}^{-1}$  свідчить про меншу кількість у зразку органічних сполук з бензольним кільцем у молекулі. Смуги поглинання в діапазоні  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , які відносяться до валентних коливань карбонільної групи кетонів та коливань ароматичного кільця, також вказують на ймовірність випаровування кетону 3,5-диметоксиацетофенону та бузкового альдегіду. Менш інтенсивні смуги поглинання в діапазоні  $900\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ , які відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C–H), а також деформаційні коливання в інтервалі  $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають спиртовим групам, дають підстави сподіватися, що молекули гуанозину та ксантозину перейшли в летку фазу. Відносна незмінність інтенсивності поглинання  $\nu$  (O–H) і  $\nu$  (C–O) в діапазоні  $1420\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  вказує на все ще суттєву, але зменшену кількість карбонових кислот. Смугу за довжини хвилі  $1160\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до деформаційних коливань спиртових гідроксидів, що підтверджує присутність в екстракті стероїдів та інших терпенів, які відносяться до тетрациклічних спиртів. На ІЧ-спектрах після 96 h випаровування значно посилюється інтенсивність коливань в діапазоні  $1750\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , що не можна однозначно віднести до решти альдегідів і кислот в залишку, а найімовірніше – до часткових продуктів їх взаємодії і нелетких ароматичних стероїдів.

Аналіз компонентного складу летких сполук маслянистого залишку екстракту після 96 h самовільного випаровування виявив певну кількість насичених та ненасичених кислот та терпенів. Очевидно, випаровування карбонових кислот відбувається впродовж 60...72 h.

Таким чином, за 96 h більша частина екстракту самовільно випаровується, що відтворюють ІЧ-спектри та хроматограми. Нелеткий осад, який залишився, – це маслянисто-в'язка рідина, що становить 2...3% від початкової маси екстрактів. Зіставляючи результати більш ранніх електрохімічних досліджень [7] та хромато-мас-спектрального аналізу і ІЧ-спектроскопії, можна зробити висновок, що впродовж ~40...48 h випаровується основна кількість летких сполук ізопропанольного рослинного екстракту та на поверхні металу формується захисна плівка з максимальними інгібувальними характеристиками.

Аналіз результатів кінетики зміни складу летких сполук рослинного екстракту та протикорозійних властивостей плівок залежно від часу формування свідчить, що на інгібувальну ефективність, найвірогідніше, впливають сполуки, що першочергово переходять у парову фазу та адсорбуються на поверхні металу. Ними є глікозиди (гуанозин, ксантозин), альдегід – бузковий альдегід та кетон-3,5-диметоксиацетофенон. Додатково підтверджують ці висновки результати виконаної за допомогою квантово-хімічних розрахунків прогнозування оцінки адсорбційної активності основних складників екстракту (3,5-диметоксиацетофенону, бузкового альдегіду, гуанозину, ксантозину, олеїнової кислоти (цис-9-октадецена)).

Адсорбційну активність молекул прогнозували за значеннями енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО). Оскільки взаємодія молекул, очевидно, відбуватиметься за донорно-акцепторним механізмом, то відповідно [11], вище значення енергії ВЗМО молекули інгібітора свідчатиме про його поліпшені адсорбційні властивості (внаслідок впливу на перенос заряду через адсорбційний шар) і інгібувальну ефективність. Для досліджуваних молекул з урахуванням енергії ВЗМО адсорбційна активність збільшується в такому ряду: олеїнова кислота (цис-9-октадецена) ( $-9,883\text{ eV}$ ) < гуанозин ( $-9,620\text{ eV}$ ) < бузковий альдегід ( $-9,440\text{ eV}$ ) < 3',5'-диметоксиацетофенон ( $-9,081\text{ eV}$ ) < ксантозин ( $-8,973\text{ eV}$ ).

