

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»

РУБЛЬОВА ЄЛИЗАВЕТА ДМИТРІВНА

УДК 544.636.23; 620.197.3

**ПОХІДНІ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ – КОМПЛЕКСНІ
ІНГІБІТОРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ І СУПУТНИХ ПРОЦЕСІВ НА
НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ В НЕЙТРАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор
Данилов Фелікс Йосипович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
директор НДІ Гальванохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Чигиринець Олена Едуардівна
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри фізичної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Полонський Володимир Анатолійович
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «___»_____201__ року о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8)

Автореферат розісланий «___»_____201__ р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Корозія, біообростання і солевідкладення є причиною зниження ефективності роботи теплообмінного обладнання та його виходу з ладу. Проблема запобігання цих небажаних явищ може бути вирішена шляхом введення до водооборотних систем інгібіторів, які володіють поверхнево-активними і комплексоутворюючими властивостями. Одним із найбільш перспективних напрямів при розробці вискоелективних промислових інгібіторів корозії сталі і солевідкладення є використання синтетичних водорозчинних полімерів, зокрема полігексаметиленгуанідину, який має біоцидні властивості і входить до складу інгібіторів корозії сталі в кислих середовищах. Однак ефективність його дії при корозії сталі в нейтральних розчинах залишається недостатньою. Крім того, полігексаметиленгуанідин практично не впливає на процес солевідкладення. Підвищити ефективність його дії можна за рахунок прищеплення до полімеру різних функціональних груп, які можуть специфічно взаємодіяти з поверхнею металу і утворювати розчинні форми комплексів з іонами кальцію і магнію. Модифікація поліелектролітів дозволяє здійснити значний прогрес при створенні інгібіторів корозії, солевідкладення і біообростання (в теплоенергетиці, металургійній, нафтогазовидобувній та переробній промисловості), вискоелективних коагулянтів і флокулянтів (для технологій гідрометалургії і водопідготовки), промоторів адгезії металокорду і гуми (в шинній промисловості) тощо.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано відповідно до плану науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Наноструктурні поліелектролітні комплекси – нові ефективні деемульгатори, інгібітори солевідкладення і корозії металів та стабілізатори емульсійного біопалива» (№ держреєстрації 0113U000016; 2013-2014 рр.), «Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0114U002802; 2014-2015 рр.)

Мета і задачі дослідження

Мета роботи – встановлення закономірностей впливу модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів на процеси електрохімічної корозії, фазоутворення і біообростання, які перебігають на поверхні сталі в нейтральних середовищах, і створення нового ефективного інгібітора комплексної дії.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- встановити вплив модифікації полігексаметиленгуанідину гідрохлориду на адсорбційну поведінку в багатофазній системі;
- встановити вплив адсорбції похідних полігексаметиленгуанідину на перебіг електрохімічної корозії і фазоутворення;
- показати, як змінюються біоцидні властивості полігексаметиленгуанідину в результаті прищеплення різних функціональних груп і комплексоутворенні;

– вибрати оптимальний склад інгібітора комплексної дії для низьковуглецевої сталі в нейтральному середовищі.

Об'єкт дослідження – міжфазні та електрохімічні процеси в нейтральних середовищах за участю іоногенних поліелектролітів та їх комплексів.

Предмет дослідження – закономірності адсорбції, інгібіторні і бактерицидні властивості похідних полігексаметиленгуанідину на низьковуглецевій сталі в нейтральному середовищі.

Методи дослідження – гравіметричний і вольтамперометричний (дослідження впливу похідних полігексаметиленгуанідину на швидкість електрохімічної корозії сталі); кулоностатичний (дослідження адсорбції похідних полігексаметиленгуанідину і кінетики анодного розчинення заліза); метод Вільгельмі (вимірювання поверхневого натягу на межі розчин / повітря); титрометричний (визначення вмісту солей жорсткості в розчині); дисково-дифузійний метод (дослідження бактерицидних властивостей похідних полігексаметиленгуанідину та їх комплексів); метод електрофорезу (визначення заряду і електрокінетичного потенціалу поверхні); рентгенофазовий аналіз (дослідження впливу на фазовий склад осаду карбонату кальцію); растрова електронна мікроскопія (визначення форми і розмірів кристалів карбонату кальцію); УФ-, ІЧ-спектроскопія (підтвердження утворення металокомплексів модифікованих полігексаметиленгуанідинів); метод екстракції (визначення коефіцієнтів гідрофобності похідних полігексаметиленгуанідину).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше здійснено комплекс досліджень структури і фізико-хімічних властивостей модифікованих похідних полігексаметиленгуанідину, який дозволив:

– встановити закономірності адсорбції модифікованих похідних полігексаметиленгуанідину і показати, що прищеплення карбоксильних і фосфонових груп, а також формування металокомплексів приводить до зростання його адсорбційної здатності на різних межах поділу фаз;

– показати, що введення в молекулу полігексаметиленгуанідину карбоксильних і фосфонових груп та формування їх цинкових комплексів приводить до збільшення інгібуючого ефекту при корозії сталі. Цей ефект пов'язаний з високими адсорбційними параметрами поліелектролітів, які досліджувались;

– встановити, що похідні полігексаметиленгуанідину здатні запобігати солевідкладенню за рахунок зв'язування іонів кальцію і магнію в розчинні форми комплексу та їх адсорбції на кристалах осаду, що приводить до блокування центрів кристалізації і змінення фазового складу осадів;

– показати, що біоцидні властивості полігексаметиленгуанідину посилюються в результаті прищеплення до нього карбоксильних і фосфонових груп, а також при формуванні цинкових комплексів.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені закономірності впливу модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів на процеси корозії низьковуглецевої сталі і фазоутворення можуть бути використані при розробці інгібіторів корозії, солевідкладення та

біообростання. Запропоновано високоефективну композицію комплексної дії, яка може бути використана в системах оборотного водопостачання.

Особистий внесок здобувача. Автором отримані експериментальні дані, проведена їх обробка та аналіз. Постановка задач дослідження, обговорення та узагальнення результатів роботи, підготовка публікацій до друку виконані спільно з д.х.н., проф. Образцовим В. Б. і д.х.н., проф. Даниловим Ф. І. за активної участі здобувача. Автор висловлює подяку за участь в синтезі та дослідженні складу і будови модифікованих карбоксильними та фосфоновими групами полігексаметиленгуанідинів к.х.н., доц. К. В. Яновій та к.х.н. В. О. Головенко (ДВНЗ УДХТУ), за допомогу в проведенні УФ-досліджень к.х.н. О. В. Величко (ДВНЗ УДХТУ), за сприяння в дослідженні біоцидних сполук А. В. Рубльовій (Бактеріологічна лабораторія КЗ Першотравенської центральної міської лікарні, Дніпропетровської області).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були надані на 13 конференціях: III Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні каразінські читання – 2011" (Харків, 2011); V, VI Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ 2011, 2013); VI Українському електрохімічному з'їзді (Дніпропетровськ, 2011); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012); X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2012); XI, XII Міжнародній конференції "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" (Львів, 2012, 2014); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2013); III Міжнародній конференції "Електрохімічний захист та корозійний контроль", (Сєверодонецьк, 2013); II Міжнародній конференції "Прикладна фізико-неорганічна хімія" (Севастополь, 2013), I Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів і молодих учених "Перспективні лакофарбові матеріали та покриття: теорія і практика" (Дніпропетровськ/Дніпродзержинськ, 2014), XII Warszawskim Seminarium Doktorantów Chemików (Warszawa, 2015).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано в 8 статтях, з них 2 статті в журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз даних; 4 статті у журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України (хімічні науки), де можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук; 9 тезах доповідей. Подано 1 заявку на патент.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з переліку умовних скорочень, вступу, аналітичного огляду, п'яти експериментальних розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках друкованого тексту, містить 43 рисунки, 26 таблиць, список використаної літератури з 196 джерел та 7 додатків на 8 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі виконано критичний аналіз сучасних інгібіторів корозії і солевідкладення в нейтральних середовищах, а також розглянуто механізми їх дії. Показано, що більшість інгібіторів, на відміну від полігексаметиленгуанідинів, не володіють біоцидною дією, тобто не є універсальними. Шляхом прищеплення до гуанідинового ланцюга карбоксильних і фосфонових груп можна змінити адсорбційні властивості і підвищити ефективність інгібування солевідкладень. На підставі аналізу літературних даних визначено мету і завдання дослідження.

