

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

РУБЛЕВА Елизавета Дмитриевна

УДК 544.636.23; 620.197.3

**ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА –
КОМПЛЕКСНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И
СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Специальность 02.00.05 –электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

Данилов Феликс Иосифович

доктор химических наук, профессор

Днепропетровск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
РАЗДЕЛ 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Современные представления о механизмах ингибирования коррозии металлов органическими веществами.....	13
1.2 Ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в нейтральных средах.....	17
1.3 Влияние органических веществ на образование осадка карбонатов щелочноземельных металлов.....	22
1.4 Особенности биоцидной защиты теплоэнергетического оборудования.....	28
1.5 Обоснование цели исследования.....	31
РАЗДЕЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
2.1 Модифицированные полиэлектролиты и их комплексы.....	33
2.2 Спектральные исследования.....	34
2.3 Электрохимические и коррозионные исследования.....	34
2.3.1 Вольтамперометрия.....	34
2.3.2 Кулоноостатический метод.....	35
2.3.3 Гравиметрический метод.....	38
2.4 Измерение поверхностного натяжения на границе раствор/воздух.....	39
2.5 Определение эффективности ингибирования солеотложения.....	40
2.6 Адсорбция полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция.....	41
2.7 Определение электрофоретической подвижности частиц карбоната кальция.....	42
2.8 Определение фазового состава и морфологии карбоната кальция.....	43
2.9 Определение коэффициента распределения полиэлектролитов в системе «н-октанол/вода».....	44
2.10 Оценка бактерицидной активности полиэлектролитов.....	45
2.11 Статистическая обработка измеренных величин.....	46

РАЗДЕЛ 3 АДсорбция производных полигексаметиленгуанидина на различных границах раздела фаз.....	47
3.1 Определение строения цинковых комплексов модифицированных полигексаметиленгуанидинов.....	47
3.2 Особенности адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на стальном электроде.....	50
3.3 Влияние комплексообразования полигексаметиленгуанидинов на их адсорбционные свойства.....	63
3.4 Адсорбция производных полигексаметиленгуанидина на поверхности карбоната кальция.....	69
3.5 Образование полиэлектролитных комплексов и их адсорбция на различных границах раздела фаз.....	72
3.6 Выводы.....	79
РАЗДЕЛ 4 ВЛИЯНИЕ производных полигексаметиленгуанидина на электрохимическую коррозию стали.....	82
4.1 Влияние производных полигексаметиленгуанидина на скорость коррозии стали в нейтральной среде.....	82
4.2 Влияние адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на протекание электродных процессов.....	85
4.3 Выводы.....	88
РАЗДЕЛ 5 ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ НА ПРОЦЕССЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ.....	89
5.1 Процессы солеотложения карбоната кальция в присутствии производных полигексаметиленгуанидина.....	89
5.2 Влияние полиэлектролитов на фазовый состав и морфологию осадков карбоната кальция.....	98
5.3 Выводы.....	101
РАЗДЕЛ 6 БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ.....	103
6.1 Выводы.....	107

РАЗДЕЛ 7 ИСПЫТАНИЯ ИНГИБИТОРА КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА.....	108
7.1 Приготовление, физико-химические характеристики и анализ ингибитора.....	108
7.2 Сравнительные испытания разработанного ингибитора с ингибиторами на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты.....	111
7.3 Выводы.....	115
ВЫВОДЫ.....	116
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	140
Приложение А Акт проведения лабораторных испытаний ингибитора комплексного действия КИКС-Б.....	141
Приложение Б ИК-спектр полигексаметиленгуанидина гидрохлорида.....	143
Приложение В ИК-спектр полигексаметиленгуанидина модифицированного карбоксыльными группами.....	144
Приложение Г ИК-спектр полигексаметиленгуанидина модифицированного фосфоновыми группами.....	145
Приложение Д ИК-спектр цинкового комплекса полигексаметиленгуанидина гидрохлорида.....	146
Приложение Е ИК-спектр цинкового комплекса модифицированного карбоксыльными группами полигексаметиленгуанидина.....	147
Приложение Ж ИК-спектр цинкового комплекса модифицированного фосфоновыми группами полигексаметиленгуанидина.....	148

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A – параметр, характеризующий взаимодействие между адсорбированными молекулами;

A_{∞} – экспериментальное значение удельной адсорбции спирта на поверхности адсорбента;

B – константа адсорбционного равновесия;

b_a – константа Тафеля анодного процесса;

c – концентрация раствора полиэлектролита до экстракции;

c' – концентрация раствора полиэлектролита после экстракции;

c_0 – начальная концентрация солеобразующего иона в исходной воде;

c_1 – концентрация раствора полиэлектролита до адсорбции на карбонате кальция;

c_2 – концентрация раствора полиэлектролита после адсорбции на карбонате кальция;

C_d' – емкость двойного слоя при предельном заполнении поверхности электрода;

C_d^0 – емкость двойного слоя в растворе фона;

C_d – удельная емкость двойного электрического слоя;

C_{di} – емкость в растворе с добавкой органического вещества;

c_i – концентрация солеобразующих ионов;

c_k – концентрация солеобразующего иона в растворе без ингибитора;

c_p – концентрация солеобразующего иона в растворе с ингибитором;

E – потенциал электрода, рассчитанный относительно потенциала электрода сравнения;

F – число Фарадея;

$f(\theta)$ – изменение энергии активации процесса (активационный фактор ингибирования);

g – ускорение свободного падения;

g_1 – масса образца до испытания;

g_2 – масса образца после испытания;

$g_{\text{п}}$ – масса сорбента, г;

H – напряженность электрического поля;

IBM – компьютер;

IEEE-488 – интерфейс ввода-вывода;

I_k – плотность тока коррозии;

I_a – интенсивности соответствующих линий арагонита в рентгенограмме;

I_k – интенсивности соответствующих линий кальцита в рентгенограмме;

K – скорость коррозии;

K_0 – скорость коррозии в неингибированной среде;

K_i – скорость коррозии в среде с ингибитором;

$l_{\text{пл}}$ – длина линии смачивания;

$l_{\text{эл}}$ – расстояние между электродами;

m – коэффициент торможения растворения стали;

N – нормальная концентрация раствора трилона Б;

n – число электронов, участвующих в процессе;

N_A – число Авогадро;

$P_{o/w}$ – коэффициент распределения «вода / н-октанол»;

q – коэффициент замещения растворителя электроактивным компонентом на поверхности электрода;

$q \cdot \ln(1-\theta) = \Delta(\Delta S^\ddagger)/R$ – изменение конфигурационной энтропии активации (стерический фактор);

R – универсальная газовая постоянная;

R_0 – фарадеевское сопротивление фонового электролита;

R_F – фарадеевское сопротивление;

R_i – фарадеевское сопротивление раствора полиэлектролита;

$R_{\text{эл}}$ – сопротивление электролита;

s – площадь поверхности образца;

S_0 – площадь проекции молекулы изоамилового спирта по модели Бриглеба-Стюарта;

$S_{уд}$ – удельная поверхность карбоната кальция;

t – время испытания;

T – температура;

u – скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле;

V – объем раствора;

W – внешнее напряжение;

w_a – содержание фазы арагонита;

w_k – содержание фазы кальцита;

α – степень прививки анионных групп к полигексаметиленгуанидину гидрохлориду;

γ – степень ингибирования реакции;

$\Delta \bar{G}^0$ – свободная энергия адсорбции;

$\Delta \bar{G}_{A/Me}^0$ – энергия взаимодействия адсорбата с металлом;

$\Delta \bar{G}_{P/Me}^0$ – энергия взаимодействия растворителя с металлом;

$\Delta \bar{G}_{A/V}^0$ – свободная энергия адсорбции ПАВ на границе раствор/воздух;

ΔI – плотность тока, возникающая при смещении потенциала;

Δm – изменение массы платиновой пластины;

ΔQ – количество электричества;

ΔE – сдвиг потенциала;

ϵ – диэлектрическая проницаемость для водной среды;

ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

ζ – электрокинетический потенциал;

η – коэффициент вязкости водной среды;

θ – степень заполнения электрода;

σ – величина поверхностного натяжения;

τ_p – временная константа, которая характеризует фарадеевский процесс;

v – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование;

Γ – величина адсорбции;

Г5-60 – генератор прямоугольных импульсов;

Γ_{∞} – значение предельной адсорбции полиэлектролитов;

ГС – гептилсульфонат натрия;

ДЭС – двойной электрический слой;

НТФ – нитрилометилефосфоновая кислота;

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПГ – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид;

ПГК – модифицированный карбоксильными группами

полигексаметиленгуанидин гидрохлорид;

ПГФ – модифицированный фосфоновыми группами

полигексаметиленгуанидин гидрохлорид;

ПЭ – полиэлектролит;

ПЭК – полиэлектролитные комплексы;

С-9-8 – цифровой осциллограф.

ТСК – п-толуолсульфокислота;

ФБТК – 2-фосфонбутан-1,2,4-трикарбоновая кислота;

ЧАС – четвертичные аммонийные соли;

Э – эффективность ингибирования солеотложения;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

ЭДТФ – этилендиамин-N,N,N',N'-тетраметилефосфоновая кислота;

Э_k – кинетический фактор снижения солеотложения;

Э_T – термодинамический фактор снижения солеотложения.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Коррозия, биообрастание и солеотложение являются причиной снижения эффективности работы теплообменного оборудования и его выхода из строя. Проблема предотвращения этих нежелательных явлений может быть решена путем введения в водооборотные системы ингибиторов, которые обладают поверхностно-активными и комплексообразующими свойствами. Одним из наиболее перспективных направлений при разработке высокоэффективных промышленных ингибиторов коррозии стали и солеотложения является использование синтетических водорастворимых полимеров, в частности, полигексаметиленгуанидина, который обладает биоцидными свойствами и входит в состав ингибиторов коррозии стали в кислых средах. Однако эффективность их действия при коррозии стали в нейтральных растворах остается недостаточной. Кроме того, полигексаметиленгуанидин практически не влияет на процесс солеотложения. Повысить эффективность его действия можно за счет привития к полимеру различных функциональных групп, которые могут специфически взаимодействовать с поверхностью металла и образовывать растворимые формы комплексов с ионами кальция и магния. Модификация полиэлектролитов позволяет достичь значительного прогресса при создании ингибиторов коррозии, солеотложения и биообрастания (в теплоэнергетике, металлургической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности), высокоэффективных коагулянтов и флокулянтов (для технологий гидromеталлургии и водоподготовки), промоторов адгезии металлокорда и резины (в шинной промышленности) и т. д.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», заданий госбюджетных научно-исследовательских работ Министерства образования и науки Украины «Наноstrukturні поліелектролітні комплекси – нові ефективні деэмульгатори, 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.)

Цель и задачи исследования

Цель работы – установление закономерностей влияния модифицированных полигексаметиленгуанидинов и их комплексов на процессы электрохимической коррозии, фазообразования и биообрастания, протекающих на поверхности стали в нейтральных средах, и создание нового эффективного ингибитора комплексного действия.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить влияние модификации полигексаметиленгуанидина гидрохлорида на адсорбционное поведение в многофазной системе;
- установить влияние адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на протекание электрохимической коррозии и фазообразования;
- показать, как изменяются биоцидные свойства полигексаметиленгуанидина в результате прививки различных функциональных групп и комплексообразования;
- выбрать оптимальный состав ингибитора комплексного действия для низкоуглеродистой стали в нейтральной среде.

Объект исследования – межфазные и электрохимические процессы в нейтральных средах с участием ионогенных полиэлектролитов и их комплексов.

Предмет исследования – закономерности адсорбции, ингибиторные и бактерицидные свойства производных полигексаметиленгуанидина в нейтральной среде.

Методы исследования – гравиметрический и вольтамперометрический (исследование влияния производных полигексаметиленгуанидина на скорость коррозии стали); кулоностаτικός (исследование адсорбции производных полигексаметиленгуанидина и кинетики анодного растворения железа); метод Вильгельми (измерение поверхностного натяжения на границе раствор/воздух); титриметрический (определение содержания солей жесткости в растворе); дисково-диффузионный метод (исследование бактерицидных свойств производных полигексаметиленгуанидина и их комплексов); УФ-, ИК-спектроскопия (подтверждение образования металлокомплексов модифицированных полигексаметиленгуанидинов); рентгенофазовый анализ (исследование влияния производных полигексаметиленгуанидина на фазовый состав осадка карбоната кальция); растровая электронная микроскопия (определение формы и размеров кристаллов карбоната кальция); метод электрофореза (определение заряда и

электрокинетического потенциала поверхности); метод экстракции (определение коэффициента гидрофобности производных полигексаметиленгуанидина).

Научная новизна полученных результатов. В работе впервые проведен комплекс исследований структуры и физико-химических свойств модифицированных производных полигексаметиленгуанидина, который позволил:

- установить закономерности адсорбции модифицированных производных полигексаметиленгуанидина и показать, что прививка карбоксильных и фосфоновых групп, а также формирование металлокомплексов приводят к росту его адсорбционной способности на различных границах раздела фаз;

- показать, что введение в молекулу полигексаметиленгуанидина карбоксильных и фосфоновых групп и формирование их цинковых комплексов приводят к увеличению ингибирующего эффекта при коррозии стали. Этот эффект связан с высокими адсорбционными параметрами исследуемых полиэлектролитов;

- установить, что производные полигексаметиленгуанидина способны предотвращать солеотложение за счет связывания ионов кальция и магния в растворимые формы комплекса и адсорбции на кристаллах осадка, которая блокирует центры кристаллизации и изменяет фазовый состав осадков;

- показать, что биоцидные свойства полигексаметиленгуанидина усиливаются в случае прививки к нему карбоксильных и фосфоновых групп, а также при формировании цинковых комплексов.