Для підтвердження достовірності результатів квантово-хімічної інтерпретації інгібувальної (адсорбційної) спроможності органічних сполук доцільно експериментально дослідити вплив окремих складників основних компонентів на протикорозійний захист сталі. Інгібувальну ефективність індивідуальних сполук екстракту рослинної сировини оцінювали гравіметричним методом за періодичної конденсації вологи після їх попереднього експонування в паровій фазі (впродовж двох діб) для формування захисної плівки (рис. 2). Встановили, що ступінь захисту сполук варіює в діапазоні від 52,3 до 88,9%.

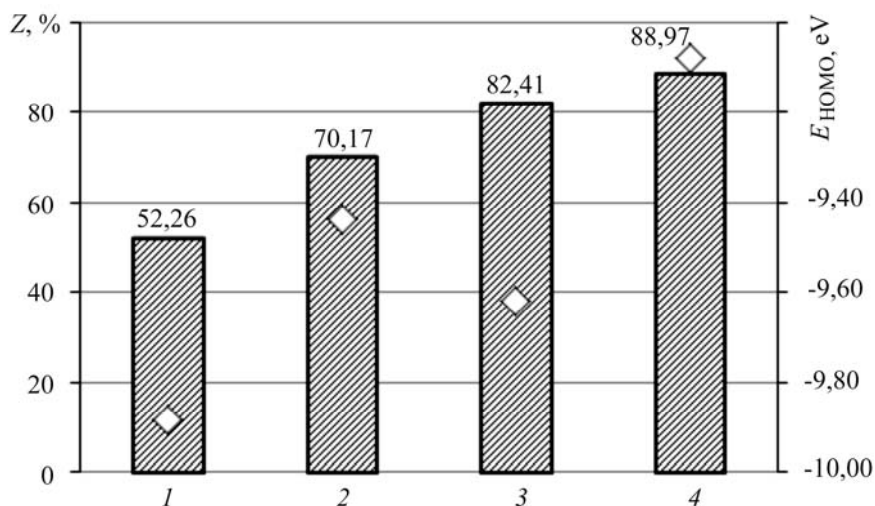


Рис. 2. Залежність ступеня захисту ( $Z$ ) та енергії ВЗМО ( $E_{\text{HOMO}}$ ) молекул органічних сполук за їх дослідження як ЛПАК під час корозії сталі Ст.3 в умовах пришвидшених корозійних випробувань (періодична конденсація вологи, 40°C, 21 days):  
 1 – олеїнова (цис-9-октадецена); 2 – бузковий альдегід; 3 – гуанозин;  
 4 – 3,5-диметоксиацетофенон.

Fig. 2. Dependence of inhibition efficiency ( $Z$ ) and high occupied molecule orbital energy (HOMO) ( $E_{\text{HOMO}}$ ) of molecules of organic compounds as volatile corrosion inhibitors of Ст.3 steel under the conditions of accelerated corrosion tests (periodic condensation, 40°C, 21 days):  
 1 – oleic ((9Z)-octadec-9-enoic) acid; 2 – syringaldehyde (benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy); 3 – guanosine ; 4 – 3,5-dimethoxyacetophenone.

Кореляційний аналіз виявив задовільну збіжність експериментальних показників інгібаторного захисту з параметрами адсорбційної активності досліджуваних молекул, отриманими квантово-хімічними розрахунками. Зіставлення результатів корозійних випробувань з квантово-хімічними розрахунками демонструє кореляцію між значеннями енергії ВЗМО молекул та ступенем їх захисту. Отже, отримані результати підтверджують висновок, що інгібувальну ефективність екстракту забезпечують альдегід (бузковий альдегід), кетон (3,5-диметоксиацетофенон) та глікозид (ксантозин).