У другому розділі описані методи експериментальних досліджень, охарактеризовані реактиви та вимірювальна апаратура.

В якості комплексних інгібіторів в роботі використовувалися полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГ) і його похідні, що містять карбоксильні (ПГК) і фосфонові групи (ПГФ), їх асоціати з натрій гептилсульфонатом (ГС) та п-толуолсульфо кислотою (ТСК) та цинкові комплекси. Цинкові комплекси формувалися шляхом додавання до розчинів поліелектролітів, нагрітих до 60°C, розчину цинк сульфату кваліфікації «х.ч.» в мольному співвідношенні 1:100 відповідно до утворення однорідної в'язкої суміші, розчинної у воді.

ІЧ-спектри похідних полігексаметиленгуанідину та їх комплексів отримані в діапазоні 400-4000 cm^{-1} за допомогою спектрофотометра Specord M40. УФ-спектри отримані за допомогою спектрофотометра СФ-46 в діапазоні 190-400 нм.

Електрохімічні дослідження здійснювали вольтамперометричним (з використанням універсального полярографа ПУ-1) та кулоностатичним (за допомогою методики, розробленої в лабораторії НДІ Гальванохімії) методами. Використовували триелектродну скляну комірку з робочим електродом зі сталі СтЗпс, допоміжним – з нержавіючої сталі, та хлоридсрібним електродом порівняння. Дослідження здійснювали в 3%-ному розчині NaCl.

Поверхневий натяг визначали методом Вільгельмі з використанням аналітичних вагів Vibra НТ-120 і платинової пластини з розмірами 59,7×0,3×7,4 мм.

Ефективність інгібування солевідкладень оцінювалася титрометричним методом відповідно до стандарту СТ 17-03-02.

Адсорбцію похідних полігексаметиленгуанідину на порошок CaCO_3 з питомою поверхнею 0,21 m^2/g визначали за зменшенням вмісту адсорбату в розчині при його контакті з адсорбентом протягом 60 хв.

Вплив похідних полігексаметиленгуанідину на фазовий склад осаду кальцій карбонату визначали рентгенофазовим аналізом (дифрактометр ДРОН-3 в монохроматизованому Cu-K_α -випромінюванні).

Мікрофотографії кристалів кальцій карбонату отримували з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І.

Бактерицидні властивості полігексаметиленгуанідину та його похідних досліджували дисково-дифузійним методом. В якості тест-культур використовували штами: *KL pneumoniae SPP*; *KL pneumoniae KLP*; *S. Aureus GISA*; *S. Aureus VRSA*; *S. Aureus MRSA*; *E. Coli O104:H4*; *E. Coli K-12*; *Candida*.

Третій розділ присвячено вивченню будови похідних полігексаметиленгуанідину і дослідженню їх адсорбції на різних межах поділу фаз: розчин/метал, розчин/повітря, розчин/кальцій карбонат.

Комплексоутворення модифікованих полігексаметиленгуанідинів з іонами Zn^{2+} підтверджено фіксацією зміщення смуг поглинання в ІЧ-спектрах в довгохвильову область і появою нових смуг.

Адсорбцію похідних полігексаметиленгуанідину на сталевому електроді визначали на підставі значень ємності подвійного електричного шару (C_d , мкФ/см²), які отримано кулоностатичним методом при стаціонарному потенціалі ($E = -0,49$ В). Обробка даних велася при допущенні справедливості моделі двох паралельних конденсаторів:

$$\theta = \frac{C_d^0 - C_{di}}{C_d^0 - C'_d}, \quad (1)$$

де θ – ступінь заповнення поверхні електрода органічним адсорбатом; C_d^0 , C_{di} – ємності подвійного шару в розчині фону та в розчині адсорбату відповідно; C'_d – ємність подвійного шару при граничному заповненні поверхні електрода адсорбатом.

Обробка експериментальних ізотерм адсорбції у відповідних координатах дозволила встановити, що у вибраному діапазоні рН вони адекватно описуються рівнянням ізотерми Ленгмюра (рис. 1):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{Vc}{1 + Vc}, \quad (2)$$

де Γ – величина адсорбції; Γ_∞ – значення граничної адсорбції; c – рівноважна концентрація адсорбату; V – константа адсорбційної рівноваги.

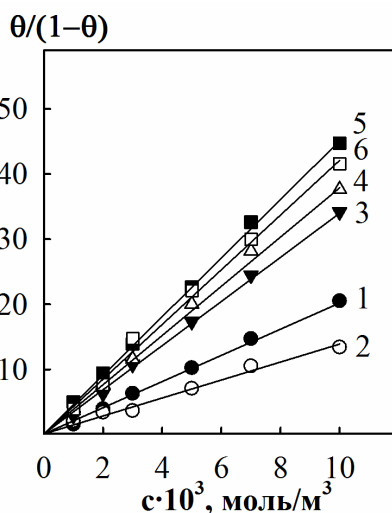


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПГ (1), ПГК (2), ПГФ (3), Zn^{2+} ПГ (4), Zn^{2+} ПГК (5), Zn^{2+} ПГФ (6) на сталевому електроді (3% NaCl, T = 293 К, рН 6)

Адсорбційні параметри похідних полігексаметиленгуанідину на сталевому електроді та на межі розчин/повітря (3% NaCl, T = 293 K, pH 6)

| Адсорбат | $V \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль | $-\Delta\bar{G}^0$, кДж/моль | $V \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль | $-\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, кДж/моль | $-\Delta\bar{G}_{A/P}^0$, кДж/моль |
|----------------------|---|----------------------------------|---|--|--|
| | розчин/метал | | розчин/повітря | | |
| ПГ | 2,02 | 45,15 | 0,84 | 43,01 | 59,94 |
| ПГК | 1,39 | 44,24 | 0,70 | 42,57 | 59,47 |
| ПГФ | 3,40 | 46,42 | 0,40 | 41,21 | 63,01 |
| Zn ²⁺ ПГ | 3,79 | 46,68 | 1,16 | 43,80 | 60,68 |
| Zn ²⁺ ПГК | 4,51 | 47,11 | 2,30 | 45,47 | 59,44 |
| Zn ²⁺ ПГФ | 4,21 | 46,94 | 3,10 | 46,19 | 58,55 |

Як впливає з рис. 1 і табл. 1, адсорбція похідних полігексаметиленгуанідину на сталевому електроді суттєво зростає в ряду ПГК < ПГ < ПГФ < Zn²⁺ПГ < Zn²⁺ПГК < Zn²⁺ПГФ. В таблиці також наведені дані, що характеризують адсорбцію похідних полігексаметиленгуанідину на межі розчин/повітря.

