

УДК 620.197

## ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТУ ШРОТУ РІПАКУ ЯК ЛЕТКОГО ІНГІБІТОРА АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ

О. Е. ЧИГИРИНЕЦЬ, В. І. ВОРОБІЙОВА

*Національний технічний університет України "КПІ", Київ*

Методом газової хромато-мас-спектрометрії визначено компонентний склад летких фракцій ізопропанольного екстракту шроту ріпаку (родина Brassicaceae). Встановлено, що їх основними інгредієнтами є глікозиди, кетони, альдегіди, насичені і ненасичені жирні кислоти і стероїди. Виявлено, що екстракт забезпечує високий рівень протикорозійного захисту металу як легкий інгібітор корозії в умовах періодичної конденсації вологи. Зафіксовано, що швидкість корозії сталі знижується зі збільшенням його концентрації, а процес формування плівки з парової фази має пролонгований характер. Плівка, утворена на поверхні сталі з парогазової фази екстракту, забезпечує ефект післядії на рівні 90% за періодичної конденсації вологи впродовж 504 h.

**Ключові слова:** *ізопропанольний екстракт, шрот ріпаку, легкий інгібітор, атмосферна корозія, сталь.*

Сьогодні особливе місце серед інгібіторів атмосферної корозії займають леткі (ЛІАК), здатні захищати вироби складної форми як з чорних, так і кольорових металів. Як ЛІАК досліджено і рекомендовано кілька тисяч сполук різних хімічних класів, але більшість з них не відповідає сучасним екологічним та економічним вимогам. До того ж висунуті нові умови і до методів їх виробництва. Організувати багатостадійний синтез складно і дорого. Тому найперспективнішими є ЛІАК, отримання яких в ідеальному випадку передбачає просте змішування компонентів. Тому актуально створити леткі інгібітори атмосферної корозії, які б відрізнялися не тільки ефективністю та екологічною безпекою, але й простою схемою одержання.

Перспективною сировиною для створення ЛІАК є органічні речовини рослинного походження, оскільки природна сировина, як правило, містить велику кількість біологічно активних речовин, процес виділення яких здебільш вигідніший, ніж хімічний синтез [1–6].

Зокрема, виявлено [2, 3], що джерелом природних органічних сполук для створення ЛІАК можуть бути відходи після одержання олії з насіння ріпаку (родина Brassicaceae). Незважаючи на багатий комплекс біологічно активних речовин, шрот ріпаку майже не використовують, а частіше просто спалюють або знищують іншим шляхом. У літературі також відсутня інформація про використання шроту ріпаку та його екстрагованих сполук для створення засобів протикорозійного захисту. Тому вивчали хімічний склад летких фракцій екстракту шроту ріпаку та його інгібувальну ефективність.

**Матеріали та методики.** Досліджували протикорозійну ефективність екстракту шроту ріпаку, утвореного під час 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 g шроту ріпаку на 10 ml

розчинника. Отримали рідину світло-коричневого кольору із запахом ізопропілового спирту. Тиск насиченої пари екстракту 8371,24 Pa при 20°C.

Компонентний склад летких речовин екстракту вивчали методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі "FINIGAN FOCUS" 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 а.о.м; вводили пробу з поділом потоку (Split; Split Flow) 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 екстракту оцінювали методом пришвидшених випробувань за умови конденсації вологи у розчині і на паперовому носії. За першою методикою зразки зі сталі Ст3 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 випробувань 21 days. За другою методикою ЛПАК застосовували у складі інгібованого паперу. Для цього крафт-папір просочували інгібітором і упаковували в нього зразки, а потім – у поліетиленовий чохол і три доби витримували в кімнатних умовах, щоб сформувати захисну плівку. Умови випроб такі самі, як і попередні.

Перед дослідженнями зразки розміром 50×20×1 mm зачищали шліфувальним папером різної зернистості, знежирювали, витримували в атмосфері пари інгібіторів упродовж трьох діб. Ефективність протикорозійного захисту оцінювали візуально, а також розраховували від'ємний масовий показник швидкості корозії  $K_m^-$  та ступінь захисту  $Z$  [7, 8]. Зміну маси зразків визначали зважуванням. Продукти корозії усували травленням в інгібованому 10%-му розчині HCl упродовж 1 min.