Для встановлення компонентного складу покриттів та оцінки міцності зчеплення сформованих плівок з поверхнею металу виконували якісний аналіз летких сполук методом газової хромато-мас-спектрометрії ізопропанольних та ацетонових змивів (об'ємом 20 ml), отриманих з поверхні металу, заздалегідь обробленої інгібіторами (рис. 3). У першому спиртовому змиві з поверхні металу, заздалегідь експонованому в атмосфері летких сполук екстракту, ідентифіковано близько 10 сполук, основними з яких є пальмітинова (гексадеканова), ліолева (цис-9-цис-12-октадекадієнова), олеїнова (цис-9-октадецена), ліоленова (цис-9-цис-12-цис-15-октадекатрієнова) та стеаринова кислоти. В зразку наступного ацетонового

змиву ідентифіковано ще більше насичених та ненасичених жирних кислот та незначну кількість бузкового альдегіду, кетону – 3,5-диметоксиацетофенону, гуанозину. Ідентифікація цих компонентів у спиртовому змиві вказує на вірогідний фізичний характер їх адсорбції, тобто адсорбована речовина легко видаляється з поверхні. Відносно велика кількість бузкового альдегіду, 3,5-диметоксиацетофенону та гуанозину в ізопропанольному екстракті та незначна їх відносна кількість у змивах, очевидно, свідчить про те, що вони хемосорбційно пов'язані з поверхнею металу.

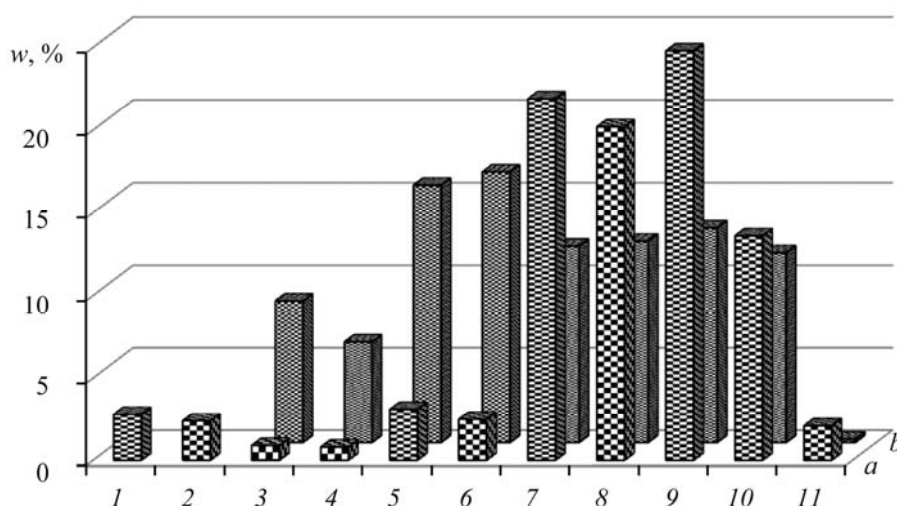


Рис. 3. Хроматограма спиртового (а) та ацетонового (b) змивів, отриманих з поверхні металу, попередньо експонованого (72 h) в паровій фазі екстракту шроту ріпаку: 1 – гліцерин; 2 – гліцерол 1,2-діацетат; 3 – гуанозин; 4 – ксантозин; 5 – 3,5-диметоксиацетофенон; 6 – бузковий альдегід; 7–11 – пальмітинова (гексадеканова); лінолева (цис-9-цис-12 октадекадієнова); олеїнова (цис-9-октадеценева); ліноленова (цис-9-цис-12-цис-15 октадекатрієнову); стеаринова кислоти.

Fig. 3. Chromatogram of volatile compounds of 2-propanol (a) and propan-2-one (b) washout from the surface of mild steel of the preliminary exposed (72 h) extract cake oil rapeseed in the vapor phase: 1 – glycerine; 2 – glycerol 1,2-diacetate; 3 – guanosine; 4 – xanthosine; 5 – 3,5-dimethoxyacetophenone; 6 – syringaldehyde (benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy); 7–11 – palmitic (hexadecanoic acid); linoleic ((9Z,12Z)-9,12-octadecadienoic); oleic (9Z)-octadec-9-enoic; linolenic ((9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoic); stearic acids.