Адсорбція ПГК на межі розчин/метал виявилася нижчою, ніж у випадку ПГ, що може бути пов'язано з деякою гідрофільністю карбоксильних груп. У випадку ПГФ константа адсорбційної рівноваги збільшилася майже в 2 рази в порівнянні з немодифікованим полігексаметиленгуанідином, що може бути пов'язано зі специфічною взаємодією фосфонових груп з поверхнею металу. Додаткове посилення адсорбції на межі розчин/метал спостерігається при формуванні цинкових комплексів.

Значення вільної енергії адсорбції поліелектролітів на сталевому електроді ($\Delta\bar{G}^0$) з урахуванням конкурентного характеру адсорбції визначається балансом вільних енергій окремих процесів, які супроводжують адсорбцію:

$$\Delta\bar{G}^0 = \Delta\bar{G}_{A/P}^0 + \Delta\bar{G}_{A/B}^0 - \Delta\bar{G}_{P/P}^0, \quad (3)$$

де $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$ – енергія взаємодії органічного адсорбату з розчинником, яка приблизно дорівнює вільній енергії адсорбції поліелектролітів на межі розчин / повітря; $\Delta\bar{G}_{A/P}^0$ – енергія взаємодії адсорбату з адсорбентом; $\Delta\bar{G}_{P/P}^0$ – енергія взаємодії розчинника з адсорбентом, яка для сталі, згідно з літературними даними, складає -57,8 кДж/моль.

Аналіз складових $\Delta\bar{G}^0$ (див. табл. 1) показує, що при модифікації полігексаметиленгуанідину відбувається зміна як гідрофільності молекул, так і енергії взаємодії адсорбату з металом.

Молекули модифікованих полігексаметиленгуанідинів містять іоногенні групи, які в залежності від pH можуть набувати відповідного заряду, що, в свою чергу, обумовлює зміну конформації молекули та появу додаткової електростатичної взаємодії з адсорбентами. Це приводить до зміни адсорбційних параметрів макромолекул в залежності від pH середовища.

Адсорбцію поліелектролітів на межі розчин/ CaCO_3 визначали за зміною їх концентрації в розчині при контакті з твердим адсорбентом. Отримані дані дозволили розрахувати значення адсорбції, побудувати ізотерми, які виявилися лінійними в координатах Ленгмюра (рис. 2), і на підставі ізотерм розрахувати значення граничної адсорбції досліджуваних об'єктів (Γ_∞), константи адсорбційної рівноваги (В) і вільної енергії Гібса (ΔG^0) на межі розчин / кальцій карбонат (табл. 2).

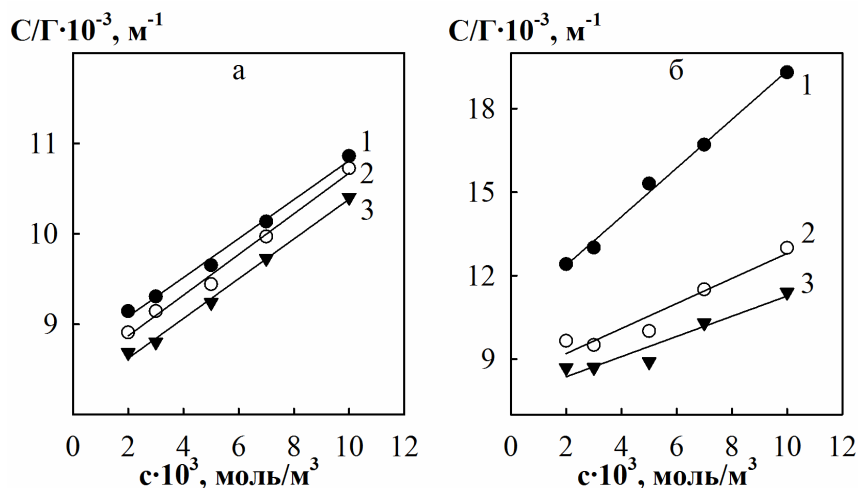


Рис. 2. Ізотерми адсорбції поліелектролітів (а) та їх цинкових комплексів (б) на поверхні кальцій карбонату (1 – ПГ; 2 – ПГК; 3 – ПГФ; $T = 293 \text{ K}$, $\text{pH} 6$)

Розрахунок енергії взаємодії адсорбату з поверхнею кальцій карбонату ($\Delta \bar{G}_{\text{A/П}}^0$) виконували згідно з рівнянням (3) з припущенням, що енергія взаємодії води з поверхнею кальцій карбонату складає $-31,0 \text{ кДж/моль}$.

Таблиця 2

Адсорбційні параметри похідних полігексаметиленгуанідину на поверхні кальцій карбонату

| Адсорбент | $\Gamma_\infty \cdot 10^7$, моль/м ² | В, м ³ /моль | $-\Delta G^0$, кДж/моль | $-\Delta \bar{G}_{\text{A/В}}^0$, кДж/моль | $-\Delta \bar{G}_{\text{A/П}}^0$, кДж/моль |
|----------------------|---|-------------------------|-----------------------------|--|--|
| ПГ | 4,2 | 29,3 | 35,4 | 43,01 | 23,39 |
| ПГК | 4,8 | 26,5 | 35,2 | 42,57 | 23,63 |
| ПГФ | 4,5 | 31,6 | 35,6 | 41,21 | 25,39 |
| Zn^{2+} ПГ | 1,7 | 51,1 | 36,8 | 43,80 | 24,00 |
| Zn^{2+} ПГК | 2,2 | 61,7 | 37,3 | 45,47 | 22,83 |
| Zn^{2+} ПГФ | 2,2 | 68,5 | 37,5 | 46,19 | 22,31 |

Аналіз наданих в таблиці 2 даних показує, що значення граничної адсорбції ПГ, ПГК і ПГФ практично не змінюються, а в присутності іонів цинку знижуються більше, ніж в два рази, що може бути обумовлено укрупненням макромолекул поліелектролітів внаслідок зміни їх конформації при комплексоутворенні з іонами цинку. Значення константи адсорбційної рівноваги збільшувалося в ряду ПГК < ПГ < ПГФ внаслідок специфічної взаємодії з поверхнею кальцій карбонату. При комплексоутворенні з іонами

цинку адсорбція зростала приблизно вдвічі, а найбільше значення константи адсорбційної рівноваги спостерігалось у випадку Zn^{2+} ПГФ. Цей ефект пов'язаний зі зміною гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул при комплексоутворенні і посиленням їх виштовхування розчинником на межу поділу фаз.

Таким чином, модифікація полігексаметиленгуанідину приводить до підвищення адсорбції на межах поділу фаз розчин/метал і розчин /кальцій карбонат, що обумовлено зміною гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул та специфічною взаємодією з адсорбентом. Формування цинкових комплексів збільшує адсорбцію вихідних олігомерів, що пов'язано зі зміною гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул.

В четвертому розділі розглянуто вплив модифікованих полігексаметиленгуанідинів на швидкість електрохімічної корозії сталі в нейтральному середовищі. Як видно з рис. 3, наявність в розчині похідних полігексаметиленгуанідину приводить до гальмування корозійних процесів на сталі.