Практическое значение полученных результатов. Установленные закономерности влияния модифицированных полигексаметиленгуанидинов и их комплексов на процессы коррозии низкоуглеродистой стали и фазообразования могут быть использованы при разработке ингибиторов коррозии, солеотложения и биообрастания. Предложена высокоэффективная композиция комплексного действия, которая может быть использована в системах оборотного водоснабжения.

Личный вклад соискателя. Автором получены экспериментальные данные, проведена их обработка и анализ. Постановка задач исследования, обсуждение и обобщение результатов работы, подготовка публикаций к печати выполнены совместно с д.х.н., проф. Образцовым В. Б. и д.х.н., проф. Даниловым Ф. И. при активном участии соискателя. Автор выражает благодарность за участие в синтезе и исследовании состава и строения модифицированных карбоксильными и фосфовыми группами полигексаметиленгуанидинов к.х.н., доц. К. В. Яновой и к.х.н. В. А. Головенко (ГВУЗ УГХТУ), за помощь в проведении УФ-исследований

к.х.н Е. В. Величко (ГВУЗ УГХТУ), за содействие в исследовании биоцидных свойств А. В. Рублевой (Бактериологическая лаборатория КП Першотравенской центральной городской больницы, Днепропетровской области).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 13 конференциях: 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" (Сєвастополь, 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).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях, из них 2 статьи в журналах, которые входят в международные наукометрические базы данных; 4 статьи в журналах, которые входят в перечень научных специализированных изданий Украины (химические науки), в которых могут публиковаться результаты диссертационных работ на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, утвержденный Министерством образования и науки Украины; 9 тезисах докладов. Подана 1 заявка на патент.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных сокращений, введения, аналитического обзора, пяти экспериментальных разделов, выводов, списка использованных источников и приложений. Диссертационная работа изложена на 148 страницах печатного текста, включая 43 рисунка, 26 таблиц, список использованной литературы из 196 источников и 7 приложений на 8 страницах

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Для успешной разработки ингибитора комплексного действия необходимо рассмотреть существующие способы снижения таких негативных явлений, как коррозия, солеотложение и биообрастание. Следует отметить, что при защите водооборотных систем в мировой практике могут использоваться как отдельные подходы к каждому из этих нежелательных эффектов, так и комплексные технические решения, которые позволяют существенно снизить скорость сразу двух или всех трех процессов. Основной задачей данного раздела является рассмотрение ингибиторов коррозии, солеотложения и биообрастания, которые применяют в нейтральных средах, установление механизма их действия, определение достоинств и недостатков и возможности улучшения.

1.1 Современные представления о механизмах ингибирования коррозии металлов органическими веществами

Выбор, совершенствование и создание новых ингибиторов коррозии невозможны без глубокого экспериментального и теоретического изучения механизма их действия. Несмотря на то, что метод противокоррозионной защиты, основанный на введении ингибиторов, известен уже несколько столетий, научные представления о механизме их действия сложились лишь в середине XX века [1-5]. Эти представления были основаны на способности ингибиторов замедлять катодные, анодные или одновременно и те и другие электрохимические реакции.

Современная классификация, согласно Кузнецову [6], включает окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексообразующего и полимерного типа. Такое разделение свидетельствует о разнообразии механизмов действия ингибиторов.

Неорганические вещества с окислительными свойствами способны пассивировать металл и сдвигать коррозионный потенциал на несколько десятых вольта в положительную сторону [5]. Пассивирующие ингибиторы понижают

скорость коррозии до очень малых значений, будучи в этом отношении более эффективными, чем большинство непассивирующих. Выделяют две категории анодных ингибиторов [7]: окисляющие и неокисляющие анионы. Типичными анионами-окислителями являются хроматы, нитриты и нитраты. К неокисляющим анионам относятся фосфаты, вольфраматы и молибдаты. Анодные ингибиторы обладают более высокой эффективностью по сравнению с другими и широко используются. Однако главным их недостатком [8] является то, что при необходимом эффекте пассивирования концентрация должна хорошо держаться выше минимального значения. Если концентрация ниже, то металл будет страдать от локальной или питтинговой коррозии.

При формировании защитного слоя ингибиторами адсорбционного типа основным процессом является адсорбция, которая способна сильно изменить электрические и энергетические характеристики поверхности и тем самым снизить коррозию металла [1, 2, 9].

Процессы адсорбции и формирования на металле защитных слоев во многом зависят от зарядов поверхности и частиц ингибитора [10, 11]. Вследствие донорно-акцепторного механизма ингибитора могут образовываться более прочные хемосорбционные связи последнего с поверхностью. В общем случае [12] при условии, что процесс коррозии лимитируется замедленным переносом заряда и скорость растворения металла на занятой органическим адсорбатом поверхности намного ниже, чем на свободной, зависимость степени ингибирования реакции (γ) от степени заполнения электрода (θ) описывается уравнением:

$$\ln \gamma = q \ln(1 - \theta) - f(\theta), \quad (1.1)$$

где $q \cdot \ln(1 - \theta) = \Delta(\Delta S^\#)/R$ – изменение конфигурационной энтропии активации (стерический фактор);

$f(\theta)$ – изменение энергии активации процесса (активационный фактор ингибирования);

q – коэффициент замещения растворителя электроактивным компонентом на поверхности электрода;

γ – степень ингибирования реакции; $\gamma = K'/K'_0$, где K' , K'_0 – константы скорости растворения металла при θ и $\theta=0$, соответственно.

Если в условиях адсорбции ингибитора не происходит изменения энергии активации процесса, то соотношение (1.1) переходит в известное уравнение «блокировки»:

$$\gamma = (1 - \theta). \quad (1.2)$$

Это соотношение часто используется для описания эффективности действия ингибиторов коррозии. Вместе с тем, во многих случаях имеет место несоответствие модели (1.2) экспериментальным данным [13-15], что свидетельствует о существенной роли активационного фактора ингибирования. Тогда для прогнозирования ингибирующего эффекта, наряду со знанием свободной энергии адсорбции вещества на данном сорбенте, необходима дополнительная информация об активационной составляющей ингибирующего действия. При анализе $\gamma = f(\theta)$ зависимости авторы, как правило, учитывали лишь отдельные факторы изменения энергии активации процесса. В частности, при описании теории ингибирования в качестве активационного параметра часто используется лишь изменение потенциала в плоскости локализации активированного комплекса [1, 16, 17]. В связи с этим следует выделить работу, в которой рассматривались статистические аспекты теории влияния локализованной адсорбции веществ на элементарный акт переноса заряда в рамках модели «фиксированной решетки» [18]. Этот подход позволил наиболее корректно учесть возможные электростатические взаимодействия между реагентом, органическим адсорбатом в поверхностном слое. В рамках этой модели [12] существуют расчеты ингибирующего действия алифатических спиртов и кислот. Показано, что при переходе от амальгамных к поликристаллическим электродам в условиях $\theta = \text{const}$ снижение ингибирующего действия органического адсорбата связано с

изменением активационного параметра ингибирования из-за различной ориентации диполей ПАВ.

Современное состояние теории ингибирующего действия органических веществ позволяет во многих случаях предсказать их адсорбционную способность на различных границах раздела фаз. Вместе с тем применение того или иного корреляционного параметра при прогнозировании адсорбционных свойств органических веществ на различных границах раздела фаз таит в себе определенную опасность, связанную с существованием веществ, не вписывающихся в используемую концепцию [19]. При изучении роли структуры органических анионов при пассивации железа в нейтральных растворах удалось найти новые эффективные ингибиторы адсорбционного типа.

В обзоре [6] показана ограниченность эффективности защиты металлов адсорбционными ингибиторами – индивидуальными химическими соединениями. Это связано с ужесточением требования к охране окружающей среды. Во многих системах лучшая защита осуществляется ПАВ, которые обладают высокой гидрофобностью, а потому являются экологически небезопасными. В связи с этим все более эффективной становится разработка смеси ингибиторов, способной усиливать защиту металла эффективнее, чем любой из компонентов.

Большинство таких ингибиторов для кислых сред создано на основе открытого еще в 1950 годах эффекта перезарядки двойного электрического слоя некоторыми анионами. Сущность этого эффекта заключается в том, что, адсорбируясь на изначально положительно заряженной поверхности, анион придает ей некоторый отрицательный заряд. На такой поверхности могут адсорбироваться крупные органические катионы, обладающие значительным экранирующим действием, что улучшает защиту металла.

Для оценки возможных взаимодействий при совместной адсорбции ингибиторов широко используют концепцию жестких и мягких кислот и оснований [6, 9]. Основное внимание в ней уделено природе реакционных центров, а не заместителя. Поверхность самих металлов, прежде всего d-элементов, является относительно «мягким» реагентом, но при окислении она

приобретает свойства «жестких» реагентов, по крайней мере, при образовании Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO . В первом случае прочной адсорбции можно ожидать от соединений с легко поляризуемым (мягким) реакционным центром, во втором случае адсорбция определяется преимущественно электростатическим (т. е. жестким) взаимодействием адсорбата с поверхностью.

1.2 Ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в нейтральных средах

Выбирая способы защиты металлов от коррозии, следует учитывать, в какой среде они будут эксплуатироваться. Ранее [1, 2] в нейтральных электролитах применяли, в основном, неорганические ингибиторы, так как они влияют на анодный процесс и пассивное состояние металлов. Наиболее известными неорганическими ингибиторами, обладающими защитным действием по отношению ко многим металлам в широком диапазоне рН среды, являются соли хромовой кислоты [6, 20, 21]. Хроматы с концентрацией 300–500 мг/л применяли в системах охлаждения и открытых системах рециркуляции. При повышенной концентрации хлоридов и сульфатов в системе, их ингибирующее действие снижается [20]: в высокохлористой системе охлаждения хроматы эффективны при рН 8–8,5 с концентрацией 2000–3000 мг/л. Поиск менее экологически опасных ингибиторов, чем токсичные хроматы, давно стал важной проблемой. В качестве их заменителей чаще всего используют молибдаты [6, 21], которые уступают хроматам по окислительным свойствам. Окислительные свойства молибдатов в нейтральных растворах не проявляются [6] и для эффективной защиты их используют совместно с гликолями [22]. Молибдаты не реагируют с кислородом, и являются невосприимчивыми к микробиологической деятельности. Недостатком молибдатов является их стоимость.

В работах С. М. Мустафа и соавторов [7, 23, 24] приведены систематические исследования ингибиторов коррозии стали на основе нитритов. Нитриты лучше всего работают в диапазоне рН 8,5–10,5 при концентрации 600 мг/л. Нитрит натрия чувствителен к хлоридам и сульфатам, и если их суммарное содержание в

растворе выше, чем содержание нитрита, это может вызвать локальную коррозию. Он также чувствителен к бактериальному разложению, вызывая коррозию давления.

Среди противокоррозионных методов защиты особое место занимают органические ингибиторы универсального действия [25], способные затормозить коррозию в широком спектре pH. К такому типу ингибиторов относятся органические вещества, имеющие несколько центров координации и вступающие в химическое взаимодействие с металлом, образуя при этом на поверхности качественные защитные пленки в виде комплексных соединений. Ингибиторы комплексообразующего типа принято разделять на две основные группы. Первую группу составляют гетероциклические соединения, например, азолы [26-28], которые способны образовывать нерастворимые комплексы с металлами. Вторая группа содержит комплексоны и комплексоны [29].

Механизмы действия ингибиторов на основе азолов подробно рассмотрены в обзоре [30]. В большинстве случаев они образуют на поверхности металлов тонкие нерастворимые пленки комплексных соединений с катионами этих металлов. В работе [26] защитный эффект ингибиторов на основе бензимидазола связывают с формированием в приэлектродной зоне хемосорбционных слоев комплексных соединений, образованных азотсодержащими гетероциклами и металлами сплава. Заслуживают внимания также другие гетероциклические соединения, способные замедлять коррозию благодаря образованию нерастворимых комплексов с металлами, например, порфирины и фталоцианины [6].

Во второй группе ингибиторов ведущее место занимают фосфорсодержащие комплексоны [6] такие, как гидроксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновая (НТФ), этилендиамин-N, N, N', N'-тетраметиленфосфоновая (ЭДТФ), 2-фосфонбутан-1,2,4-трикарбоновая (ФБТК) кислоты и их комплексы с металлами [31]. Механизм их действия объясняется в работе Дятловой и др. [29].

В жесткой воде комплексоны становятся неплохими ингибиторами коррозии стали, что связано с присутствием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Очевидно [29], вследствие частичной нейтрализации отрицательного заряда комплексона этими катионами уменьшается гидрофильность и усиливается адсорбция. В 0,5 М растворе NaCl (pH 7) лучшая защита стали достигается при молярном отношении $\text{Ca}:\text{ОЭДФ} = 0,5$. В таких условиях в работе [32] с помощью атомно-силового микроскопа на поверхности наблюдали образование относительно равномерной защитной пленки.

В присутствии в воде солей жесткости ингибирующее действие комплексонов может осложниться, поэтому в качестве ингибиторов часто используют фосфонаты цинка [33, 34]. Эффект взаимного усиления защитных свойств солей цинка и фосфоновых кислот известен давно [35], но его продолжают изучать в различных условиях для разных комплексонов и защищаемых металлов. Для статических условий рекомендовано использовать биядерный комплекс с $\text{Zn}:\text{ОЭДФ} = 2$, поскольку сами анионы ОЭДФ агрессивны по отношению к стали. Избыток же ионов цинка благотворно влияет на замедление катодной реакции восстановления кислорода. Ингибирующее действие комплексонатов связывают с их адсорбцией на поверхности металла, с поверхностными реакциями электрофильного замещения катионов-комплексообразователей, осаждением труднорастворимых гидроксидов и образованием гетеро- и полинуклеарных комплексов [31, 33].