В обох зразках змивів з поверхні металу (спиртовому та ацетоновому) ідентифіковано ліноленову кислоту (цис-9-цис-12-цис-15-октадекатрієнову) гліцерин, гліцерол 1,2-діацетат, які відсутні в летких сполуках екстракту, ймовірно, через перекривання хроматографічних піків індивідуальних компонентів досліджуваної суміші. Відомо, що під час хромато-мас-спектрального аналізу час утримування двох різних компонентів може відрізнятися. Проте, коли ця відмінність незначна, піки таких компонентів повністю не виявляються і на хроматограмі з'являються як один пік з деякими викривленнями.

Отже, певна частина молекул адсорбційного захисного шару, сформованого із парової фази рослинного екстракту, хемосорбційно пов'язана з металом і не десорбується під час обмивання поверхні, на що вказує слідова кількість цих компонентів у першому (спиртовому змиві) та одночасно превалююча – у вихідному складі екстракту. Ідентифіковані у першому змиві сполуки, ймовірно, слабше пов'язані з поверхнею металу або є частиною вторинного (фізично адсорбованого шару), що десорбується під час обмивання. Слід зауважити, що додатковим

аргументом, який підтверджує такий висновок, можуть бути результати дослідження захисного ефекту “післядії” парофазних інгібіторів після обмивання поверхні послідовно спиртом та ацетоном.

Отримані результати вказують на досить високу протикорозійну ефективність (ефект “післядії”) після активного обмивання поверхні послідовно спиртом та ацетоном. Зокрема, встановлено, що захисний ефект “післядії” зберігається упродовж 15 days в умовах 100% вологи без примусової її конденсації (табл. 2).

**Таблиця 2. Захисна післядія плівок, сформованих леткими сполуками рослинних екстрактів, після активного обмивання поверхні послідовно спиртом та ацетоном за відсутності примусової конденсації вологи на зразках**

Леткий інгібітор корозії	Час експозиції, month		
	0,5	1,0	2,0
Екстракт шроту ріпаку	++	+	+–

**Примітка:** протикорозійну ефективність (ефект “післядії”) досліджували після енергійного обмивання поверхні послідовно спиртом та ацетоном. Далі зразки промивали водою та висушували над хлористим кальцієм; “++” – відсутність корозійних уражень, “+” – невеликі ураження; “+–” – слабкий захист металу.

Результати дослідження ефекту захисної “післядії” після обмивання зразків методом поляризаційного опору (рис. 4) свідчать, що миттєві значення  $R_p$  упродовж 1...2 h хоча і нижчі, але все ж досить високі порівняно з давачами, попередньо обробленими 24 h в парі летких сполук екстракту рослинної сировини. На поверхні формується захисна хемосорбційна плівка, що є бар’єром для проникнення електроліту до металу, який повністю не видаляється під час енергійного обмивання поверхні. Такий ефект є свідченням того, що природа інгібувальної дії не пов’язана з електростатичною адсорбцією, а зумовлена утворенням на поверхні металу хемосорбційного шару органічних сполук екстракту.