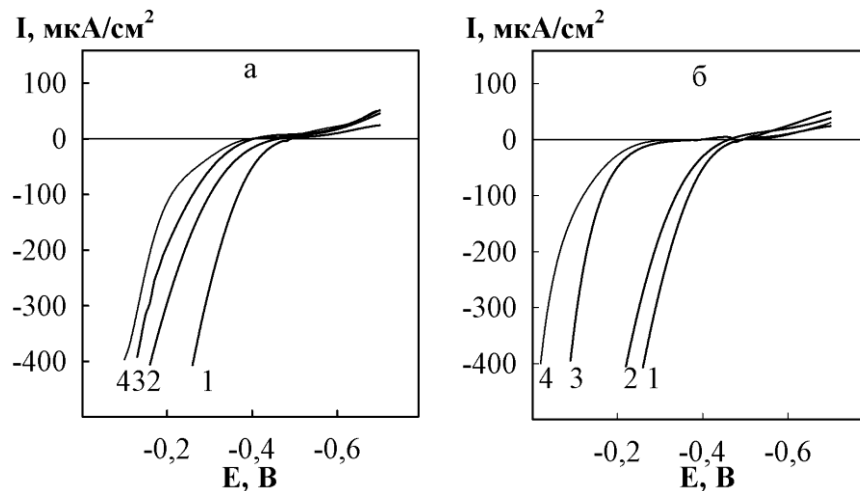


Рис. 3. Вольтамперограми сталевго електроду в присутності поліелектролітів (а) та їх цинкових комплексів (б) (1 – 3% NaCl; 2 – ПГ; 3 – ПГК; 4 – ПГФ; $T = 290$ К; $c_{PE} = 30$ г/м³)

Обробка вольтамперограм в напівлогарифмічних координатах дозволила отримати значення коефіцієнтів Тафеля (b_a), стаціонарних потенціалів ($E_{ст}$), густин струмів корозії (I_k) та коефіцієнтів гальмування корозії ($m = I_k^0 / I_k^i$, де I_k^0 , I_k^i – густини струмів корозії у фоновому електроліті і в розчині поліелектроліту відповідно) (табл. 3).

Коефіцієнти Тафеля для анодного процесу в присутності похідних полігексаметиленгуанідину змінювалися слабо і свідчили про уповільнене перенесення заряду при розчиненні заліза. Стаціонарний потенціал сталевго електроду змінювався несуттєво, що характерно для інгібіторів змішаного типу. У присутності цинкових комплексів стаціонарний потенціал зміщувався в бік більш позитивних потенціалів. Це свідчило про те, що цинкові комплекси, на відміну від базових олігомерів, є інгібіторами анодного типу.

Електрохімічні характеристики сталевго електрода в нейтральному середовищі в присутності поліелектролітів ($c_{\text{ПЕ}} = 30 \text{ г/м}^3$, 3% NaCl, $T = 290 \text{ К}$)

| Поліелектроліт | b_a , мВ | $-E_{\text{ст}}$, В | I , мкА/см ² | m |
|----------------------|------------|----------------------|---------------------------|-----|
| Відсутній | 56,6 | 0,53 | 12,8 | — |
| ПГ | 56,0 | 0,51 | 5,9 | 2,2 |
| ПГК | 55,4 | 0,48 | 5,5 | 2,3 |
| ПГФ | 50,4 | 0,44 | 5,1 | 2,5 |
| Zn ²⁺ ПГ | 61,2 | 0,49 | 10,1 | 1,3 |
| Zn ²⁺ ПГК | 85,4 | 0,35 | 2,6 | 4,9 |
| Zn ²⁺ ПГФ | 67,8 | 0,41 | 1,9 | 6,7 |

Густина струму корозії сталі в присутності ПГ, ПГК та ПГФ зменшувалася більш ніж в 2 рази, при цьому вона практично не залежала від природи поліелектроліту. Максимальний ефект гальмування корозії спостерігався в системах, що містять Zn²⁺ПГК і Zn²⁺ПГФ. Коефіцієнт гальмування розчинення сталі для цих комплексів виявився в 2-2,5 рази вище, ніж для поліелектролітів. Слід зазначити, що іони цинку у відсутності поліелектролітів не змінюють швидкості розчинення сталі.

Аналіз вольтамперограм, отриманих у присутності похідних полігексаметиленгуанідину, стає неоднозначним у зв'язку з неминучою зміною адсорбції поліелектролітів зі зміною потенціалу електрода, і тому в цьому випадку доцільно використовувати кулоностатичні вимірювання швидкості корозії при постійному потенціалі електрода.

Дослідження, здійснені з використанням кулоностатичного методу, дозволили встановити, що значення коефіцієнтів гальмування електродного процесу при стаціонарному потенціалі зростають зі збільшенням концентрації інгібітора в розчині (рис. 4 а).

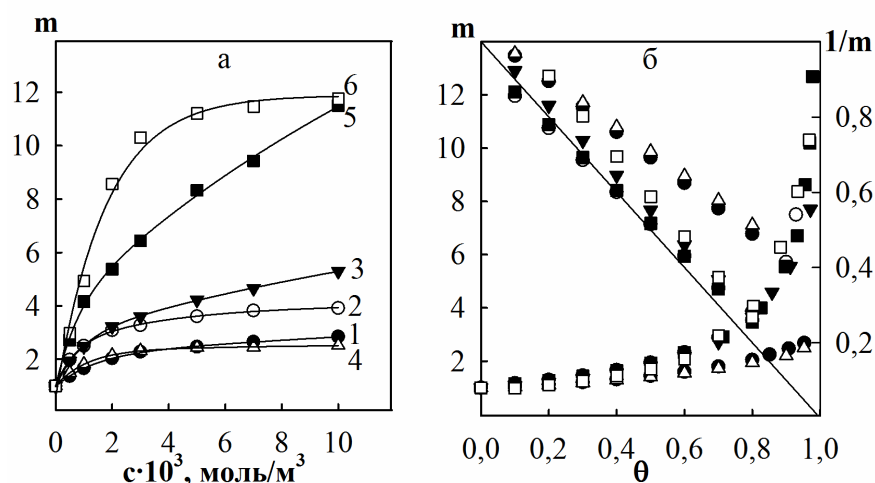


Рис. 4. Залежність гальмування корозії сталі від концентрації (а) та від ступеня заповнення поверхні ПГ (●); ПГК (○); ПГФ (▼); Zn²⁺ПГ (Δ); Zn²⁺ПГК (■); Zn²⁺ПГФ (□) (рН 6)

Порівняння цих даних з відповідними ізотермами адсорбції свідчать про адсорбційну природу інгібуючого ефекту поліелектролітів. Залежність

коефіцієнтів гальмування від ступеня заповнення поверхні адсорбатом має гіперболічний характер, тобто m різко зростає при наближенні до максимального значення θ (рис. 4 б).

Обробка експериментальних даних в координатах $1/m - \theta$ свідчить, що ця залежність, в основному, коректно описується рівнянням $1/m = 1 - \theta$, тобто інгібуючий ефект пов'язано з блокуванням поверхні електрода, а відхилення даних від цієї моделі пов'язано з різною конформацією макромолекул і наявністю активаційної складової інгібуювання реакції перенесення заряду.

Таким чином, ефективність інгібуювання швидкості корозії похідними полігексаметиленгуанідину обумовлена, переважно, адсорбційною здатністю сполук, проте істотний внесок у зміну інгібаторної дії вносить активаційний і конформаційний фактори.

В п'ятому розділі розглянуто вплив похідних полігексаметиленгуанідину на процеси відкладення карбонатних солей. Зі збільшенням концентрації поліелектролітів їх інгібаторна дія посилювалася, причому більшою мірою у разі ПГФ (рис. 5). Цинкові комплекси поліелектролітів в порівнянні з олігомерами знижували солевідкладення більш ефективно.