В качестве ингибиторов коррозии стали часто применяют полиэлектролиты [36], что обусловлено их низкой токсичностью и сравнительно низкой стоимостью. За счет наличия множества активных центров, полиэлектролиты способны образовывать связи с поверхностью металла и создавать диффузионные препятствия окислительно-восстановительным процессам [37]. Анализ эффективности действия ряда полиэлектролитов [38] показал, что полимеры с молекулярной массой 10000–12000 являются наиболее эффективными при замедлении солеотложения, применительно к ингибированию коррозии металлов эти полимеры исследованы недостаточно. Большинство полимеров сами по себе

малоэффективны, поэтому актуальным является создание ингибиторных композиций на их основе. Однако, из-за особенностей строения высокомолекулярных веществ, их свойства на основе принципа линейности свободных энергий спрогнозировать сложно [39].

Для придания способности замедлять коррозию стали в воде к карбоксилированным или сульфонатным полимерам практически всегда добавляют соли цинка [40], тогда как для фосфонатных полимеров это необязательно. Напротив, эффективность защиты стали от коррозии в перемешиваемой воде поливинилпирролидоном [41] ($M_r = 40000$) снижается в присутствии Zn^{2+} , что свидетельствует о существенно различных активностях функциональных групп полимеров.

Среди катионных полиэлектролитов заслуживает внимания полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГ) и его соли, синтезированные и исследованные авторами работ [42, 43]. При степени полимеризации 10–100 ПГ является сильным основанием и биоцидом, а его антикоррозионные свойства сильно зависят от противоиона. Фосфат полигексаметиленгуанидина [44] в смеси с небольшими добавками нитрита натрия [40] хорошо защищает от солеотложения. Соль ПГ с ОЭДФ [45] обладает как защитными, так и технологическими свойствами, необходимыми для применения в охлаждающих системах нефтеперерабатывающих заводов. Введение карбоксильных групп в состав полигуанидинов [46] повышает их адсорбцию на металлах и снижает скорость коррозии. В литературе [47-60] встречается описание разнообразных металлокомплексов образованных лигандами, содержащими фрагмент гуанидина. Установлены закономерности образования комплексов ПГ с медью [48-52], кобальтом [50, 53, 54], молибденом [55], свинцом [56], цинком [50, 51, 55, 59, 60] и другими металлами. Очевидно, что модификация ПГ карбоксильными и фосфоновыми группами приведет к усилению его комплексообразующей способности, а введение ионов цинка в растворы полиэлектролитов может усилить их ингибирующее действие при коррозии и солеотложении.

Одним из наиболее интересных свойств полиэлектролитов является образование ассоциатов с органическими веществами различной природы [61, 62]. Образование полиэлектролитных комплексов приводит к изменению конформации молекулы полиэлектролита и увеличению гидрофобности сополимера [63, 64]. При создании ингибирующих композиций [65-70] широко используется эффект взаимного усиления адсорбируемости различных органических веществ (эффект синергизма), приводящий к сверхэквивалентному повышению суммарной степени заполнения поверхности электрода при заданных объемных концентрациях адсорбатов. Синергизм может наблюдаться при соадсорбции органических соединений с неорганическими анионами (Cl^- , Br^- , J^-) [65-68]. При этом наблюдается более значительное уменьшение емкости двойного электрического слоя, связанное с увеличением адсорбционной активности на границе металл-раствор, что, в свою очередь, приводит к образованию более плотного адсорбционного слоя и росту ингибирующего эффекта. В работе [71] было установлено, что если в составе ингибитора присутствует один органический катион, то его защитный эффект увеличивается с концентрацией. При наличии двух органических катионов защитный эффект падает с увеличением концентрации, особенно в случае катионов различной химической структуры.

Явление адсорбционного синергизма связывают в рамках изотермы Фрумкина и модели трех параллельных конденсаторов с ростом притягательного взаимодействия между молекулами различных органических соединений в поверхностном слое [72-74]. В работах [75-77] продемонстрирована возможность описания комбинированного адсорбционного слоя с использованием простой модели двух параллельных конденсаторов и изотермы Фрумкина с эффективными параметрами. Это позволяет моделировать синергетический эффект в условиях сильного аттракционного взаимодействия в смешанном адсорбционном слое молекул, занимающих на поверхности равные площади.

Следует отметить, что если в модельных системах, используемых при исследовании совместной адсорбции [72-77], образование ассоциатов или соединений в объеме раствора маловероятно, то в большинстве реальных

композиций высокомолекулярных и заряженных поверхностно-активных веществ (ПАВ) избежать формирования объемных ассоциатов практически невозможно. Так, установлено, что полиэлектролиты могут взаимодействовать в растворе с высоко- и низкомолекулярными водорастворимыми полимерами, заряженными или молекулярными ПАВ с образованием ассоциатов [61-63, 78-89]. Химическая природа связей между макромолекулами в ассоциатах может быть различной: водородные связи [84-86]; вандерваальсовские силы [87]; электростатические взаимодействия [88] и, наконец, гидрофобные взаимодействия [63]. Ассоциаты следует рассматривать как особый класс полимерных соединений, физико-химические, механические и другие свойства которых существенно отличаются от свойств составляющих их компонентов [63, 78].

Агрегация, происходящая за счет электростатических, гидрофобных, а зачастую и химических взаимодействий между компонентами, сопровождается изменением гидрофильно-липофильного баланса макромолекулы, ее эффективного заряда, конформации с переходом от клубковых и червеобразных структур к жестким стержневидным формам [90-92]. При этом формирование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) сопровождается изменением практически всех физико-химических характеристик исходных макромолекул: динамической вязкости, коэффициента диффузии и др.

1.3 Влияние органических веществ на образование осадка карбонатов щелочноземельных металлов

Распространенным приемом подавления кристаллизации солей из растворов является реагентная обработка, заключающаяся в дозировании к ним ингибиторов кристаллизации [93]. При введении в раствор органических веществ происходит образование водорастворимых комплексов с ионами кальция и адсорбции добавок на поверхности кристаллов, что уменьшает вероятность образования зародыша, изменяет фазовый состав образующегося осадка карбоната кальция, замедляет процессы роста кристаллов, приводит к формированию мелких кристаллов

неправильной формы [94]. На процесс кристаллизации оказывают влияние тип функциональных групп добавленных в систему реагентов, количество полярных групп в молекуле, гидрофильно-липофильный баланс и концентрация добавки. Некоторые ингибиторы слабо препятствуют кристаллизации солей, но при этом видоизменяют форму кристаллов и препятствуют их дальнейшему росту [95]. Наиболее эффективными и экономически оправданными являются те ингибиторы, которые обнаруживают "пороговый эффект", возникающий в случае, когда реагент покрывает микрокристаллические ядра образующегося осадка, замедляет их рост и удерживает в растворе во взвешенном состоянии при концентрациях выше уровня кристаллизации [96, 97].

В качестве ингибиторов солеотложения применяют поликарбоновые кислоты, которые характеризуются высокими скоростями связывания и константами устойчивости комплексов с катионами кальция и магния. Наиболее прочные комплексы с указанными катионами образует этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и нитрилотриуксусная кислота [98]. Универсальность действия ЭДТА связана в первую очередь с циклообразованием. Возникновение нескольких пятичленных циклов приводит к исключительно высокой устойчивости образуемых комплексов вследствие значительного хелатоэффекта. Как и большинство хелатных комплексов, гексадентантный цикл металла с ЭДТА имеет высокую термодинамическую устойчивость, что обусловлено пространственно выгодным расположением комплексообразующих группировок, приводящих к возможности использования в акте связывания всех имеющихся донорных атомов лиганда. Однако, как известно [29], для перехода ЭДТА из неактивной формы в способную к хелатообразованию необходима некоторая дополнительная затрата энергии. При увеличении расстояния между атомами азота в комплексе наблюдается уменьшение его комплексообразующей силы.

В водных растворах комплексы ЭДТА с кальцием легко диссоциируют с образованием акваиона кальция и димера $[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ЭДТА})_2]^{4+}$ или мономера $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x\text{ЭДТА}]^{2-}$. Существование димеров в разбавленных водных растворах

представляется маловероятным. Однако возможность образования подобных агрегатов следует принимать во внимание при описании свойств близких к насыщению растворов.

Высокая устойчивость комплексов обусловлена наличием в молекуле ЭДТА нескольких донорных групп, которые могут образовывать симметричную малонапряженную структуру (рис. 1.1).

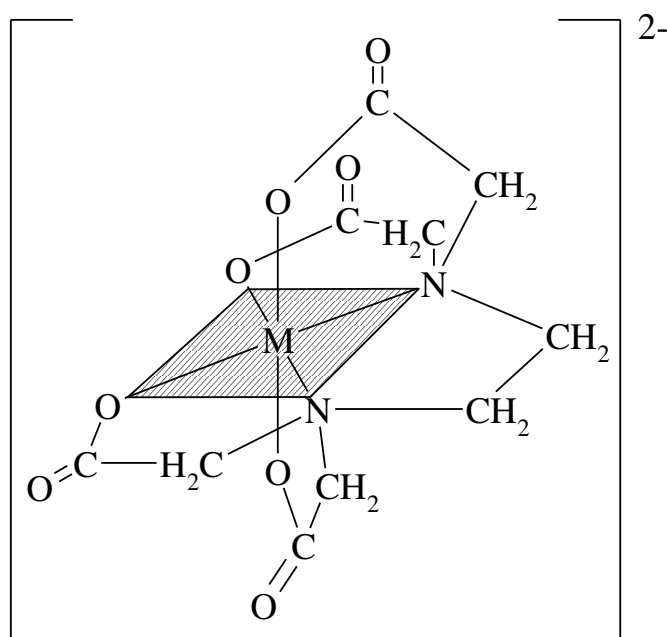


Рис. 1.1. Структура аниона в молекуле ЭДТА

Можно отметить, что все шесть донорных групп молекул ЭДТА участвуют в образовании связей с ионами двухвалентного металла. Таким образом, карбоксилсодержащие комплексоны проявляют ингибирующее действие в основном на стадии зародышеобразования. Присутствие ЭДТА существенно влияет на поведение кристаллизации и состав различных полиморфных модификаций CaCO_3 . В работе [100] показано, что на процесс кристаллизации в присутствии ЭДТА влияет температура.

Для увеличения ингибирующего действия при солеотложении карбоксильные группы в молекулах классических комплексонов заменяют на фосфоновые [29, 101]. Оригинальность фрагмента $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ заключается в его

своеобразной стереохимии, отличающейся от стереохимии карбоксильной группы: фосфонат-ион имеет форму искаженного тетраэдра с осью симметрии третьего порядка, а карбоксилат-ион, как известно, - плоскую конфигурацию. Кислотный остаток PO_3^{2-} обладает большей, чем COO^- , электроотрицательностью и потенциально большей дентатностью. Фосфоновой группе присуще и большее разнообразие протонированных форм: PO_3^{2-} , PO_3H^- , PO_3H_2 . Фосфорсодержащие соли способны оказывать влияние на кинетику кристаллизации неорганических солей из водных растворов. Так, при изучении процесса кристаллизации сульфата кальция было обнаружено, что введение микродобавок комплексонов позволяет существенно повысить индукционный период образования кристаллов. Наиболее эффективное воздействие на процессы зародышеобразования и роста кристаллов оказывает НТФ. Замена метиленфосфоновых групп на ацетатные резко снижает эффективность действия комплексона.

Алкилдифосфоновые кислоты представляют существенный интерес благодаря ярко выраженной специфичности их взаимодействия в практическом отношении катионов. Исследования, проведенные Дятловой [29], показали, что органофосфонаты взаимодействуют с зародышами кристаллов минеральных солей, вследствие чего их рост прекращается. Если зародыши находятся в неустойчивом равновесии с раствором, то в результате они растворяются. Фосфонаты, как утверждает Чаусов [33, 101, 102], обладают комплексообразующими свойствами по отношению к катионам многих металлов. При введении ОЭДФ в водную среду они ионизируются с образованием органофосфонатных ионов, которые затем взаимодействуют с присутствующими в природных водах ионами металлов, в частности, с кальцием. Это можно описать упрощенной схемой, представленной на рис. 1.2.

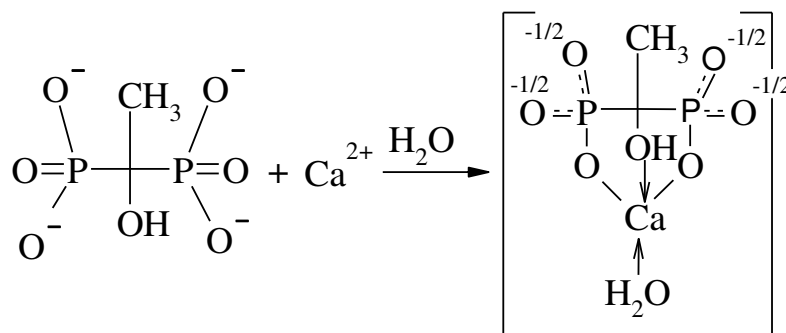


Рис. 1.2. Схема взаимодействия органофосфонатных ионов с кальцием в водном растворе

Кроме этого, Кузнецов с соавторами отмечал [30, 39], что вследствие частичной нейтрализации отрицательного заряда комплексона ионами кальция адсорбция усиливается из-за уменьшения гидрофильности. Комплексы адсорбируются на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция, препятствуя его дальнейшему росту. Наряду со стабилизационной обработкой воды ОЭДФ обеспечивает постепенное разрушение структуры уже имеющихся карбонатных отложений; это позволяет проводить очистку оборудования «на ходу». Исследования [29] показали, что в присутствии фосфонатов происходит перестройка кристаллов CaCO_3 , рост отдельных кристаллов приводит к возникновению механических напряжений в слое накипи и вызывает ее растрескивание.