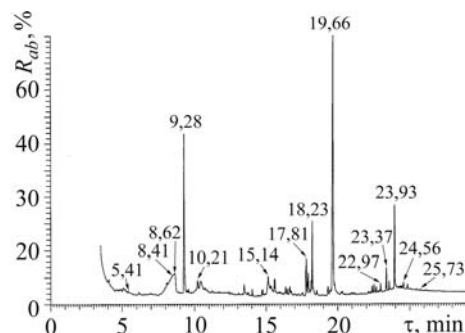
Динаміку адсорбції захисної плівки летких речовин на поверхні впродовж 5 days оцінювали за зміною електрохімічної поведінки металу, витриманого в парі летких сполук екстракту. Як модельний електроліт атмосферної корозії використовували кристали 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для поляризаційних електрохімічних досліджень застосовували установку, що складалась з потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 і мішалки ММ-5. Робочим електродом був зразок сталі Ст3 площею 0,385 cm<sup>2</sup>, запресований у тефлон, електродом порівняння – сульфатнозакисний, а допоміжним – платиновий. Значення потенціалів перераховували за нормальною водневою шкалою. Перед зняттям поляризаційних кривих електрод обробляли наждачним папером різної зернистості, знежирювали ацетоном і витримували від 24 до 96 h в герметично закритій ємності об'ємом 200 ml над бюксом з 2 ml ізопропанольного екстракту шроту ріпаку.

**Результати та їх обговорення.** У леткій фракції ізопропанольного екстракту шроту ріпаку методом хромато-мас-спектрометрії виявлено 20 сполук (рис. 1 і табл. 1), серед яких домінують глікозиди (27% від усіх ідентифікованих летких сполук): сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід (12%), кетон-3,5-диметоксиацетофенон (11%), стероїди ( $\beta$  і  $\gamma$ -ситостерол, кампестерол тощо), а також насичені і ненасичені жирні кислоти (34%), представлені пальмітиновою, олеїною, лінолевою і оцтовою кислотами. У мінімальній кількості (3%) містяться ал-

калоїди (піролідин, 1-(1-оксо-7, 10-гексадекадієніл і 2-піролідин, 1-(9-октадеценіл) та близько 4% деяких терпенів (дигідродіосгенін і ергоста-5,22-дієн-3-ол). Більшість з них відомі як інгібітори корозії для різних середовищ і часто – основні компоненти їх композицій.

Рис. 1. Хроматограма ізопропанольного екстракту шроту ріпаку ( $R_{ab}$  – відносне утримання).

Fig. 1. Chromatogram of volatile compounds of 2-propanol extract cake oil rapeseed ( $R_{ab}$  – relative abundance).



**Таблиця 1. Компонентний склад летких речовин ізопропанольного екстракту шроту ріпаку**

Назва компонента	Час утримання $t$ , min
Гуанозин	8,41
Сахароза	8,57
Ксантозин	8,62
3,5-диметоксиацетофенон	9,28
Бузковий альдегід	10,21
Оцтова кислота	10,56
n-циклогексил-4-гідроксибутирамід	15,14
Гексадеканова кислота	16,63
Октадекадієнова кислота	16,67
Олеїнова кислота	17,81
Піролідин, 1-(1-оксо-7, 10-гексадекадієніл)	18,23
2-піролідин, 1-(9-октадеценіл)	19,66
Етанамін, 2,2'-оксібіс[N,N-диметил]-	22,97
Дигідродіосгенін	23,01
Кампестерол	23,37
$\gamma$ -ситостерол	23,93
$\beta$ -ситостерол	24,56
Ергоста-5,22-дієн-3-ол	25,73

Аналіз результатів пришвидшених корозійних випробувань (табл. 2) свідчить, що леткі фракції екстракту захищають сталь від корозії в умовах періодичної конденсації вологи під час застосування його як із парової фази, так і у вигляді інгібітованого паперу: ступінь захисту близько 94 та 93% відповідно. Слід зауважити, що обробка зразків у паровій фазі індивідуального ізопропанолу не підвищує корозійну тривкість металу.

Появу перших слідів корозії на поверхні металу без оброблення зафіксовано на п'яту добу, а після обробки леткими фракціями шроту ріпаку із парової фази

та загортання в інгібітований папір – після 10 та 15 days відповідно. Слід відмітити, що ефективність летких речовин екстракту залежить також і від об'ємного співвідношення інгібувального компонента в замкнутому просторі або в носії – інгібітованому папері.