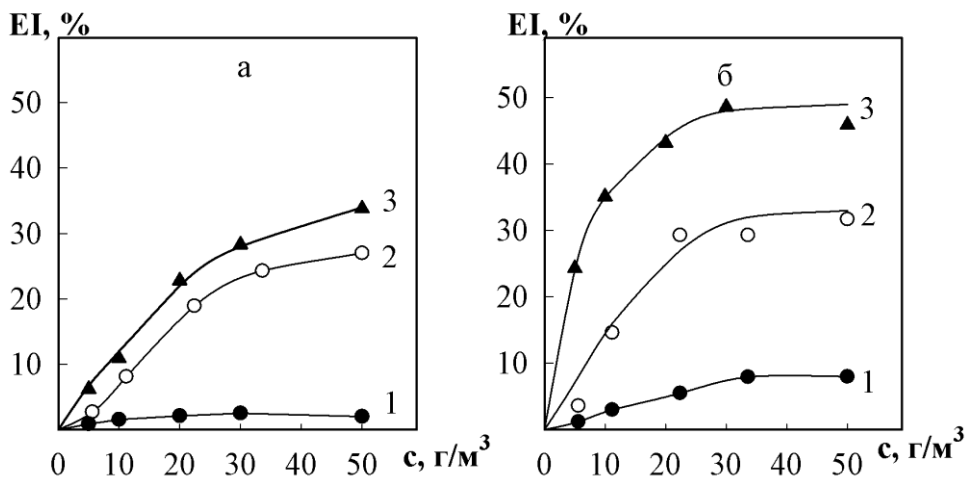


Рис. 5. Залежність ефективності інгібуювання солевідкладення від концентрації поліелектролітів (а) і їх цинкових комплексів (б) (1 – ПГ, 2 – ПГК, 3 – ПГФ)

Вочевидь, ефективність інгібуювання солевідкладення (EI) визначається двома складовими: термодинамічним (EI_T) і кінетичним (EI_K) факторами гальмування процесу солевідкладення. Термодинамічний фактор характеризує утворення водорозчинних комплексів поліелектролітів з іонами кальцію та магнію. Кінетичний фактор визначається адсорбцією органічних сполук на поверхні зародків кристалів солей. Кількісно розрахувати значення EI_T і EI_K з даних, наведених у роботі, не можливо, але отримані результати дозволяють якісно оцінити внесок наведених факторів в сумарний ефект.

Порівняння спектрів поглинання поліелектролітів та їх комплексів у присутності іонів кальцію у розчині дозволило дійти до висновку, що поліелектроліти утворюють комплекси з іонами кальцію, при цьому комплекси ПГ і ПГК з кальцієм є більш міцними, ніж з цинком, а в разі ПГФ більш міцними є цинкові комплекси.

Слід зазначити, що характер залежностей ЕІ - с (див. рис. 5) подібний до ізотерм адсорбції, і при високих концентраціях поліелектролітів та їх комплексів спостерігається досягнення граничного значення ефективності інгібування солевідкладення. Це може бути ознакою того, що ефекти інгібування значною мірою пов'язані з адсорбцією, тобто з блокуванням центрів зростання кристалів, що приводить до зміни швидкості утворення і структури осаду. Найбільш ефективним при інгібуванні процесу солевідкладення виявився цинковий комплекс ПГФ, який, як було показано вище, є більш міцним у порівнянні з кальцієвим. У цьому випадку посилення ефективності інгібування солевідкладення очевидно пов'язане з адсорбцією Zn^{2+} ПГФ на поверхні кальцій карбонату.

Адсорбція поліелектролітів на поверхні кристалів може приводити до зміни його морфології. Аналіз електронно-мікроскопічних зображень (рис. 6) показав, що присутність поліелектролітів була наслідком укрупнення осаду і появи ромбічної структури. Наявність кристалів голчастої і ромбічної структури свідчить про поліморфність осаду.

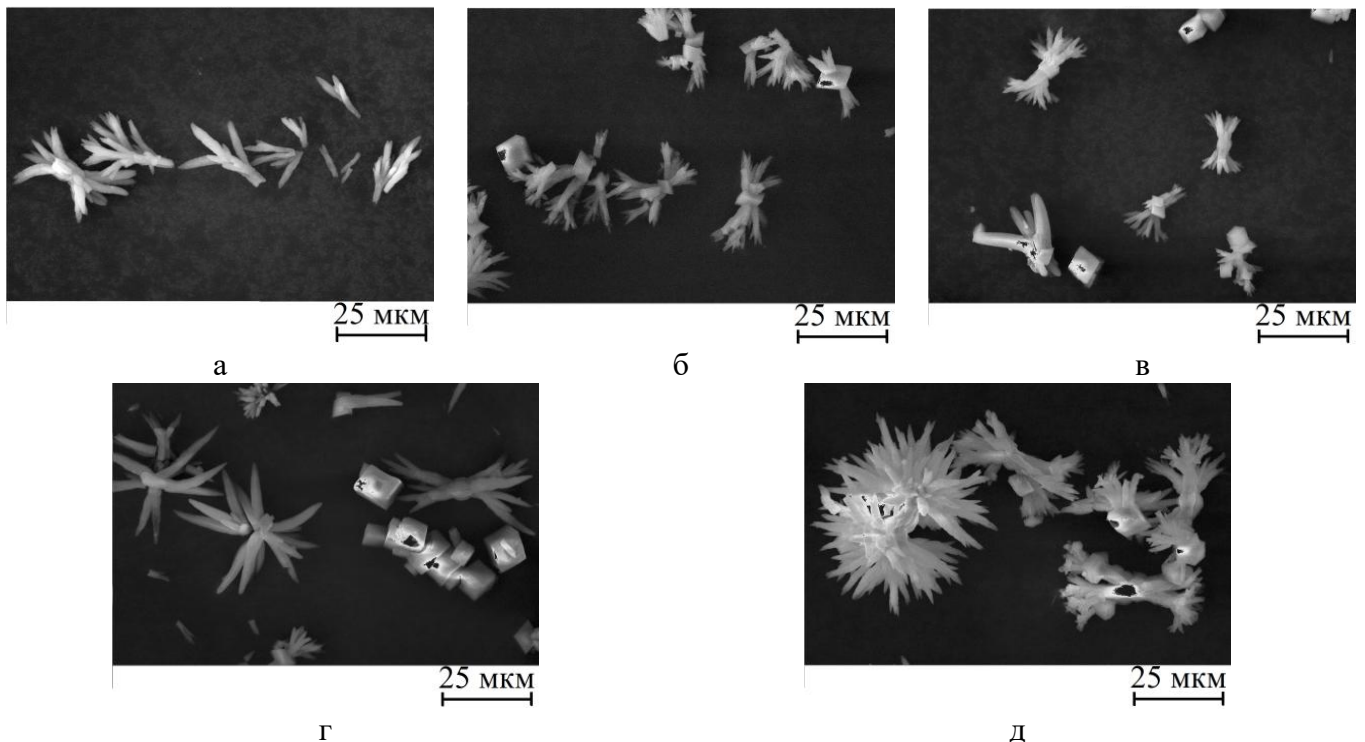


Рис. 6. Електронно-мікроскопічні зображення карбонатних відкладень у відсутності добавок (а) і в присутності ПГК (б); ПГФ (в); Zn^{2+} ПГК (г); Zn^{2+} ПГФ (д) ($c_{ПГК, ПГФ} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/м³; $c_{Zn^{2+}} = 0,1$ моль/м³)

Присутність поліелектролітів і їх цинкових комплексів в розчині приводить до збільшення вмісту фази кальциту і зниження вмісту фази арагоніту в осаді. Найбільше збільшення фази кальциту спостерігалось при наявності в розчині ПГФ – зміст кальциту збільшився на 28,5%, а у разі Zn^{2+} ПГФ – на 21,0%.