Металлокомплексные фосфорорганические соединения, а более конкретно – комплексы органофосфоновых кислот с цинком позволяют предотвращать коррозию и отложение минеральных солей [33, 102, 103]. Цинковый комплекс ОЭДФ более устойчив, чем комплекс ОЭДФ с ионами кальция [34]. Однако при увеличении кальциевой жесткости воды стабилизирующее действие цинка на ОЭДФ снижается, при этом изменяются условия зародышеобразования, существенно замедляется рост, а также изменяется кристаллическая структура растущих кристаллов. В литературе отсутствуют достоверные сведения о механизме ингибирующего действия ZnOЭДФ . В отдельных публикациях [104] содержится мнение о том, что уникальная способность фосфоновых соединений

ингибировать процесс кристаллизации карбоната кальция определяется близостью значений параметров кристаллической решетки CaCO_3 и фосфонат-иона, который имеет форму искаженного тетраэдра с осью симметрии третьего порядка. В работе [101] показано, что ZnOЭДФ может иметь структуру с межмолекулярными (I) и внутримолекулярными (II) связями, которая представлена на рис. 1.3.

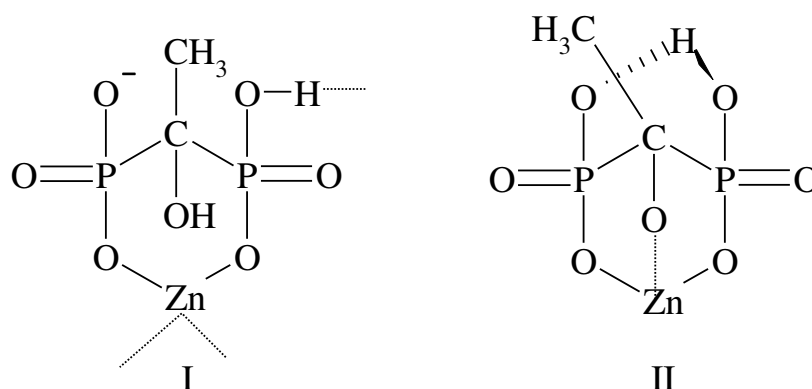


Рис. 1.3. Варианты структуры ZnOЭДФ с межмолекулярными (I) и внутримолекулярными (II) связями

В водных растворах, по мере уменьшения концентрации, возможен переход ZnOЭДФ в форму с внутримолекулярными связями. Локализованная π -связь $\text{P}-\text{O}$ сохраняется при координации атомом цинка, а фосфонатная группа не имеет оси третьего порядка.

За последнее десятилетие широкое распространение получили полимерные ингибиторы солеотложения [105-108], а также композиции на их основе. Макромолекулы полимеров, в связи с одновременным взаимодействием множества функциональных групп полимерной цепи, прочно адсорбируются на границе раздела фаз и модифицируют поверхность даже в том случае, если их концентрация в растворе очень низка, а сродство к поверхности их отдельных структурных звеньев сравнительно невелико [6]. Полимеры, содержащие карбоксильные группы: [93, 108, 109], способны образовывать кластерные соединения с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , предотвращая формирование стабильной кристаллической решетки.

Органические вещества влияют на кинетику нуклеации и роста кристаллов за счет изменения поверхностной концентрации адатомов и торможения поверхностной диффузии по направлению к местам роста. Одним из основных параметров ингибирования является степень заполнения поверхности органическим адсорбатом [46, 110], которая характеризует долю «блокированной» поверхности и используется при оценке различного рода взаимодействий в поверхностном слое. Очевидно, что наилучшими ингибиторными способностями будут обладать вещества, сочетающие как комплексообразующие, так и адсорбционные свойства.

1.4 Особенности биоцидной защиты теплоэнергетического оборудования

Одна из основных проблем, возникающих при эксплуатации оборотных систем, – биологическое обрастание внутренних поверхностей трубопроводов, фильтров, теплообменников и т. д. Образующаяся за счет биообрастания поверхности металлического оборудования биопленка увеличивает скорость коррозии, снижает эффективность теплообмена, приводящую к избыточному потреблению энергии. Она также уменьшает эффективный диаметр трубопроводов, трубок теплообменников и засоряет технологическое оборудование хлопьями биомассы [111]. Широко распространенным решением проблемы биологического обрастания технологического оборудования является применение химических реагентов – биоцидов [112-118].

Биоциды оказывают пагубное действие лишь на специфичные виды микроорганизмов (бактерии, грибы, актиномицеты, водоросли), а видовой состав биопленки зависит от особенностей технологического процесса и может существенно изменяться по истечении времени [112, 113, 115-119]. Действие большинства биоцидов зависит от температуры и рН среды. Очень часто действие биоцида проявляется лишь на поверхностные слои биопленки, а нижние анаэробные и наиболее опасные ее компоненты остаются невредимыми [116].

Существует несколько типов химических биоцидов: галогеносодержащие и пероксидные соединения, альдегиды, спирты, фенолы, кислоты, четвертичные аммонийные соли (ЧАС), третичные амины, соединения с гуанидиновой структурой. Рассмотрим основные свойства некоторых из них. Хлорсодержащие соединения обладают широким спектром антимикробного действия, дезодорирующий и отбеливающий эффекты, способность к гомогенизации.

Отдельные хлорактивные вещества, которые традиционно применялись в течение многих десятилетий, отличаются дешевизной, но имеют определенные недостатки: резкий неприятный запах, коррозионное действие, для некоторых характерна плохая растворимость в воде, токсичность, неустойчивость при хранении, резкое снижение активности в присутствии органических веществ. Они рассматриваются в качестве первопричины образования чрезвычайно опасного класса токсичных соединений – диоксинов и представляют серьезную экологическую опасность при попадании в окружающую среду [112].

Наиболее ценными свойствами альдегидов является наличие антимикробной активности по отношению ко многим видам и формам микроорганизмов. Однако, эта группа соединений фиксирует белковые загрязнения на объектах, а потому требует их тщательного удаления перед дезинфекцией, а также высокий уровень токсичности, что не позволяет использовать их достаточно широко для обработки поверхностей. Необходимо отметить, что при использовании альдегидсодержащих средств, труднее всего предупредить ингаляционное проникновение альдегида в организм людей, работающих с этими препаратами [115].

ЧАС имеют ряд ценных качеств: низкая токсичность и экологическая безопасность, достаточная бактерицидная эффективность в отношении к широкому спектру грамположительных и грамотрицательных бактерий и др. В то же время, увеличение концентрации ЧАС в дезсредствах повышает его деструктивное воздействие на обработанные поверхности и негативно влияет на здоровье людей, которые с ними работают. Дезсредства из группы ЧАС пригодны для дезинфекции ограниченного круга объектов. Несмотря

на это, в комбинации с другими действующими веществами ЧАС образуют очень интересные и перспективные соединения [114].

Группу биоцидных средств с гуанидиновой структурой наиболее часто представляют полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, полигексаметиленгуанидин фосфат и хлоргексидин биглюконат. Полигуанидины – одна из перспективных групп современных биоцидов [112, 113]. Они имеют низкую токсичность, высокую стабильность, не повреждают объекты. Особенностью веществ этой группы является способность образовывать на обработанных поверхностях пленки, обеспечивающие длительное остаточное бактерицидное действие.

П. А. Гембицкий и И. И. Воинцева в борьбе с биообрастанием оборудования, работающего в контакте с водой, рекомендуют использовать дезинфицирующие препараты на основе ПГ, высокоэффективные в отношении бактерий, вирусов, грибков и спорообразующих плесеней [112]. Использование ПГ для очистки питьевой воды по эффективности равноценно её озонированию. Кроме того, установлено, что применение ПГ не оказывает раздражающего действия на слизистые оболочки и кожные покровы, не вызывает аллергических реакций у людей и коррозию оборудования, его применение не сопровождается накоплением в воде канцерогенных веществ.

Обеззараживающая активность существенно зависит от различных факторов, в частности, от молекулярной массы, температуры и кислотности среды. Так, в работе [113] было установлено, что в щелочной среде полимер проявляет высокую дезинфицирующую способность, по сравнению с нейтральной или кислой. Перспективным является использование ПГ для дезинфекции воды в системах централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения [112, 113], что позволяет заменить традиционные обеззараживающие реагенты (хлор, хлорамины, озон и др.) и коагулянты (соли алюминия и железа), поскольку, в отличие от указанных реагентов, ПГ менее токсичен и одновременно характеризуется большей эффективностью и пролонгированным действием [115].

Поскольку среди солей полигексаметиленгуанидина наибольшую биоцидную активность проявляют фосфат и хлорид, именно эти соли широко используются в медицине. На сегодня препараты на основе ПГ выпускаются промышленно и используются преимущественно в виде высококонцентрированных растворов (Акватон-10, Дезавид, Славин, Нитоцид, Метацид, Полисепт, Витасепт) отечественного и зарубежного производства [116-118]. Широкий спектр биоцидной активности солей полигексаметиленгуанидина обусловлен наличием в макромолекулах полимера гуанидиновых групп. Клеточные мембраны микроорганизмов, которым присущ негативный суммарный электрический заряд, эффективно сорбируют биоцидный поликатион, что приводит к гибели микроорганизмов. Дополнительные модификации ПГ связаны с относительно высокой реакционной способностью гуанидиновых групп. Биоцидные свойства будут сохраняться, поскольку гуанидиновые группы объединены в общую полимерную цепь и в химических реакциях всегда принимает участие лишь их часть [115]. Соли ПГ относятся к IV классу токсичности (малоопасные вещества), низкая токсичность гуанидиновых соединений для человека объясняется тем, что в организме теплокровных присутствуют ферментные системы, которые способны вызвать деградацию полимера [112, 115].

1.5 Обоснование цели исследования

Из вышеизложенного следует, что для эффективной защиты оборудования водооборотных систем необходимо применять ингибиторы комплексного действия, которые способны предотвращать коррозию оборудования, солеотложение на его поверхности и обладают биоцидными свойствами. Широко применяемые в качестве ингибиторов солеотложения и коррозии комплексоны (ЭДТА, ЭДФ, НДФ, ОЭДФ) не обладают биоцидными свойствами, и недостаточно защищают металлы от коррозии [29, 30, 33, 39, 98, 100-103]. Наиболее эффективными будут являться полимерные ингибиторы, сочетающие

комплексообразующие и поверхностно-активные вещества [36-38, 40-44], в частности на основе полигексаметиленгуанидина гидрохлорида [42-45]. Помимо способности защищать металлы от коррозии [43-45], он обладает высокой биоцидной способностью [116-119]. Путем прививки к ПГ карбоксильных и фосфоновых групп можно повысить его способность ингибировать солеотложения.

При создании нового эффективного ингибитора комплексного действия в нейтральной среде на основе ПГ необходимо установить закономерности влияния полиэлектролитов и их комплексов на процессы электрохимической коррозии, фазообразования и биообрастания, которые протекают на поверхности стали. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить влияние строения полиэлектролитов на адсорбционное поведение в многофазной системе;
- установить влияние адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на протекание электрохимической коррозии и фазообразования;
- показать, как изменяются биоцидные свойства полигексаметиленгуанидина при прививке различных функциональных групп и комплексообразовании;
- выбрать оптимальный состав ингибитора комплексного действия для низкоуглеродистой стали в нейтральной среде.

РАЗДЕЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Модифицированные полиэлектролиты и их комплексы

В исследованиях использовали полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГ) марки Метацид со степенью полимеризации равной 80–100, который представлял собой прозрачную стеклообразную массу растворимую в воде. Молекулярная масса полимера составляла 12000.

Модифицированные карбоксильными (ПГК) и фосфоновыми группами (ПГФ) полигексаметиленгуанидины были предоставлены кафедрой технологии органических веществ и фармацевтических препаратов ГВУЗ УГХТУ. Степень прививки карбоксильных групп к полигексаметиленгуанидину составляла 0,5, а фосфоновых – 1:1.

Ранее уже отмечалось, что для усиления ингибирующих свойств комплексонов часто используют комплексонаты цинка [31, 33-35]. Синтез модифицированных комплексонатов цинка производился следующим образом: к растворам полиэлектролитов (ПЭ) по каплям добавляли раствор сульфата цинка марки «х.ч.» в мольном соотношении ПЭ : $ZnSO_4 = 1 : 100$ и нагревали до температуры 60 °С до образования однородной вязкой смеси. Такое соотношение ПЭ : $ZnSO_4$ обусловлено степенью полимеризации полигексаметиленгуанидина. Полученная смесь растворима в воде.

Известно [121, 122], что полиэлектролиты могут взаимодействовать в растворе с низкомолекулярными водорастворимыми полимерами или ПАВ с образованием полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Такого рода ассоциация катионоактивных олигомеров с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами осуществляется за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий [123]. Полиэлектролитные комплексы можно рассматривать как особый класс полимерных соединений, обладающий новыми физико-химическими, механическими и другими свойствами. В качестве

низкомолекулярных ингредиентов полиэлектролитных комплексов использовались гептилсульфонат натрия (ГС) и п-толуолсульфокислота (ТСК) марки х.ч. с концентрацией, при которой отмечалось значительное снижение поверхностного натяжения. Для ГС концентрация составляла $1 \cdot 10^{-5}$ М, а для ТСК – 0,01 М.

2.2 Спектральные исследования

Строение модифицированных полиэлектролитов и их цинковых комплексов устанавливали с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры были получены в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$ с помощью спектрофотометра Specord M40. Полиэлектролиты для ИК-спектроскопии представляли собой водные растворы с массовой концентрацией основного вещества 40%. Эти растворы наносили между двух солевых стекол, высушивали и записывали спектры.

Образование координационной связи полиэлектролитов с ионами кальция подтверждали с помощью УФ-спектроскопии. Электронные спектры получали для полиэлектролитов и их цинковых комплексов в присутствии и отсутствии ионов кальция. Исследования реализованы с помощью спектрофотометра СФ-46 в диапазоне 190-400 нм.