**Таблиця 2. Швидкість корозії та ступінь захисту сталі Ст3 (періодична конденсація вологи, 40°C)**

Спосіб застосування ЛІАК	Умови використання інгібітора (ml)	Швидкість корозії $K_m^-$ , g/(m <sup>2</sup> ·h)	Z, %	
Обробка в паровій фазі	У замкнутому об'ємі (100 ml)	0,5	0,0734	70,4
		1	0,0196	92,1
		2	0,0189	92,3
		3	0,0159	93,6
		4	0,0150	93,9
Інгібітований папір*	За співвідношень інгібітор: ізопропанол	1:1	0,0972	60,8
		3:1	0,0832	66,4
		6:1	0,0634	74,4
		1:0	0,0165	93,3
Без інгібітора	–	0,2481	–	

\*Різну концентрацію інгібітора в папері досягали, розводячи його ізопропанолом та просочуючи паперову основу.

Встановили, що швидкість корозії сталі зменшується зі збільшенням об'ємного співвідношення ізопропанольного екстракту шроту ріпаку (табл. 2). Щоб забезпечити надійний захист металу, достатнє співвідношення об'єм інгібітора: об'єм замкнутого простору 1:100. Високий рівень (70,4%) протикорозійного захисту сталі за результатами пришвидшених випробувань досягають вже за співвідношення 0,5:100. Однак перші корозійні ураження на поверхні зразків зафіксовані дещо раніше – на восьму добу. Зі збільшенням вмісту екстракту до 2; 3 та 4 ml на 100 ml замкнутого об'єму суттєвого підвищення інгібувальної ефективності не виявили.

Для визначення оптимального дозування ЛІАК у пакувальному матеріалі оцінювали протикорозійні властивості зразків інгібітованого паперу з різним вмістом ізопропанольного екстракту. Недостатній захист зафіксовано за співвідношень інгібітор:ізопропанол 1:1 та 3:1. Ступінь захисту при цьому становить 60,8 та 66,4% відповідно. Збільшуючи об'єм інгібувального складника паперу (6:1 та 1:0), можна попередити появу корозійних уражень упродовж всього терміну експерименту (21 days). Ступінь захисту 74,4 та 93,3% відповідно (табл. 2).

Досліджували електрохімічну поведінку сталі в 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> після формування захисної плівки упродовж 48 h за різного вмісту інгібітора в замкнутому об'ємі (рис. 2 і табл. 3). Під час використання екстракту шроту ріпаку за співвідношення інгібітора до об'єму, меншого від 0,1:100, кінетика анодної та катодної електродних реакцій майже не змінюється. З його збільшенням до 0,35:100 безструмовий потенціал зсувається в бік позитивних значень на 0,07 V.

Оброблення зразків леткими фракціями екстракту за вмісту інгібітора 1:100 сприяє значному зсуву безструмового потенціалу в бік позитивних значень ( $E = -0,23$  V) та зростанню анодної поляризованості електрода (табл. 3). За подаль-

шого підвищення об'єму інгібітора до 1,25 та 2,5 на 100 ml замкнутого об'єму кінетика електродних реакцій майже не змінюється.

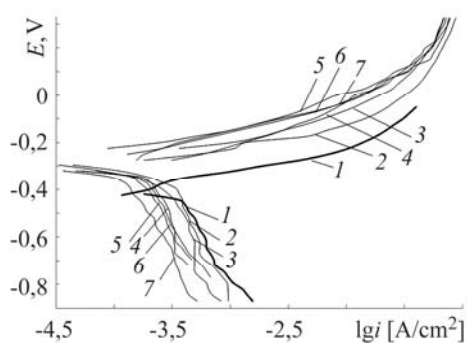


Рис. 2. Fig. 2.

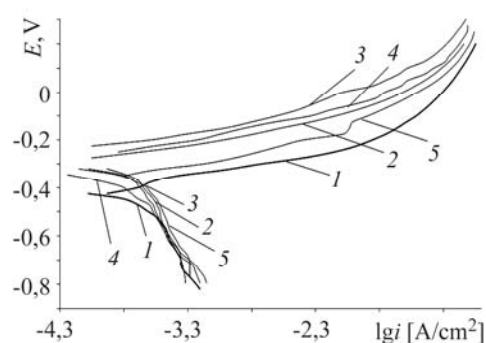


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 2. Поляризаційні криві сталі Ст3 в 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без (1) і з плівкою, сформованою після 48 h у паровій фазі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку за співвідношення інгібітора до об'єму (100 ml): 0,1 (2); 0,35 (3); 0,75 (4); 1,0 (5); 1,25 (6); 2,5 (7).