Зміни структури і фазового складу осаду пов'язані з адсорбцією поліелектролітів та їх комплексів, яка селективно впливає на швидкість

зростання граней кристалів, що приводить до зміни їх форми. Таким чином, можна вважати основною причиною впливу досліджуваних композицій на поліморфні форми, морфологію і розмір часток специфічну адсорбцію полімерів на сформованих гранях кальцій карбонату, причому розходження в силі адсорбційної взаємодії, обумовлене природою поліелектроліту і визначає кінцеву поліморфну форму карбонатних відкладень.

В шостому розділі досліджені біоцидні властивості поліелектролітів і їх цинкових комплексів (рис. 7).

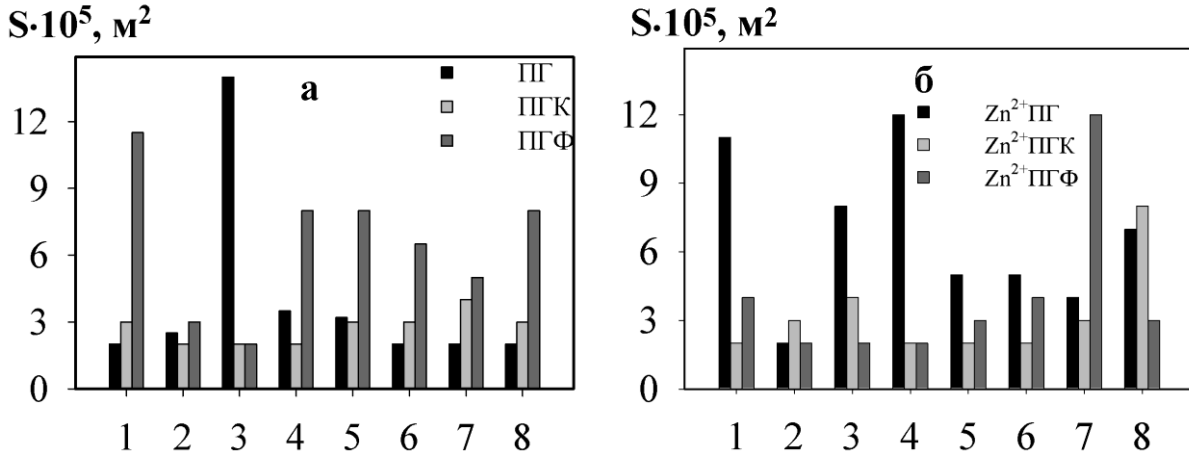


Рис. 7. Площі ураження мікроорганізмів: 1 – *KL pneumoniae* KLP; 2 – *KL pneumoniae* SPP; 3 – *S. Aureus* GISA; 4 – *S. Aureus* VRSA; 5 – *S. Aureus* MRSA; 6 – *E. Coli* O104:H4; 7 – *E. Coli* K-12; 8 – *Candida* під дією поліелектролітів (а) та їх цинкових комплексів (б) ($c_{PE} = 1 \cdot 10^{-5} M$)

Поліелектроліти та їх цинкові комплекси проявляли біоцидні властивості, однак резистентність мікроорганізмів до них виявилася різною. Відносно *S. Aureus* GISA найбільшу біоцидну дію проявляв ПГ, а біоцидна дія ПГК і ПГФ значно йому поступається. Інші мікроорганізми є більш стійкими до ПГ, загибель бактерій спостерігається на площі в 20-30 mm^2 . Бактерицидна дія ПГК виявилась ненабагато більшою, ніж ПГ. Максимальна площа ураження більшості мікроорганізмів спостерігається у разі ПГФ.

Формування цинкових комплексів ПГ та ПГК приводить до збільшення біоцидної активності поліелектролітів. Формування цинкового комплексу з ПГФ приводить до зниження його біоцидної активності до всіх мікроорганізмів, які було досліджено за винятком *E. Coli* K-12.

На підставі викладених вище досліджень у сьомому розділі розроблено і здійснено лабораторні дослідження нового комплексного інгібітора корозії і солевідкладення з біоцидними властивостями (КІКС-Б). КІКС-Б являє собою водний розчин цинкового комплексу модифікованого фосфоновими групами полігексаметиленгуанідину з масовою часткою поліелектроліту 12%. Як свідчать здійснені лабораторні дослідження (акт випробувань наведено у додатку до дисертації), експериментальний зразок інгібітора КІКС-Б володіє високою інгібуючою дією при солевідкладенні і зниженні швидкості корозії сталі в нейтральному середовищі, а також володіє високою біоцидною дією. При концентрації 30 $г/м^3$ інгібітор знижує швидкість корозії сталі СтЗпс в

нейтральному середовищі в 9 разів і зменшує солевідкладення на 42%. Крім цього, інгібітор КІКС-Б володіє високою біоцидною дією за відношенням до широкого спектра мікроорганізмів.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при модифікуванні молекул полігексаметиленгуанідину карбоксильними і фосфоновими групами адсорбційна здатність на межах поділу фаз розчин/метал, розчин/кальцій карбонат, розчин/повітря істотно зростає в ряду ПГ < ПГК < ПГФ. Це пов'язано зі зміною гідрофобної взаємодії макромолекул в розчині, а також специфічною взаємодією карбоксильних і фосфонових груп з поверхнею адсорбенту, зміною заряду і конформації поліелектролітів. Утворення комплексів модифікованих полігексаметиленгуанідинів з катіонами Zn^{2+} і Ca^{2+} , а також з аніонними ПАР, приводить до додаткового збільшення адсорбції сполук на різних межах поділу фаз.

2. Показано, що ефективність інгібіторної дії модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів на електрохімічну корозію сталі в нейтральному середовищі кількісно корелюється зі зміною адсорбційного характеру цих сполук. Механізм інгібування носить, переважно, блокувальний характер, однак, у низці випадків проявляються адсорбційний і конформаційний ефекти.

3. Встановлено, що модифіковані полігексаметиленгуанідини значно знижують солевідкладення в нейтральному середовищі за рахунок зв'язування іонів кальцію і магнію в розчинні форми комплексів, а також в результаті адсорбційних явищ на кристалах осаду. Адсорбція макромолекул полімерів приводить до блокування центрів кристалізації, зміни швидкості зростання, фазового складу і розміру часток осаду. Так, при введенні в розчин ПГФ вміст кальциту в осаді кальцій карбонату збільшився на 28,5%, а у разі Zn^{2+} ПГФ – на 21,0%.

4. Показано, що модифіковані полігексаметиленгуанідини володіють високою бактерицидною дією до широкого спектра умовно-патогенних мікроорганізмів. Максимальну бактерицидну дію проявляє ПГФ.

5. Обрано оптимальний склад ефективного комплексного інгібітора корозії сталі, солевідкладення і біообростання (КІКС-Б), порівняльні випробування якого показали його перевагу перед відомими промисловими аналогами. Застосування КІКС-Б в теплоенергетиці, металургійній, нафтогазовидобувній та переробній промисловостях дозволить істотно знизити корозію обладнання, а також зменшити процеси його солевідкладення і біообростання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Obratsov V. B. Influence of zinc ions on the inhibiting properties of polyhexamethylene guanidine derivatives / V. B. Obratsov, E. D. Rubl'ova, N. V. Amirulloeva // Materials Science. – 2013. – Vol. 49, No. 3. – P. 326-333.