2.3 Электрохимические и коррозионные исследования

2.3.1 Вольтамперометрия

Вольтамперометрия проводилась с помощью полярографа универсального ПУ-1. В качестве регистрирующего устройства применялся блок Н 307/1. Электролитическая ячейка в цепь полярографа подключалась по трехэлектродной схеме [124]. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлорсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М4, соединенный с ячейкой капилляром Лугина. Рабочим электродом служила запрессованная во фторопластовый чехол проволока из стали СтЗпс с рабочей площадью поверхности $0,0314 \text{ см}^2$, вспомогательным – электрод из нержавеющей стали. Скорость развертки

потенциала составляла 5 мВ/с. В качестве среды для испытаний использовался 3% раствор NaCl.

Согласно уравнению Штерна-Гири, плотность тока коррозии обратно пропорциональна поляризационному сопротивлению поверхности электрода, измеренному вблизи стационарного потенциала коррозии [125]. При протекании коррозии в нейтральной среде, когда катодный процесс контролируется диффузией реагентов к поверхности, а анодный – стадией разряда, плотность тока коррозии (I_k , мА/см²) рассчитывается по соотношению:

$$I_k = \frac{b_a}{2,3} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}, \quad (2.1)$$

где I_k – плотность тока коррозии, мА/см²;

ΔI – плотность тока, возникающая при смещении потенциала (ΔE) на 10-20 мВ, мА/см²;

b_a – константа Тафеля анодного процесса, мВ.

2.3.2 Кулоностатический метод

Кулоностатический метод позволяет определить емкость двойного электрического слоя (C_d) и фарадеевское сопротивление электрохимических реакций (R_f) [12]. В работах [126, 127] представлено аппаратное оформление этого метода. Сущность метода состоит в том, что электрохимическую систему выводят из равновесия определенным количеством электричества (ΔQ), задаваемым коротким прямоугольным импульсом, сдвигая потенциал на некоторую величину (ΔE). Затем регистрируют релаксацию системы, протекающую в условиях разомкнутой цепи, в равновесное состояние. При этом продолжительность зарядного импульса должна быть значительно меньше временной константы, которая характеризует фарадеевский процесс (τ_p):

$$\tau_p = R_F C_d, \quad (2.2)$$

где C_d – удельная емкость двойного электрического слоя;

R_F – фарадеевское сопротивление.

Поскольку для очень короткого импульса величина R_F велика по сравнению с емкостным сопротивлением, можно считать, что весь инжектированный на электрод заряд идет на заряджение емкости двойного электрического слоя.

$$C_d = \frac{\Delta E}{\Delta Q}. \quad (2.3)$$

Потенциал электрода (E) при протекании реакции будет возвращаться к своему равновесному значению, что при заданной эквивалентной схеме (рис. 2.1), основанной на модели Эршлера-Рэндлса, описывается зависимостью (2.4).

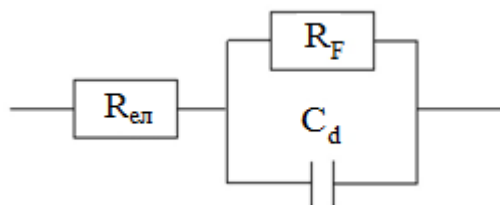


Рис. 2.1. Эквивалентная схема электрохимической ячейки

$R_{эл}$ – сопротивление электролита, остальные обозначения даны в тексте.

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp\left(\frac{-t}{C_d R_F}\right). \quad (2.4)$$

Обработка зависимости (2.4) в координатах $\ln E$, t позволяет определить величины C_d и R_F , необходимые для расчета адсорбционных и кинетических параметров.

Кинетические параметры реакций переноса заряда определяются из значений фарадеевского сопротивления, при этом ток коррозии равен:

$$I_k = \frac{RT}{nFR_F} \quad (2.5)$$

Для практической реализации кулоностатических измерений применялась автоматизированная система [128]. Система (рис. 2.2) состояла из компьютера, связанного по каналу общего пользования (IEEE-488) с цифровым осциллографом С-9-8; генератора прямоугольных импульсов Г5-56 и электрохимической ячейки. Генератором создавался поляризующий импульс и в момент подачи синхроимпульсом проводился запуск развертки осциллографа. Импульс тока, полученный на выходе поляризующей цепи, подавался на ячейку. Диодная развязка на базе диода КД510 практически не вносила изменений в форму импульса и препятствовала разряду электродной системы из-за низкого выходного сопротивления генератора. Отклик системы регистрировался осциллографом и по каналу общего пользования передавался в компьютер для обработки.

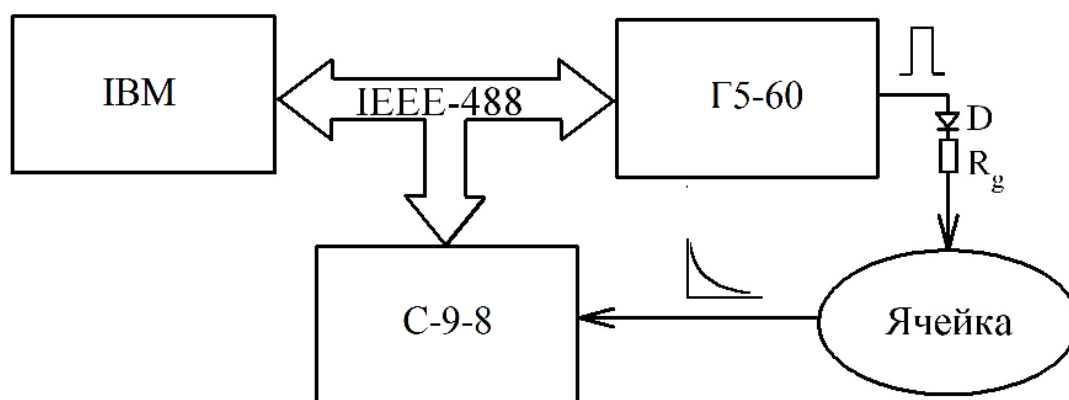


Рис. 2.2. Блок-схема установки для кулоностатических измерений:

IBM – компьютер;

IEEE-488 – интерфейс ввода-вывода;

Г5-60 – генератор прямоугольных импульсов;

С-9-8 – цифровой осциллограф.

2.3.3 Гравиметрический метод коррозионных исследований

Измерение интегральной скорости коррозии проводили гравиметрическим методом. Для проведения испытаний применялись образцы стали марки Ст3пс. Подготовка образцов к испытанию проводилась согласно ГОСТ 9.502-82 [129]. Перед испытанием с образцов снимали окалину травлением в 15% соляной кислоте при температуре 40 °С. Поверхность образца отшлифовывали мягким ластиком, обезжиривали этанолом и взвешивали. Подготовленные образцы помещали в стакан с испытуемой средой на 10 суток. Отсчет времени испытания начинали с момента погружения образцов в среду. После испытаний поверхность образцов очищали от продуктов коррозии мягким ластиком, обезжиривали этанолом, промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и выдерживали при температуре 100 ± 2 °С в течение 1 часа. Затем взвешивали на аналитических весах Vibra НТ-120. Расчет скорости коррозии (K , г/м²·ч) проводили по изменению массы контрольных образцов за определенный промежуток времени с учетом их площади:

$$K = \frac{g_1 - g_2}{st}, \quad (2.6)$$

где g_1 – масса образца до испытания, г;

g_2 – масса образца после испытания, г;

s – площадь поверхности образца, м²;

t – время испытания, ч.

В качестве коррозионно-активной среды применяли 3% NaCl. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Испытания проводили при температуре 20 °С. Коэффициент торможения растворения стали (m) для каждого образца вычисляли по формуле:

$$m = \frac{K_0}{K_i}, \quad (2.7)$$

где K_0 – скорость коррозии в неингибированной среде, г / (м² · ч);

K_i – скорость коррозии в среде с ингибитором, г / (м² · ч).

2.4 Измерение поверхностного натяжения на границе раствор/воздух

Для определения величины поверхностного натяжения на границе раствор/воздух применялся метод Вильгельми. В основе метода [130] лежит принцип измерения усилия, необходимого для компенсации влияния на пластину Вильгельми силы поверхностного натяжения на границе раствор / воздух (рис. 2.3). Метод реализован с помощью весов Vibra НТ-120 (компания Shinko denshi, Япония) и платиновой пластины с параметрами 59,7×0,3×7,4мм. Путем обжига пластины обеспечено значение краевого угла смачивания 0°.

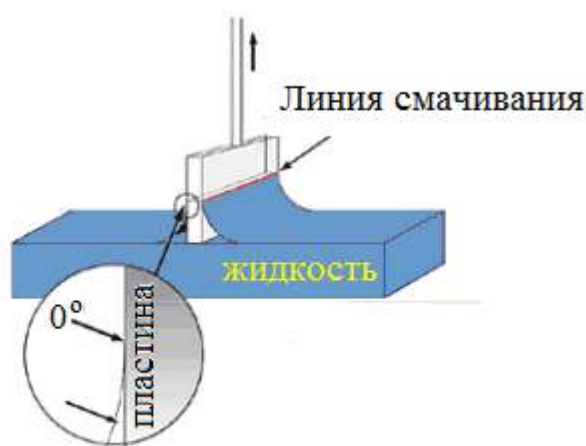


Рис. 2.3. Схема измерения поверхностного натяжения методом Вильгельми

Величину поверхностного натяжения (σ , Н/м) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta mg}{2l_{пл}}, \quad (2.8)$$

где Δm – изменение массы платиновой пластины, г;

$l_{\text{пл}}$ – длина линии смачивания, 0,0597 м;

g – ускорение свободного падения, 9,8 м/с².

2.5 Определение эффективности ингибирования солеотложения

Эффективность ингибирования солеотложения (Ξ , %) определялась по остаточной концентрации солеобразующих ионов в обработанном и необработанном ингибитором растворе [131-134] по формуле:

$$\Xi = \frac{c_p - c_k}{c_0 - c_k} \times 100, \quad (2.9)$$

где c_p – концентрация солеобразующего иона в растворе с ингибитором;

c_k – концентрация солеобразующего иона в растворе без ингибитора;

c_0 – начальная концентрация солеобразующего иона в исходной воде.

Пересыщенные растворы выдерживали при температуре 75-80 °С в течение 5 часов. При оценке эффективности ингибирования использовался модельный раствор солей, который образовывался путем сливания раствора А, содержащего катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и раствора Б, в состав которого входил анион CO_3^{2-} . Растворы А и Б готовили в соответствии с методикой, приведенной в [134]. Раствор А: 1,1 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,4 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 3,1 г NaCl растворяли в 1000 мл бидистиллированной воды. Раствор Б: 7,5 г NaCl , 11,0 г NaHCO_3 , 1,0 г NH_4Cl растворяли в 1000 мл бидистиллированной воды.

Концентрацию солеобразующих ионов (c_i) определяли титриметрически согласно ГОСТ 4151-72 [135] и рассчитывали по формуле:

$$c_i = \frac{v \cdot N \cdot 20,04 \cdot 1000}{V}, \quad (2.10)$$

где v – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, дм³;

N – нормальная концентрация раствора трилона Б, г · экв/дм³;

20,04 – поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б;

V – объем аликвоты, см³.

2.6 Адсорбция полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция

Адсорбцию полиэлектролитов на порошке CaCO₃ (Γ , моль/м²) определяли по убыли содержания адсорбата в растворе при его контакте с адсорбентом в течение 60 мин:

$$\Gamma = \frac{c_1 - c_2}{S_{\text{уд}} g_{\text{п}}} \cdot V, \quad (2.11)$$

где c_1, c_2 – концентрации растворов полиэлектролитов до и после адсорбции на карбонате кальция, моль/м³;

$g_{\text{п}}$ – масса сорбента, г;

V – объем раствора, взятого для адсорбции, м³;

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность карбоната кальция, м²/г.

Порошок CaCO₃ марки х.ч. с удельной поверхностью 0,21 м²/г в количестве 1 г помещали в сухие колбы и заливали растворами объемом 25 мл, содержащими полиэлектролиты различной концентрации. Содержание остаточной концентрации полиэлектролитов после процесса адсорбции определяли с использованием зависимости поверхностного натяжения от концентрации на границе исследуемый раствор/воздух. Поверхностное натяжение определяли методом Вильгельми, реализованным с использованием цифровых весов Vibra НТ-120 и платиновой пластины с параметрами 59,7×0,3×7,4 мм. Платиновую пластинку обезжировали и обжигали на горелке [136].

Удельная поверхность порошка CaCO₃ была определена в тривиальном эксперименте [136] с использованием изоамилового спирта в качестве адсорбата и уравнения:

$$S_{уд} = A_{\infty} S_0 N_A, \quad (2.12)$$

где S_0 – площадь проекции молекулы изоамилового спирта по модели Бриглеба-Стюарта, $0,3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ [137];

A_{∞} – экспериментальное значение удельной адсорбции спирта на поверхности адсорбента, $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г;

N_A – число Авогадро.

2.7 Определение заряда и электрокинетического потенциала частиц карбоната кальция

В соответствии с уравнением Гельмгольца-Смолуховского электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы определяется их электрофоретической подвижностью [138]:

$$\zeta = \frac{u\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H}, \quad (2.13)$$

где u – скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле, м/с;

η – коэффициент вязкости водной среды, $0,001 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$;

ε – диэлектрическая проницаемость, для водной среды равная 81;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}/\text{м}$;

H – напряженность электрического поля, В/м.

Напряженность электрического поля рассчитывают как отношение внешнего напряжения (W , В) к расстоянию между электродами ($l_{эл}$, м):

$$H = \frac{W}{l_{эл}}. \quad (2.14)$$

Метод реализован с помощью прибора, схема которого представлена на рис. 2.4.