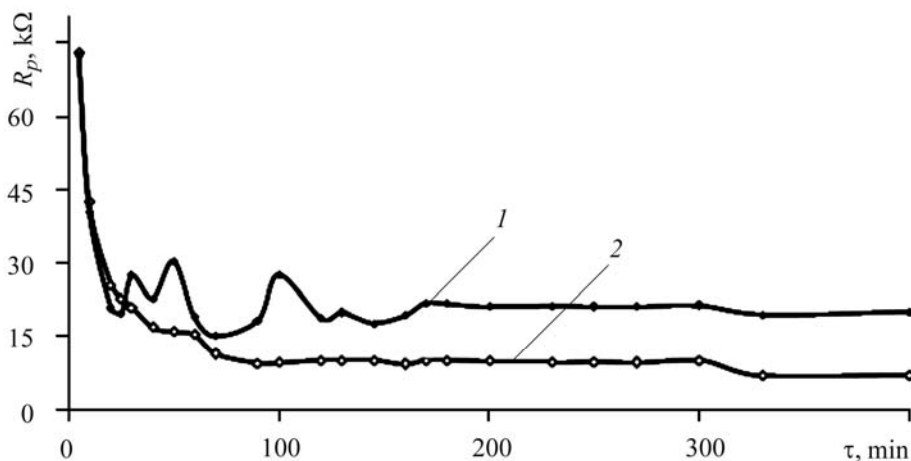


Рис. 4. Зміна поляризаційного опору в часі за конденсації на зразках вологи на давачах, оброблених екстрактом шроту ріпаку: 1 – оброблені впродовж 24 h у парі рослинних екстрактів; 2 – після енергійного обмивання поверхні послідовно спиртом та ацетоном.

Fig. 4. Change of the polarization resistance in time under moisture condensation on the sensor samples treated with the rape seed extract: 1 – samples treated for 24 h in the plant extracts vapor phase; 2 – after vigorous washing of the surface with alcohol and acetone.



Таким чином, на основі результатів дослідження динаміки випаровування летких сполук ізопропанольного екстракту, прогнозування оцінки та протикорозійної здатності основних складників екстрактів рослинної сировини, даних хімічного аналізу ацетонових та ізопропанольних змивів з поверхні зі сформованими плівками можна стверджувати, що інгібування корозії сталі відбувається через блокування її поверхні хімічно адсорбованими молекулами сполук. Основний внесок в інгібувальну ефективність під час виникнення захисної плівки, вірогідно, вносять бузковий альдегід, кетон – 3,5-диметоксиацетофенон, гуанозин та ксантозин. Із закінченням формування на поверхні хемосорбційного шару можлива подальша фізична адсорбція деяких терпенів та кислот на попередньо сформований шар водневим зв'язком між молекулами, до складу яких входять водень, і молекулами, які містять електронегативні атоми (з надлишком електронів (O, N)) та не беруть участі в адсорбції.

З урахуванням експериментальних даних та теоретичних уявлень запропоновано модель захисної плівки, яка формується на поверхні сталі під час обробки зразка леткими сполуками рослинного екстракту (рис. 5).

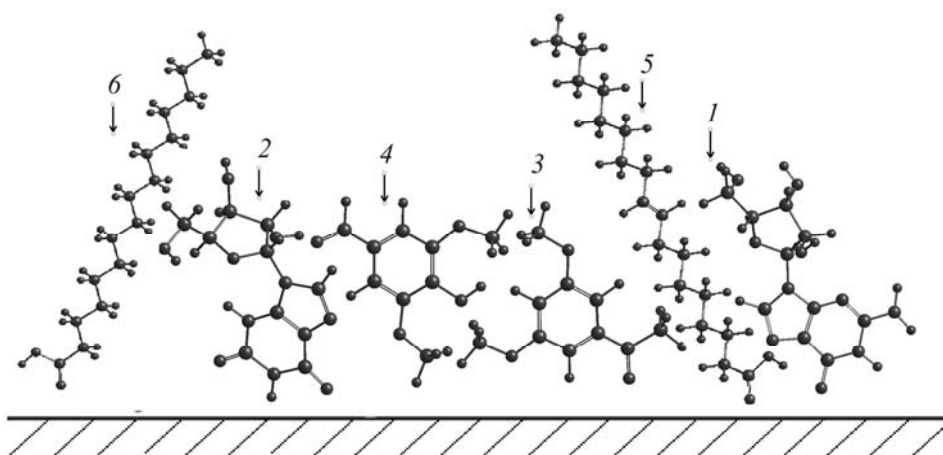


Рис. 5. Модель захисної плівки під час дії екстракту шроту ріпаку як леткого інгібітора корозії сталі: 1 – гуанозин; 2 – ксантозин; 3 – 3,5-диметоксиацетофенон; 4 – бузковий альдегід; 5, 6 – пальмітинова кислота (гексадеканова) та цис-9-октадеценева кислоти.

Fig. 5. Model of the protective film in the 2-propanol extract cake oil rapeseed as a volatile corrosion inhibitor steel: 1 – guanosine; 2 – xanthosine; 3 – 3.5-dimethoxyacetophenone; 4 – syringaldehyde; 5, 6 – palmitic and cis-9-octadecenoic acids.