Здобувачем отримано експериментальні дані з кінетики розчинення низьковуглецевої сталі і адсорбції інгібіторів на поверхні сталі і на межі розчин / повітря. Отримано дані зі збільшення гідрофобності поліелектролітів при утворенні комплексів з іонами цинку. Підготовлено зразки для ІЧ-спектроскопії. Виконана обробка результатів. Підготовка тексту статті відбувалась за активної участі здобувача.

2. **Рублева Е. Д.** Влияние адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на скорость образования, морфологию и фазовый состав карбонатных отложений / **Е. Д. Рублева**, В. Б. Образцов, Ф. И. Данилов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, №. 12. – С. 1756-1761.

Здобувачем отримано експериментальні дані. Обговорення експериментальних даних і написання тексту статті проходили з активною участю здобувача.

3. Образцов В. Б. Ингибирование коррозии стали полиэлектролитами в нейтральной среде / В. Б. Образцов, **Е. Д. Рублева**, Р. Г. Старов, Н. В. Амируллоева // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 97-100.

Здобувачем отримано експериментальні дані з адсорбції поліелектролітів на межі розчин / повітря. Отримано вольтамперограми при корозії сталі в нейтральному середовищі. Проведено обробку експериментальних даних.

4. Образцов В. Б. Ингибиторні властивості похідних полігексаметиленгуанідину / В. Б. Образцов, **Є. Д. Рубльова**, Н. В. Аміруллоєва, З. М. Пакіна, К. В. Янова // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Сер. Хімія – 2013. – № 13 (202). – С. 18-25.

Здобувачем отримано експериментальні дані з кінетики розчинення низьковуглецевої сталі і адсорбції інгібіторів на поверхні сталі і на межі розчин / повітря. Отримано дані зі збільшення гідрофобності поліелектролітів при утворенні комплексів з іонами цинку. Виконано обробку результатів. Підготовка тексту статті відбувалась за активної участі здобувача.

5. Образцов В. Б. Поверхностно-активные и ингибиторные свойства полигексаметиленгуанидина, модифицированного фосфоновыми группами / В. Б. Образцов, **Е. Д. Рублева**, Н. В. Амируллоева, А. А. Жигалова // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 4. – С. 168-171.

Здобувачем отримано експериментальні дані з адсорбції інгібіторів на різних межах розділу фаз, встановлено збільшення гідрофобності поліелектролітів при комплексоутворенні, визначено значення електрокінетичного потенціалу кальцій карбонату в присутності поліелектролітів. Визначено ефективність інгібіторів солевідкладення. Виконано обробку результатів. Підготовка тексту статті відбувалась за активної участі здобувача.

6. Образцов В. Б. Коагуляционные и биоцидные свойства модифицированных полигексаметиленгуанидинов / В. Б. Образцов, **Е. Д. Рублева**, А. А. Жигалова // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 6. – С. 115-118.

Здобувачем отримано дані з біоцидних властивостей поліелектролітів. Обговорення експериментальних даних і написання тексту статті проходили за активної участі здобувача.

7. Образцов В. Поліелектроліти – інгібітори корозії та солевідкладення у нейтральних середовищах / В. Образцов, **Є. Рубльова**, Н. Аміруллоєва, Ю. Сіліна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. - Спеціальний випуск № 9. – Т. 1. – С. 197-202.

Здобувачем отримано експериментальні дані з інгібування солевідкладення. Отримано експериментальні дані з адсорбції інгібіторів на різних межах розділу фаз. Виконано розрахунки ступеня пересичення і відносного радіуса осаду кальцій карбонату в залежності від концентрації інгібіторів. Виконано обробку експериментальних даних. Підготовка тексту статті відбувалась за активної участі здобувача.

8. Образцов В. Новий інгібітор корозії та солевідкладення з бактерицидними властивостями / В. Образцов, **Є. Рубльова**, О. Жигалова, З. Пакіна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спеціальний випуск № 10. – Т. 2. – С. 393-398.

Здобувачем здійснено порівняльну характеристику інгібіторів солевідкладення і корозії, отримано дані з адсорбції інгібітора на межі розчин / повітря і розчин / сталевий електрод. Здійснено дослідження його біоцидної здатності. Обговорення експериментальних даних і написання тексту статті проходили за активної участі здобувача.

9. **Рублева Е. Д.** Ингибиторные свойства композиций на основе модифицированного полигуанидина в нейтральной среде / **Е. Д. Рублева**, В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоєва // Хімічні Каразінські читання – 2011 : Третя Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 18-21 квітня 2011 р. : тези доповідей. – Харків, 2011. – С. 191-192.

Здобувачем отримано вольтамперометричні і гравіметричні дані при інгібуванні корозії сталі в нейтральному середовищі. Виконано обробку експериментальних даних, підготовлено текст тез доповіді.

10. **Рублева Е. Д.** Оценка ингибиторных свойств фосфорсодержащих соединений при коррозии стали в нейтральной среде / **Е. Д. Рублева**, В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоєва // Хімія та сучасні технології : V Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених : тези доповідей, 20-22 квітня 2011 р. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 139.

Отримано кінетичні параметри при корозії сталі в нейтральному середовищі промисловими інгібіторами. Виконано обробку експериментальних даних, підготовлено текст тез доповіді.

11. **Рублева Е. Д.** Влияние производных полигуанидина на образование карбоната кальция в нейтральной среде / **Е. Д. Рублева**, В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоєва, Ю. Н. Силина // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : збірка тез доповідей, 4-6 квітня 2012 р. – Київ, 2012. – С. 71.

Здобувачем отримано експериментальні дані з інгібування солевідкладень поліелектролітами в нейтральному середовищі, встановлено

зниження ефективності при високих концентраціях інгібітора. Виконано обробку результатів. Підготовлено текст тез доповіді.

12. **Рублева Е. Д.** Адсорбция полиэлектролитов на поверхности карбоната / **Е. Д. Рублева**, Ю. Н. Силина, В. Б. Образцов // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : збірка тез, 17-19 квітня 2012 р. – Харків, 2012. – С. 90.

Здійснено експериментальні дослідження з адсорбції поліелектролітів на поверхні кальцій карбонату і на межі розчин / повітря. Виконано обробку результатів. Підготовлено текст тез доповіді.

13. **Рублева Е. Д.** Совместное влияние сульфокислот и производных полигуанидина на процесс карбонатного солеотложения / **Е. Д. Рублева**, Ю. Н. Силина, Н. В. Амируллоева, В. Б. Образцов // Хімія та сучасні технології : VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених : тези доповідей, 24-26 квітня 2013 р. – Дніпропетровськ, 2013. – Т.1. – С. 232.

Здобувач брала активну участь в обробці та обговоренні експериментальних даних. Текст тез доповіді підготовлено здобувачем.

14. **Рублева Е. Д.** Комплексная защита металлов высокомолекулярными органическими веществами в нейтральной среде / **Е. Д. Рублева**, Н. В. Амируллоева // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : матеріали конференції, 3-5 червня 2013 р. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 46.

Здобувачем здійснено порівняльні випробування модифікованих полігексаметиленгуанідинів. Отримано експериментальні дані з їх біоцидної дії. Виконано обробку експериментальних даних. Підготовлено текст тез доповіді.

15. **Obraztsov V. B.** Adsorption and inhibiting action of cationic polyelectrolytes and their associates with sodium alkylsulfonate / **V. B. Obraztsov, E. D. Rubleva** // Applied Physical Chemistry : II International conference, 23-26.09.2013. – Ukraine, Sevastopol, 2013. – P. 236.

Здобувачем отримано експериментальні дані з адсорбції цинкових комплексів поліелектролітів на різних межах розділу фаз, встановлено збільшення гідрофобності при комплексоутворенні з іонами цинку.