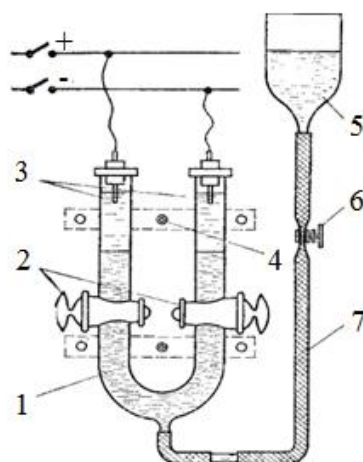


Рис. 2.4. Прибор для измерения скорости электрофореза:

1 – электрофоретическая трубка; 2 – краны; 3 – электроды; 4 – гайки крепления; 5 – сосуд; 6 – зажим; 7 – резиновый шланг.

Расстояние между электродами составляло 0,313 м, на электроды подавалось напряжение равное 120 В. В качестве дисперсионной фазы использовали водный раствор карбоната кальция марки «х.ч.» с концентрацией 3 г/л. Положение дисперсной фазы в электрофоретической трубке фиксировали каждые 10 мин в течение 1 часа. Знак заряда коллоидных частиц определяли по направлению движения границы золь / боковая жидкость.

2.8 Определение фазового состава и морфологии карбоната кальция

Для определения фазового состава карбоната кальция использовали насыщенные растворы CaCl_2 и NaHCO_3 и 0,1 М раствор MgCl_2 квалификации «ч.д.а». В коническую колбу объемом 250 мл помещали 45 мл насыщенного раствора CaCl_2 , 10 мл 0,1 М раствора MgCl_2 , вводили полиэлектролиты в количестве, обеспечивающем их концентрацию в конечном растворе 10 мг/л, и добавляли 45 мл насыщенного раствора NaHCO_3 . Полученный раствор

выдерживали при температуре 80 °С в течение 1 часа, затем охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали с использованием фильтра «синяя лента». Осадок высушивали при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ осадка проводили при помощи дифрактометра ДРОН-3 с использованием Cu-K_α -излучения (40 КВт, скорость записи 5 град/мин). Электронно-микроскопические изображения получали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И. Изображение было получено в режиме работы во вторичных электронах.

2.9 Определение коэффициента распределения полиэлектролитов в системе «н-октанол/вода»

Параметры гидрофобности характеризуют перенос вещества через границу раздела фаз разной полярности [139]. Для измерений использовали н-октанол марки «ч.д.а.». В качестве водной фазы использовали растворы полиэлектролитов с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ М, которые готовили на бидистиллированной воде. Приготовленные растворы помещали в делительную воронку и заливали н-октанолом. Затем делительную воронку тщательно перемешивали для увеличения границы раздела фаз и облегчения диффузии. После этого систему оставляли на 1 час до расслоения и определяли концентрацию полиэлектролитов в водной фазе.

Расчет коэффициента распределения «вода / н-октанол» проводили по формуле:

$$P_{o/w} = \frac{c - c'}{c'}, \quad (2.15)$$

где c , c' – концентрация раствора полиэлектролита до и после экстракции, соответственно, моль/дм³

2.10 Оценка бактерицидной активности полиэлектролитов

Бактерицидные свойства полиэлектролитов исследовали диско-диффузионным методом. Принцип метода основан на определении площади поражения бактерий, которое наблюдается вследствие диффузии бактерицида с диска [140, 141].

Диски диаметром 5 мм изготавливали из фильтровальной бумаги «синяя лента». Затем, с помощью микробюретки на диски наносили бактерицид концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ М объемом 0,01 мл. В качестве питательной среды использовали агаровую среду Мюллера-Хинтона [140]: пептон-ферментативный агар-агар, NaCl, крахмал, дрожжевой экстракт, NaHCO_3 . 34 г тщательно перемешанной питательной среды растворяли в 1 л дистиллированной воды, доводили до кипения, кипятили 2-3 минуты до полного расплавления агара, затем фильтровали через ватно-марлевый фильтр и разливали в соответствующие флаконы. Содержание флаконов стерилизовали насыщенным паром при температуре 121 ± 1 °C в течение 15 минут в паровом стерилизаторе. Затем переливали в чашки Петри по 20 мл, охлаждали до застывания и подсушивали, соблюдая правила асептики. Среду засеивали «газонным» методом по всей площади поверхности чашки Петри, и наносили диски с бактерицидом на поверхность питательной среды. Культуру инкубировали в течение 24 часов при температуре 37 °C. Эффективность действия биоцида определяли визуально по площади поражения микроорганизмов.

В качестве тест-культур использовали следующие штаммы микроорганизмов, предоставленные бактериологической лабораторией коммунального предприятия «Першотравенская центральная городская больница Днепропетровского областного совета»: *KL pneumoniae SPP*; *KL pneumoniae KLP*; *S. Aureus GISA*; *S. Aureus VRSA*; *S. Aureus MRSA*; *E. Coli O104:H4*; *E. Coli K-12*; *Candida*. Выбор данных микроорганизмов обусловлен тем, что при обеззараживании воды общепринятыми методами дезинфекции они способны выживать и внедряться в биопленку водопроводных сетей [141].

2.11 Статистическая обработка измеренных величин

Обработка измеренных величин проводилась точечной статистической оценкой [142]. Все измерения повторялись последовательно не менее трех раз. Значения измеренных величин усреднялись, среднее квадратическое отклонение Δx рассчитывалось по формуле [142]:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{3} \right)^2}{2}} . \quad (2.16)$$

Величина Δx не превышала 5%.

РАЗДЕЛ 3

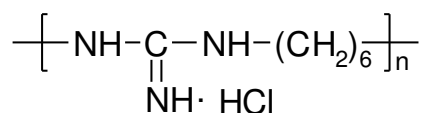
АДСОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА НА
РАЗЛИЧНЫХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

В реальных условиях эксплуатации оборудования с коррозионно-активным раствором будут контактировать металлическая, карбонатная и воздушная фазы с соответствующими границами раздела фаз. Модификация полигексаметиленгуанидина карбоксильными и фосфоновыми группами, а также его координация с ионами цинка может привести к изменению адсорбционной способности полиэлектролита. Для оценки возможности влияния ингибиторов, на процессы, протекающие на этих границах раздела фаз необходимо подробное исследование влияния природы и строения веществ на их адсорбционную способность.

3.1 Определение строения цинковых комплексов модифицированных полигексаметиленгуанидинов

Функциональные группы полигуанидинов, которые создают на полимерных цепочках высокий позитивный заряд, могут обеспечивать возможность образования донорно-акцепторной связи с ионами металлов, например Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II). Согласно [31, 33-35], для усиления ингибирующих свойств комплексонатов часто используют комплексонаты цинка. Образование цинковых комплексов полигексаметиленгуанидинов, полученных в соответствии с методикой, представленной в разделе 2.1 путем добавления к раствору полиэлектролитов раствора сульфата цинка, подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. Для доказательства образования комплексов в системах, предварительно получены ИК-спектры полиэлектролитов.

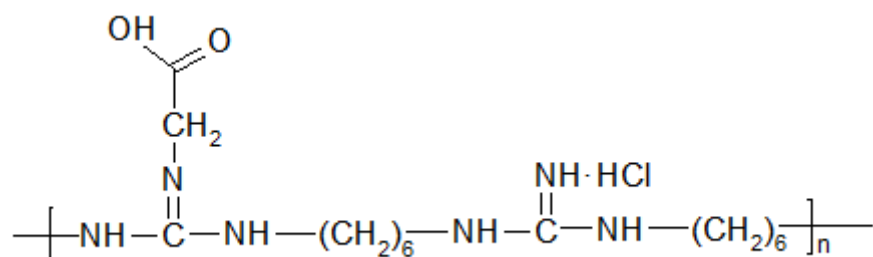
Молекула ПГ в зависимости от условий может иметь линейную, разветвленную или частично замкнутую форму [115]:



Согласно работе [119] в ИК-спектре полимера должна наблюдаться интенсивная полоса поглощения при 1640 см^{-1} . Полученный с помощью спектрофотометра Spesord M40 в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектр (приложение А) подтвердил наличие указанной полосы, которая относится к валентным колебаниям связи $-\text{C}=\text{N}-$, она перекрывает полосу 1551 см^{-1} , характеризующую деформационные колебания NH-группы.

Две полосы поглощения 2921 и 2842 см^{-1} в спектре ПГ характеризуют валентные ассиметричные и симметричные колебания $-\text{CH}_2-$ групп, а полоса 1467 см^{-1} характеризует их деформационные колебания. Наличие ряда непосредственно связанных $-\text{CH}_2-$ групп приводит к появлению полосы поглощения в области 716 см^{-1} , которая обусловлена маятниковыми колебаниями групп $-\text{CH}_2-$ [143]. Вторичные аминогруппы дают одну полосу поглощения $-\text{NH}$, однако, при образовании водородных связей может появляться еще одна полоса в области более низких частот [144]. Валентные колебания NH-групп находятся в интервале $3500-3050 \text{ см}^{-1}$, то есть им отвечают полосы поглощения $3316, 3186 \text{ см}^{-1}$. Полоса 2319 см^{-1} относится к колебаниям атмосферного углекислого газа и применяется для калибровки прибора [145]. Остальные полосы поглощения не являются характеристическими и не могут быть отнесены к тем или иным группам [54].

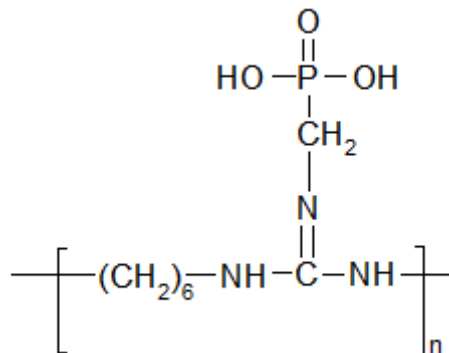
Молекула ПГК имеет следующее строение:



В спектре ПГК (приложение Б) полоса 1645 см^{-1} смещается до 1670 см^{-1} . Она оказалась шире, чем в случае ПГ, что обусловлено наложением полос валентных колебаний $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}=\text{N}-$ и полосы, которая характеризует деформационные колебания NH-группы. Появляются две полосы в области 1250 см^{-1} , которые

соответствуют валентным колебаниям связи С-N в третичных аминах [146] и свидетельствует о прохождении реакции замещения по аминогруппе. Полоса 1411 см^{-1} соответствует поглощению –С-О связей [147].

Молекула ПГФ описывается следующей структурной формулой:



В ИК-спектре ПГФ (приложение В) присутствует линия 1181 см^{-1} , которая соответствует полосе поглощения группы –P=O и линия 1100 см^{-1} , характерная для группы –P-O [145]. Кроме этого, в спектре появляется полоса поглощения 695 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связи С-P [147].

В спектрах комплекса полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (приложение Г) с Zn^{2+} -ионами интенсивность полосы поглощения валентных колебаний гидратированных иминогрупп (1653 см^{-1}) снижается, что согласуется с выводом про комплексообразование [146]. Кроме того, в спектре появляется полоса поглощения в области 1115 см^{-1} , которая характеризует деформационные колебания связи Zn-OH, и достаточно интенсивная полоса 671 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям связи Zn-O [51]. В спектре присутствует очень интенсивная широкая полоса валентных колебаний –ОН-группы (3550 см^{-1}). Добыш и соавторы [51] считают, что ПГ подобно аммиаку образует с ионами цинка хелатный комплекс.

Аналогично спектру Zn^{2+} ПГ в спектрах Zn^{2+} ПГК (приложение Д) и Zn^{2+} ПГФ (приложение Е) появляются две полосы поглощения в области 1115 см^{-1} и 671 см^{-1} , что характеризуют колебания связей Zn-OH и Zn-O, соответственно. В спектре Zn^{2+} ПГК наблюдается смещение полосы поглощения связи –С-О с 1411 см^{-1} до 1384 см^{-1} , что может свидетельствовать про образование связи Zn^{2+} с ацетатной группой [145, 146]. При взаимодействии иона Zn^{2+} с ПГК возможно образование

внутримолекулярного комплекса подобно глицину. В спектре Zn^{2+} ПГФ сохраняется полоса поглощения 1181 см^{-1} , ее присутствие говорит о том, что координация Zn^{2+} происходит с сохранением локализованной группы $-P=O$. Вероятно, комплексообразование Zn^{2+} с ПГФ происходит с образованием связей $-P(O)-O-Zn$ аналогично цинковому комплексу ОЭДФ [147].

3.2 Особенности адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на стальном электроде

В отличие от механизма адсорбции низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, механизм адсорбции полимеров в связи с большой молекулярной массой и гибкостью цепи значительно сложнее и зависит от конформационного состояния макромолекулы в объеме раствора и изменения ее пространственного расположения на поверхности при адсорбции [148, 149]. Конформация молекул может изменяться в зависимости от силы электростатического взаимодействия и состава раствора [150, 151]. Известно [152], что ПГ обладает повышенной адсорбционной способностью на металлических электродах, которая обусловлена наличием сильного специфического взаимодействия гуанидиновых групп с их поверхностью. Введение в состав полигексаметиленгуанидина новых групп может существенно изменить адсорбционную способность. В зависимости от условий может изменяться структура полигексаметиленгуанидина, что обусловлено его строением и наличием в его составе $=NH$ -группы. При снижении рН молекула приобретает положительный заряд, за счет того, что протонируется азот, в результате этого молекула принимает линейную форму, а в щелочной среде молекула оказывается нейтральной. Это будет определять адсорбционные свойства полигексаметиленгуанидина. Определение адсорбционных параметров производных ПГ проводилось на основании значений емкости двойного электрического слоя (ДЭС) полученных кулоностатическим методом при стационарном потенциале ($E = -0,49\text{ В}$) (рис. 3.1).