Fig. 2. The polarization behaviour of mild steel in 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without (curve 1) and with film formed after 48 h in the vapour phase of extract cake oil rapeseed at the ratio of inhibitor to volume (100 ml): 0.1 (2); 0.35 (3); 0.75 (4); 1.0 (5); 1.25 (6); 2.5 (7).

Рис. 3. Поляризаційні криві сталі Ст3 в 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без (1) і з плівкою, сформованою після 24; 48; 72 та 96 h (криві 2–5) у паровій фазі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку.

Fig. 3. Polarization behaviour of mild steel in 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without (curve 1) and with film formed after 24; 48; 72 and 96 h (curves 2–5) in the vapour phase of extract cake oil rapeseed.

**Таблиця 3. Характеристики поляризаційних кривих сталі Ст3 в 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з плівкою, сформованою упродовж 48 h у паровій фазі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку**

Кількість інгібітора (ml) на 100 ml замкнутого об'єму	Безструмовий потенціал, V	Коефіцієнт Тафеля, V		$I_{corr}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Z, %
		$b_a$	$b_c$		
Без інгібітора	-0,41	0,09	0,15	9,89	–
0,1	-0,36	0,09	0,16	5,41	45,3
0,35	-0,34	0,09	0,16	5,06	48,8
0,75	-0,30	0,10	0,16	4,01	59,5
1,0	-0,23	0,12	0,16	3,01	69,5
1,25	-0,23	0,12	0,16	3,02	69,5
2,5	-0,23	0,12	0,16	3,01	69,5

Оскільки плівка з газопарової фази формується впродовж деякого часу, досліджували вплив часу експозиції зразка зі сталі Ст3 у паровій фазі екстракту на кінетику електродних реакцій. Після обробки металу леткими фракціями екстракту вже після 24 h безструмовий потенціал зсувається в бік позитивних значень ( $E = -0,23$  V) (рис. 3 і табл. 4). Коефіцієнти Тафеля  $b_a$  вказують на зміну механізму анодного розчинення металу, а збільшення поляризованості електрода свідчить про гальмування анодної реакції корозії.

Зі зростанням часу обробки металу леткими сполуками екстракту до 48 h інгібувальна ефективність збільшується максимально ( $Z = 69,5\%$ ), що вказує на

насичення поверхні інгібітором і встановлення найміцнішого зв'язку між інгібітором і металом. Дифузійні струми відрізняються несуттєво, що свідчить про невідчутний вплив інгібітора на швидкість катодної реакції відновлення кисню. З подальшим збільшенням витримки до 72 та 96 days протикорозійна ефективність дещо падає. При цьому ступінь захисту (за поляризаційними кривими) становить 65,4 і 61,4% відповідно. Це, ймовірно, пов'язано з конкуруючим характером адсорбції різних компонентів екстрактивної частини, що призводить до десорбції деяких сполук з поверхні.

**Таблиця 4. Характеристики поляризаційних кривих сталі Ст3 в 1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> після формування захисної плівки у паровій фазі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку**

Час витримки, h	Безструмовий потенціал, V	Коефіцієнт Тафеля, V		$I_{corr}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Z, %
		$b_a$	$b_c$		
0	-0,45	0,09	0,15	9,89	–
24	-0,27	0,11	0,16	3,54	64,2
48	-0,22	0,12	0,16	3,01	69,5
72	-0,27	0,11	0,16	3,42	65,4
96	-0,34	0,11	0,16	3,81	61,4

Важливою характеристикою плівки, сформованої на поверхні металу в парі легкого інгібітора, є її здатність зберігати з часом свої захисні властивості (ефект післядії) за відсутності ЛПАК у корозивному середовищі. Тому досліджували ефект післядії плівок, утворених на металі після попереднього експонування зразків у парі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку. Встановили (табл. 5), що така плівка забезпечує ефект післядії в умовах періодичної конденсації вологи над водними розчинами 3% NaCl та 1н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Зокрема, зразки оброблені парою ЛПАК, залишались без корозійних уражень упродовж 5 та 9 days, а швидкість корозії становила 0,0356 та 0,0188 g/(m<sup>2</sup>·h) відповідно.