16. **Рублева Е. Д.** Новые биоцидные добавки на основе полигексаметиленгуанидина для водных ЛКМ / **Е. Д. Рублева**, В. Б. Образцов // I Всеукраїнська науково-практична конференція студентів і молодих учених "Перспективні лакофарбові матеріали та покриття: теорія і практика" : збірник тез доповідей, 9-11 квітня 2014 р. – Дніпропетровськ/Дніпродзержинськ, 2014. – С. 34.

Здобувачем отримано експериментальні дані з біоцидних властивостей поліелектролітів та їх комплексів. Виконано обробку експериментальних даних. Обговорення експериментальних даних і написання тексту тез доповіді проходили за активної участі здобувача.

17. **Rublova Y. D.** Effect of adsorption of polyhexamethyleneguanidine derivatives on the morphology and phase composition of carbonate deposits /

Yelyzaveta D. Rublova, Felix I. Danilov // XII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików “ChemSession’15” : streszczenia, 8 maja 2015. – Warszawa, 2015. – S. 176.

Здобувачем отримано експериментальні дані, виконано їх обробку, підготовлено текст тез доповіді.

18. Заявка а 2013 14362 Україна, МПК (11.2013) C07C 279/14. Карбоксиметильований полігексаметиленгуанідин в якості добавки для очищення води / Образцов В. Б., Рубльова Є. Д., Головенко В. О., Янова К. В., Терещук М. М. (Україна) ; замовник та патентовласник ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» – № а 2013 14362 ; заявл. 09.12.13.

Здобувачем отримано та проаналізовано експериментальні дані з інгібування солевідкладень і досліджено біоцидні властивості.

АНОТАЦІЯ

Рубльова Є. Д. Похідні полігексаметиленгуанідину – комплексні інгібітори електрохімічних і супутніх процесів на низьковуглецевої сталі в нейтральному середовищі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2015.

Показано, що модифікація полігексаметиленгуанідину карбоксильними і фосфоновими групами приводить до посилення його адсорбційної здатності на різних межах розділу фаз, що пов'язано зі зміною гідрофобної взаємодії макромолекул в розчині, а також зі специфічною взаємодією карбоксильних і фосфонових груп з поверхнею адсорбенту. Введення іонів цинку в розчини поліелектролітів приводить до утворення комплексів різної структури.

Показано, що в присутності модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів спостерігається зниження швидкості корозії сталі. При цьому ефективність інгібуючої дії похідних полігексаметиленгуанідину при електрохімічній корозії сталі в нейтральному середовищі кількісно корелюється зі зміною адсорбції цих сполук.

Встановлено, що модифіковані полігексаметиленгуанідини значно знижують солевідкладення в нейтральному середовищі за рахунок зв'язування іонів кальцію і магнію в розчинні форми комплексів, а також в результаті адсорбційних явищ на кристалах осаду.

Показано, що модифікація полігексаметиленгуанідину посилює його біоцидну дію за відношенням до широкого спектра мікроорганізмів.

На підставі здійснених досліджень розроблено ефективний комплексний інгібітор корозії сталі, солевідкладення та біообростання (КІКС-Б), порівняльні випробування якого показали перевагу перед відомими промисловими аналогами.

Ключові слова: адсорбція, інгібітор комплексної дії, модифіковані полігексаметиленгуанідини, електрохімічна корозія, солевідкладення, біоцидні властивості

АННОТАЦІЯ

Рублева Е. Д. Производные полигексаметиленгуанидина – комплексные ингибиторы электрохимических и сопутствующих процессов на низкоуглеродистой стали в нейтральной среде. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. - Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2015.

Функциональные группы полигуанидинов создают на полимерных цепочках высокий позитивный заряд и обеспечивают возможность образования донорно-акцепторной связи с ионами металлов. Введение ионов цинка в растворы полиэлектролитов приводит к образованию комплексов различной структуры. Модификация полигексаметиленгуанидина карбоксильными и фосфоновыми группами усиливает его адсорбционную способность на различных границах раздела фаз: раствор/металл, раствор/карбонат кальция, раствор/воздух. Усиление адсорбции связано с изменением гидрофобного взаимодействия макромолекул в растворе, а также специфическим взаимодействием карбоксильных и фосфоновых групп с поверхностью адсорбента, изменением заряда и конформации полиэлектролитов. Образование комплексов модифицированных полигексаметиленгуанидинов с катионами Zn^{2+} и Ca^{2+} , а также с анионными ПАВ, приводит к дополнительному увеличению адсорбции соединений на различных границах раздела фаз.

Показано, что в присутствии модифицированных полигексаметиленгуанидинов и их комплексов наблюдается снижение скорости коррозии стали. При этом эффективность ингибирующего действия производных полигексаметиленгуанидина на электрохимическую коррозию стали в нейтральной среде количественно коррелируется с изменением адсорбции этих соединений. Механизм ингибирования носит преимущественно блокировочный характер, однако в ряде случаев проявляется адсорбционный и конформационный эффекты.

Установлено, что модифицированные полигексаметиленгуанидины значительно снижают солеотложение в нейтральной среде за счет связывания ионов кальция и магния в растворимые формы комплексов, а также в результате адсорбционных явлений на кристаллах осадка. Адсорбция макромолекул полимеров приводит к блокировке центров кристаллизации, изменению скорости роста, фазового состава и размера частиц осадка.

Показано, что модификация полигексаметиленгуанидина усиливает его биоцидное действие по отношению к широкому спектру микроорганизмов.

На основании проведенных исследований разработан эффективный комплексный ингибитор коррозии стали, солеотложения и биообрастания

(КИКС-Б), сравнительные испытания которого показали его преимущество перед известными промышленными аналогами. Применение КИКС-Б в теплоэнергетике, металлургической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности позволит существенно снизить коррозию оборудования, а также уменьшить процессы солеотложения и биообрастания.

Ключевые слова: адсорбция, ингибитор комплексного действия, модифицированные полигексаметиленгуанидины, электрохимическая коррозия, солеотложение, биоцидные свойства

SUMMARY

Rublova Y. D. Polyhexamethyleneguanidine derivatives as complex inhibitors of electrochemical and related processes on mild steel in a neutral medium. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidat of Chemical Science, speciality 02.00.05 – electrochemistry. State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnepropetrovsk, 2015.

It was shown that the modification polyhexamethyleneguanidine with carboxyl and phosphonic groups leads to enhancement of its adsorption capacity at various phase boundaries, which associated with both changes in the hydrophobic interaction of the macromolecules in the solution and the specific interaction of the carboxyl and phosphonic groups to the adsorbent surface. The introduction of zinc ions into solutions of polyelectrolytes leads to the complexes formation with different structures.

It was shown that the corrosion rate of steel decrease in the presence of modified polyhexamethyleneguanidines and their complexes. The effectiveness of the inhibitory effect on derivatives polyhexamethyleneguanidines on electrochemical corrosion of steel in neutral medium quantitatively correlated with a change in the adsorption of these compounds.

It was found that the modified polyhexamethyleneguanidines significantly reduce scale deposition in a neutral medium by binding calcium and magnesium ions to form soluble complexes, and as a result of adsorption phenomena on the crystals precipitate.

It was shown that the modification of polyhexamethyleneguanidines enhances their biocidal activity against a broad spectrum of microorganisms.

An effective complex corrosion, scaling and biofouling inhibitor (KIKS-B) was developed on the basis of our investigation. Comparative tests of this inhibitor showed its advantage over the known industrial counterparts.

Keywords: adsorption, inhibitor with complex action, modified polyhexamethyleneguanidines, electrochemical corrosion, scale, biocidal properties