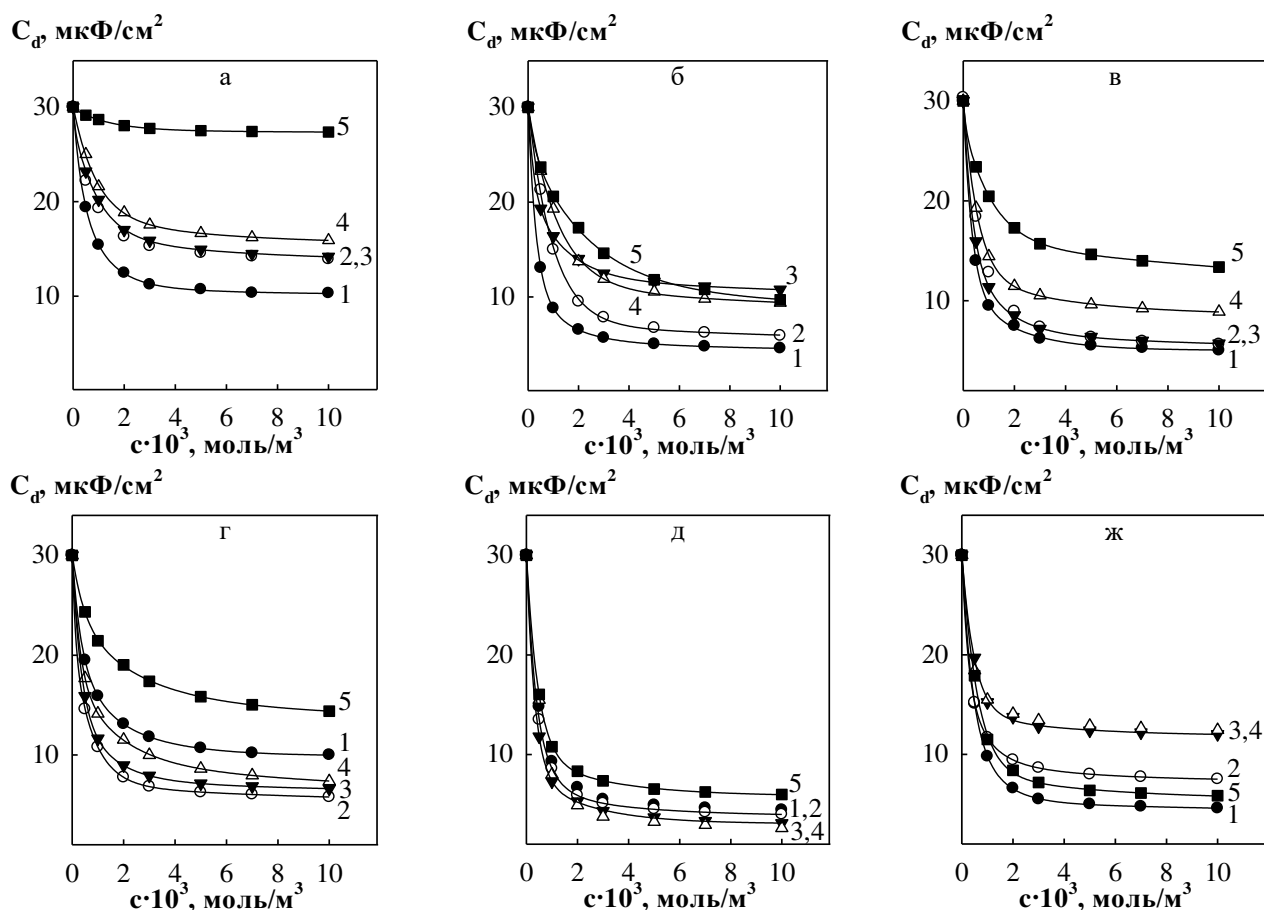


Рис. 3.1. Зависимость емкости ДЭС стального электрода от концентрации ПГ (а), ПГК (б), ПГФ (в), Zn^{2+} ПГ (г), Zn^{2+} ПГК (д), Zn^{2+} ПГФ (е) при рН 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) и $T = 293$ К

Анализ полученных данных показал, что полиэлектролиты и их комплексы понижают емкость двойного электрического слоя в широком диапазоне рН по мере роста их концентрации в растворе, что свидетельствует об их адсорбции на стальном электроде. На основании полученных зависимостей определены значения относительной емкости ДЭС при полном заполнении электрода (C_d') (табл. 3.1).

Значения относительной емкости ДЭС при полном заполнении электрода трудно интерпретировать, потому что величина емкости определяется диэлектрической постоянной плотной части двойного слоя и толщиной этой плотной части, которая для адсорбции макромолекул практически не прогнозируема. А с изменением рН меняется конформация адсорбируемых молекул, что приводит к изменению значения C_d' .

Таблица 3.1

Значения относительной емкости ДЭС при полном заполнении поверхности полиэлектролитами (C_d' , мкФ/см²) при различных значениях рН среды

Полиэлектролит	C_d' , мкФ/см ²				
	рН				
	2	4	6	8	10
ПГ	9,7	13,3	13,4	15,0	27,3
ПГК	4,1	5,2	10,3	8,7	6,7
ПГФ	4,6	4,9	5,0	8,2	12,1
Zn ²⁺ ПГ	9,5	5,3	6,0	6,0	12,8
Zn ²⁺ ПГК	4,0	3,4	2,5	2,0	5,4
Zn ²⁺ ПГФ	4,1	7,0	11,6	12,0	5,2

На основании полученных данных с использованием модели двух параллельных конденсаторов рассчитаны величины степени заполнения поверхности электрода органическим адсорбатом (θ):

$$\theta = \frac{C_d^0 - C_{di}}{C_d^0 - C_d'}, \quad (3.1)$$

C_d^0 – емкость двойного слоя в растворе фона;

C_{di} – емкость в растворе с добавкой органического вещества;

C_d' – емкость двойного слоя при предельном заполнении поверхности электрода.

Адсорбция полиэлектролитов и их комплексов на стальном электроде (рис. 3.2) практически во всем диапазоне рН адекватно описывается уравнением изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \frac{Vc}{1 + Vc}, \quad (3.2)$$

где c – концентрация раствора полиэлектролита;

B – константа адсорбционного равновесия.

Исключением является ПГ (рис. 3.3), адсорбция которого в щелочной среде описывается уравнением Фрумкина:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2A\theta), \quad (3.3)$$

где A – параметр, характеризующий взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Обработка изотерм в соответствующих координатах позволила получить константы адсорбционного равновесия исследуемых веществ (табл. 3.2).

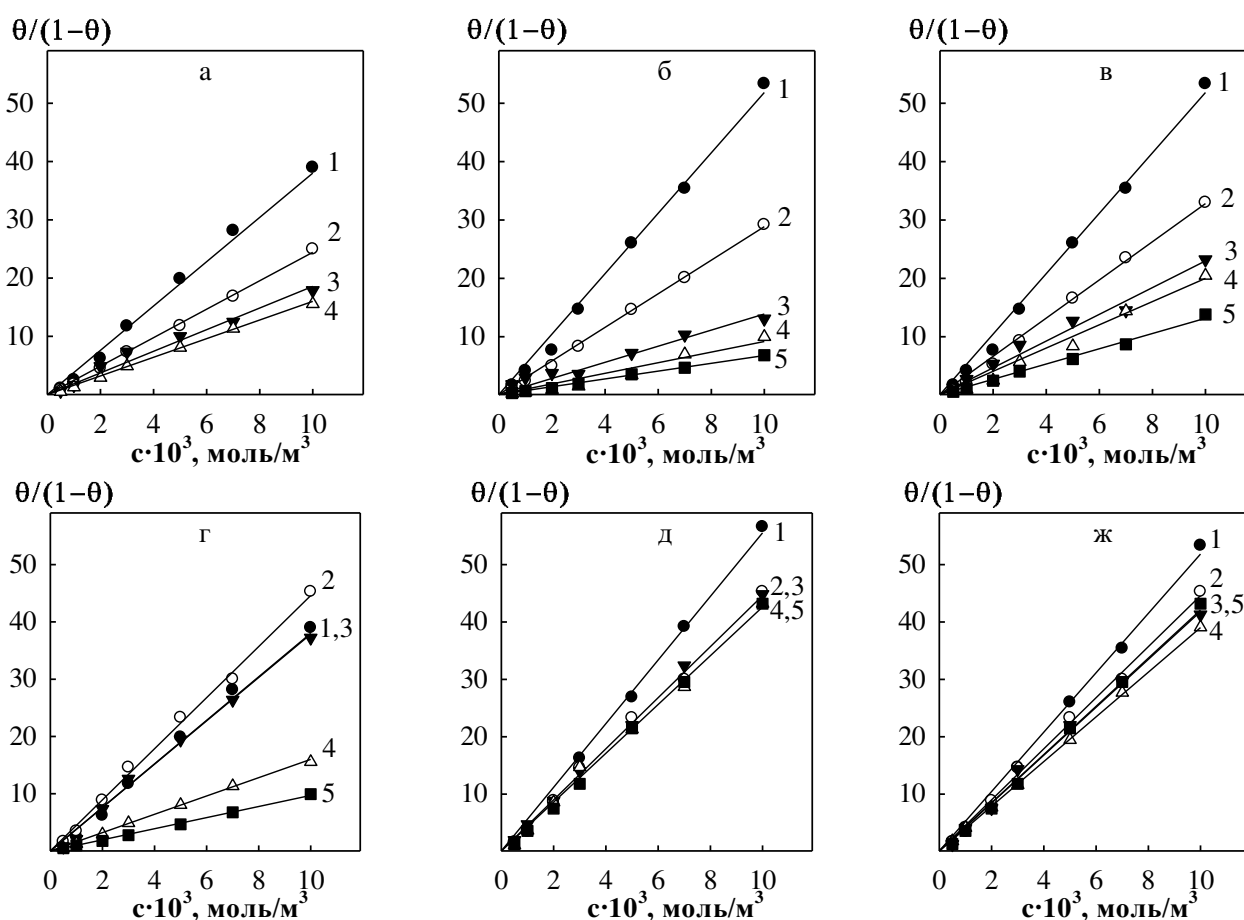


Рис. 3.2. Изотермы адсорбции ПГ (а), ПГК (б), ПГФ (в), Zn²⁺ПГ (д), Zn²⁺ПГК (е), Zn²⁺ПГФ (ж) на стальном электроде при рН 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) в координатах уравнения Ленгмюра (Т = 293 К)

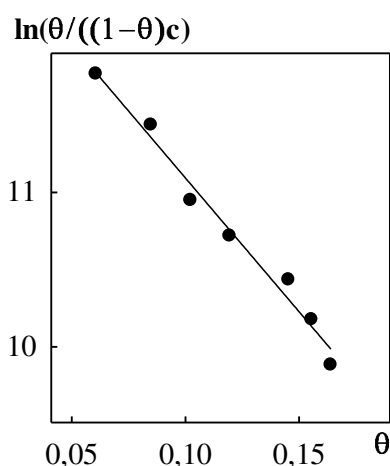


Рис. 3.3. Изотерма адсорбции ПГ на стальном электроде в щелочной среде в координатах уравнения Фрумкина (рН 10, T = 293 К)

Таблица 3.2

**Значения констант адсорбционного равновесия ($B \cdot 10^{-3}$, м³/моль),
полиэлектролитов на стальном электроде при различных рН среды**

Полиэлектролит	$B \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль				
	рН				
	2	4	6	8	10
ПГ	3,9	2,4	1,9	1,6	0,4
ПГК	5,2	2,9	1,4	0,9	0,7
ПГФ	5,2	3,3	2,3	2,0	1,3
Zn ²⁺ ПГ	3,8	4,5	3,8	1,7	1,0
Zn ²⁺ ПГК	5,6	4,5	4,5	4,3	4,2
Zn ²⁺ ПГФ	5,3	4,4	4,2	3,9	4,2

Анализ данных, представленных в таблице 3.2, показал, что с ростом рН среды константы адсорбционного равновесия полиэлектролитов снижались. Это свидетельствует об изменении конформации полигексаметиленгуанидинов за счет изменения их строения и заряда. В кислой среде (рН 2) значение констант адсорбционного равновесия для всех полиэлектролитов оказалось наибольшим. Это связано с тем, что в кислой среде протонируется азот, молекула приобретает

положительный заряд и разворачивается под действием электростатических сил. В нейтральной среде (рН 6-8) в случае ПГК адсорбция оказалась ниже, чем для ПГ. Такое поведение может быть связано с тем, что карбоксильные группы обладают некоторой гидрофильностью, что приводит к снижению адсорбции в этих условиях. Наилучшими адсорбционными свойствами в нейтральной и щелочной среде обладал ПГФ, что может быть обусловлено специфическим взаимодействием фосфоновых групп с поверхностью металла. Константы адсорбционного равновесия цинковых комплексов полигексаметиленгуанидинов на стальном электроде при рН 2 оказались практически одинаковыми с аналогичными значениями для полиэлектролитов, не связанных в комплексы. Комплексы полигексаметиленгуанидинов с ионами цинка в кислой среде, очевидно являются неустойчивыми и их адсорбция на стали определяется свойствами полиэлектролитов. Увеличение константы адсорбционного равновесия почти в 2 раза для $Zn^{2+}ПГ$ и $Zn^{2+}ПГК$ при рН 4 может быть связано с образованием комплексов, которые вероятно приводят к стабилизации линейных конформаций полигексаметиленгуанидинов и увеличению их гидрофобности. Дальнейшее повышение рН приводило к снижению адсорбции $Zn^{2+}ПГ$ вследствие изменения конформации полиэлектролита. В случае $Zn^{2+}ПГК$ и $Zn^{2+}ПГФ$ значения констант адсорбционного равновесия в диапазоне рН = 4-10 оказались практически одинаковыми, что также подтверждает образование и адсорбцию цинковых комплексов.

Свободная энергия адсорбции полиэлектролитов на стали (табл. 3.3) была получена из уравнения [153]:

$$\Delta \bar{G}^0 = -RT \ln (55,5 V), \quad (3.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T – температура, К;

V – константа адсорбционного равновесия, м³/моль.