**Таблиця 5. Ефект післядії плівок, сформованих на сталі Ст3 із парової фази ізопропанольного екстракту шроту ріпаку (тривалість формування 120 h, експерименту – 504 h)**

Умови випробувань			Швидкість корозії $K_m^-$ , g/(m <sup>2</sup> ·h)	Z, %
Періодична конденсація вологи	3% NaCl	В паровій фазі екстракту шроту ріпаку	0,0356	90,3
		Без інгібітора	0,3663	–
	1н Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	В паровій фазі екстракту шроту ріпаку	0,0188	91,8
		Без інгібітора	0,2346	–

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що основними компонентами газопарової частини ізопропанольного екстракту шроту ріпаку є глікозиди: сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід, кетон-3,5-диметоксиацетофенон, стероїди, а також насичені і ненасичені жирні кислоти (34%) (пальмітинова, олеїнова, лінолева і оцтова). За ре-

зультатами пришивдшених випробувань в умовах вологї атмосфери та поляризаційних дослїдженнь у модельному електроліті виявили, що екстракт забезпечує високий рівень протикорозійного захисту металу за використання як із парової фази, так і на носії – інгібітованому папері. Швидкість корозії сталі зменшується зі збільшенням його концентрації. Мінімальною та достатньою для стабільного протикорозійного захисту є концентрація 1 ml інгібітора для 100 ml замкнутого об'єму на 10 cm<sup>2</sup> поверхні металу.

Формування плівки з максимальними захисними характеристиками закінчується після 48 h експонування сталі Ст3 в парі летких сполук екстракту. Вона забезпечує ефект післядії в умовах періодичної конденсації вологи над водними розчинами 3% NaCl – до п'яти діб, в 1n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – до дев'яти діб.

*РЕЗЮМЕ.* Методом газової хромато-масс-спектрометрії установлен компонентний состав летучих фракцій ізопропанольного екстракта шрота рапса (семеїства Brassicaceae). Установлено близько 20 компонентів, основними из которых являются гликозиды, кетоны, альдегиды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты и стероиды. Выявлено, что экстракт обеспечивает высокую степень противокоррозионной защиты металла как летучий ингибитор коррозии в условиях периодической конденсации влаги. Зафиксировано, что скорость коррозии стали снижается с увеличением его концентрации, а процесс образования пленки из паровой фазы имеет пролонгированный характер. Пленка, формируемая на поверхности стали из парогазовой фазы экстракта, обеспечивает эффект последействия на уровне 90% в течение 504 h в условиях периодической конденсации влаги.

*SUMMARY.* The volatiles of ethanol extract of cake oil rapeseed (*Brassica napus*) were analysed by gas chromatography-mass spectrometry. In total, 20 volatiles were identified with glycosides, ketone, alkaloid, aldehyde being the major components. The results show that extract of oil cake rapeseed is a good volatile inhibitor of corrosion in simulated atmospheric water. Effect of immersion time the steel in volatile phase of inhibitor on inhibition effectiveness was studied and discussed. It was found that the rate of corrosion of steel decreases with increased concentration of isopropanol extract of oil cake rape seed, and the process of film formation from the vapour phase is prolonged nature. The film formed from the steel surface from the vapour-gas phase of the extract provides this afteraction effect on the level of 90% for 504 h under periodic moisture condensation.

1. Чигиринець Е. Э., Воробьева В. И., Гальченко Г. Ю. Исследование защитной способности пленок летучих ингибиторов коррозии, разработанных на основе растительного сырья // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 273–276.
2. Чигиринець О. Е., Воробйова В. І. Визначення протикорозійної ефективності рослинних екстрактів // Наук. вісті “КПІ”. – 2010. – № 6. – С. 152–155.
3. Чигиринець О. Е., Гальченко Г. Ю., Воробйова В. І. Протикорозійні властивості шишок хмелю // Там же. – 2012. – № 3. – С. 152–155.
4. Пути повышения эффективности летучих ингибиторов растительного происхождения / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Г. Ю. Гальченко, С. Ю. Липатов // Вісник Чернігівськ. держ. техн. ун-ту. – 2011. – № 3 (51). – С. 152–156.
5. El-Etre A. Y. and Abdallah M. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water // Corr. Sci. – 2005. – 47, № 2. – P. 385–390.
6. El-Etre A. Y. Inhibitor of acid corrosion of aluminum using vanillin // Ibid. – 2001. – 43, № 2. – P. 1031–1039.
7. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 470 с.
8. Кузнецов Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов // Защита металлов. – 2002. – 38, № 2. – С. 122–131.

Одержано 30.11.2012