## ВИСНОВКИ

За квантово-хімічними розрахунками спрогнозована адсорбційна активність основних складників компонентів екстракту шроту ріпаку. На модельних летких речовинах теоретично та експериментально підтверджена залежність захисної дії основних складників компонентів екстрактів рослинної сировини від енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{\text{НОМО}}$ ): зі збільшенням енергії ВЗМО сполук їх протикорозійний ефект посилюється.

Встановлено, що інгібування атмосферної корозії сталі після обробки в парі летких сполук ізопропанольного екстракту шроту ріпаку відбувається через блокування поверхні металу хімічно адсорбованими молекулами, а протикорозійну ефективність екстракту забезпечують кетони (3,5-диметокситцетофенон), альдегіди (бузковий альдегід) та глікозиди (гуанозин). Запропонована модель захисної плівки, механізм її формування та захисної дії.

**РЕЗЮМЕ.** Теоретически обоснован и экспериментально доказан механизм образования и компонентный состав защитной пленки, сформированной на поверхности при обработке стали экстрактом шрота рапса как летучим ингибитором коррозии. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии исследована динамика изменения компонентного состава летучих соединений изопропанольного экстракта шрота рапса (семейства *Brassicaceae*). Изучено влияние отдельных его компонентов на коррозионное поведение стали при периодической конденсации влаги. Установлено, что основными компонентами, обеспечивающими противокоррозионную эффективность, являются альдегиды, кетоны и гликозиды. Предложена модель структуры защитной пленки.

**SUMMARY.** The mechanisms of the protective film formation on the surface of steel and film composition under inhibitor protection are proved theoretically and experimentally. The dynamics of change of the volatile components of 2-propanol extract cake oil rapeseed are studied by gas chromatography-mass spectrometry and IR-spectroscopy methods. It is established that the main components of 2-propanol extract cake oil rapeseed, providing corrosion performance of plant extracts, are aldehydes, ketones and glycosides. The influence of individual components on corrosion behavior of steel in simulated atmospheric water is investigated. The model of the protective film structure is proposed for the first time.

1. Андреев Н. Н. Кузнецов Ю. И. Летучие ингибиторы атмосферной коррозии // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 3. – С. 26–29.
2. Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. III. VNKh-L-408 inhibitor: basics of production and application technology / A. I. Altsybeeva, V. V. Burlov, N. S. Fedorova, T. M. Kuzinova // Int. J. Corr. Scale Inhib. – 2013. – 2, № 1. – С. 9–16.
3. Viswanathan S. S. A review on recent patents in corrosion inhibitors // Recent Patents on Corr. Sci. – 2010. – 2. – P. 6–12.
4. Pandian B. R. and Mathur G. S. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review // Materials Letters. – 2008. – 62, № 1. – P. 113–116.
5. Abdel-Gaber A. M., Abd-El-Nabey B. A, and Saadawy M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract // Corr. Sci. – 2009. – 51, № 5. – P. 1038–1042.
6. Wood bark oils as vapour phase corrosion inhibitors for metals in NaCl and SO<sub>2</sub> environments / N. Poongothai, P. Rajendran, M. Natesan, N. Palaniswamy // Indian J. of Chemical Technology. – 2005. – 12. – С. 641–647.
7. Chyhyrynets O. E. and Vorob'iova V. I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel // Materials Science. – 2013. – 49, № 3. – P. 318–325.
8. Хромато-масс-спектральный анализ летучих фракций изопропанольного экстракта рапса / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Н. В. Шальга, С. Ю. Липатов // Укр. хим. журн. – 2013. – 79, №.10 – С. 8–14.
9. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 470 с.
10. Quantum chemical study of the inhibition properties of pyridine and its derivatives at an aluminum surface / Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao et al. // Corr. Sci. – 2000. – 42. – P. 645–653.

Одержано 07.04.2014