Эта величина представляет собой изменение свободной энергии системы в процессе конкурентной адсорбции ПАВ на электроде. Для оценки энергии взаимодействия адсорбат/электрод ($\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$) целесообразно воспользоваться подходом, предложенным в работе [154], в рамках которого выражение для свободной энергии адсорбции олигомеров ($\Delta\bar{G}^0$) можно записать в виде:

$$\Delta\bar{G}^0 = \Delta\bar{G}_{A/Me}^0 + \Delta\bar{G}_{A/B}^0 - \Delta\bar{G}_{P/Me}^0, \quad (3.5)$$

где $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$ – энергия взаимодействия органического адсорбата с растворителем, которая примерно соответствует свободной энергии адсорбции ПАВ на границе раствор/воздух;

$\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, $\Delta\bar{G}_{P/Me}^0$ – энергии взаимодействия адсорбата и растворителя с металлом, соответственно.

Таблица 3.3

Свободная энергия адсорбции полиэлектролитов на стальном электроде

($-\Delta\bar{G}^0$, кДж/моль) при различных значениях pH среды (T = 293 К)

Полиэлектролит	$-\Delta\bar{G}^0$, кДж/моль				
	pH				
	2	4	6	8	10
ПГ	46,8	45,6	45,2	44,6	41,0
ПГК	47,5	46,0	44,2	43,2	42,5
ПГФ	47,5	46,3	45,7	45,3	44,1
Zn ²⁺ ПГ	46,7	47,1	46,7	44,7	43,4
Zn ²⁺ ПГК	47,6	47,1	47,1	47,0	47,0
Zn ²⁺ ПГФ	47,5	47,0	46,9	46,8	46,9

Расчет всех составляющих свободной энергии Гиббса по уравнению (3.5) возможен при наличии адсорбционных данных олигомеров на границе раствор/воздух. Для этого были получены зависимости поверхностного натяжения от концентрации производных полигексаметиленгуанидина при разных значениях pH среды (рис. 3.4).

Анализ этих данных показал, что с увеличением концентрации полиэлектролитов поверхностное натяжение на границе раствор/воздух снижалось, причем для ПГ и ПГК с понижением pH среды этот эффект усиливался. В случае ПГФ наименьшее снижение поверхностного натяжения наблюдалось при pH 6, а изменение кислотности среды приводило к увеличению

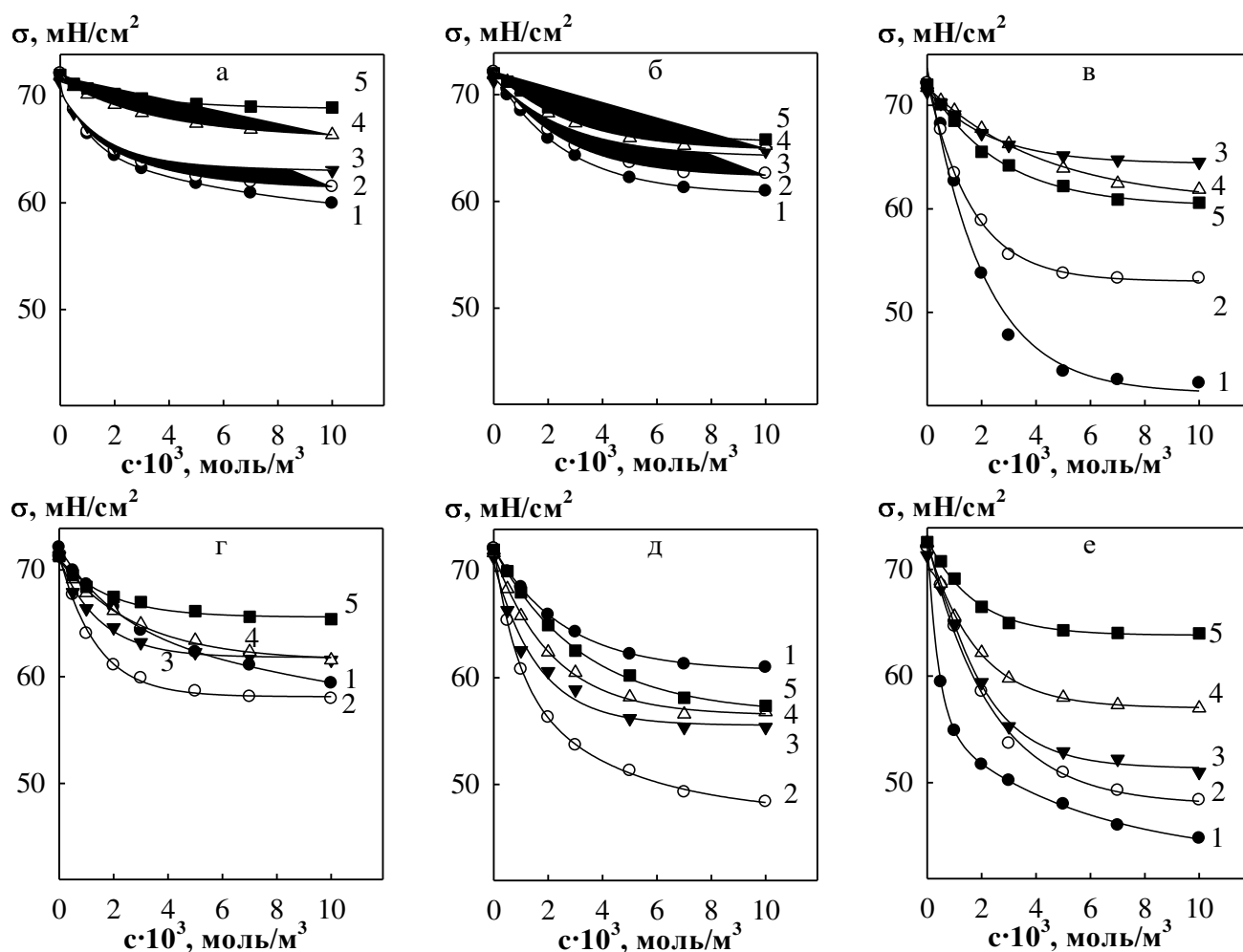


Рис. 3.4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПГ (а), ПГК (б), ПГФ (в), Zn^{2+} ПГ (г), Zn^{2+} ПГК (д), Zn^{2+} ПГФ (е) при pH 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) и $T = 293$ К

этого эффекта. Такое поведение ПГФ обусловлено степенью прививки фосфоновых групп ($\alpha = 1$) к полигексаметиленгуанидину, которая обуславливает наличие изоэлектрического состояния, когда разноименные функциональные группы взаимодействуют друг с другом с образованием внутримолекулярных ионных связей. На основании зависимости поверхностного натяжения от рН раствора (рис. 3.5) определено значение изоэлектрической точки ПГФ, которое составило 6,8 и не зависело от концентрации раствора. При этом значении рН макромолекула приобретает свернутую конформацию, а ее суммарный заряд оказывается равен нулю.

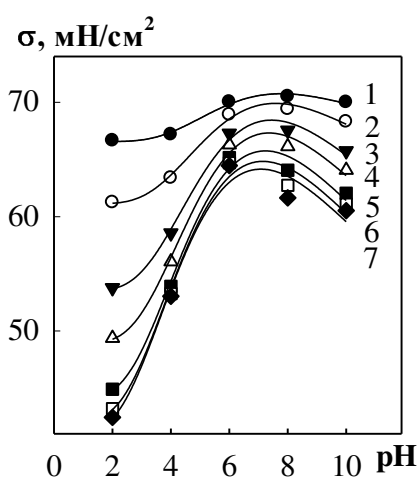


Рис. 3.5. Зависимость поверхностного натяжения растворов ПГФ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/м³ (1), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (2), $2 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (3), $3 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (4), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (5), $7 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (6), $1 \cdot 10^{-2}$ моль/м³ (7) от рН при $T = 293$ К

Адсорбцию на границе раствор / воздух (Γ , моль/м²) определяли согласно уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (3.6)$$

где c – концентрация раствора, моль/м³;

$d\sigma / dc$ – поверхностная активность.

Поверхностную активность находили путем графического дифференцирования σ -с зависимости. Если в точке X провести касательную к кривой, то тангенс угла ее наклона к оси абсцисс будет равна $d\sigma / dc$.

Построены изотермы адсорбции полиэлектролитов на границе раствор/воздух (рис. 3.6), которые описывались уравнением Ленгмюра и определены значения предельной адсорбции (табл. 3.4) и констант адсорбционного равновесия (табл. 3.5).

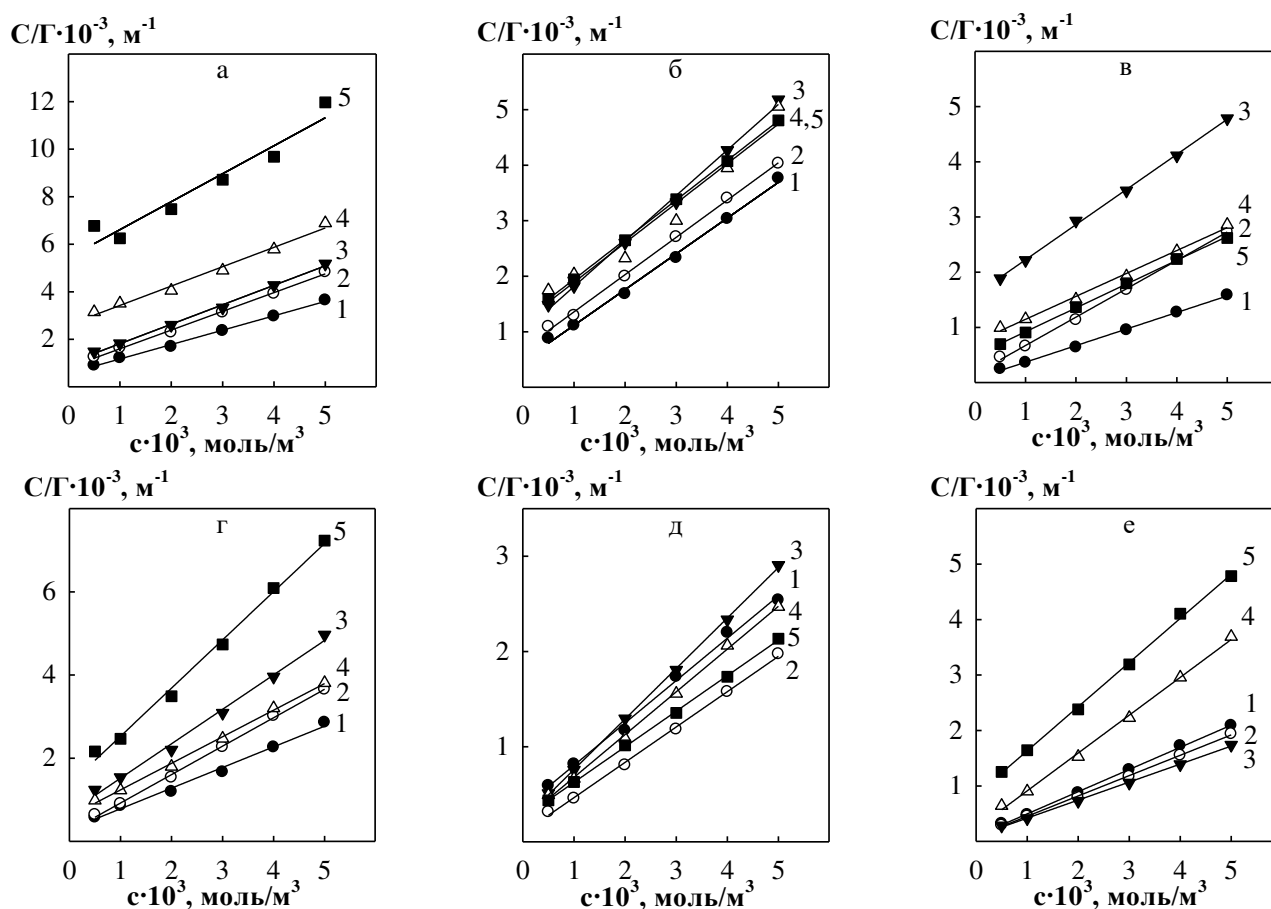


Рис. 3.6. Изотермы адсорбции ПГ (а), ПГК (б) и ПГФ (в), Zn^{2+} ПГ (г), Zn^{2+} ПГК (д), Zn^{2+} ПГФ на границе раствор/воздух при рН 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) и $T = 293$ К

Таблица 3.4

**Значения предельной адсорбции полиэлектролитов ($\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м²)
при различном значении рН среды (Т = 293 К)**

Полиэлектролит	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²				
	рН				
	2	4	6	8	10
ПГ	1,6	1,3	1,2	1,2	0,8
ПГК	1,6	1,5	1,5	1,4	1,4
ПГФ	3,3	1,9	1,6	2,4	2,3
Zn ²⁺ ПГ	2,0	1,5	1,2	1,6	0,9
Zn ²⁺ ПГК	2,3	2,7	1,9	2,2	2,7
Zn ²⁺ ПГФ	2,5	2,7	3,1	1,5	1,3

Таблица 3.5

**Значения констант адсорбционного равновесия ($B \cdot 10^{-3}$, м³/моль), полиэлектролитов
на границе раствор/воздух при различном значении рН среды (Т = 293 К)**

Полиэлектролит	$B \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль				
	рН				
	2	4	6	8	10
ПГ	1,5	1,4	0,8	0,3	0,2
ПГК	1,4	1,0	0,7	0,6	0,6
ПГФ	4,5	3,4	0,4	0,6	0,9
Zn ²⁺ ПГ	1,5	3,0	1,2	1,1	0,9
Zn ²⁺ ПГК	1,3	4,1	2,3	2,0	1,5
Zn ²⁺ ПГФ	4,1	4,2	3,1	3,0	1,0

Значение предельной адсорбции и коэффициента адсорбционного равновесия ПГ с увеличением рН снижалось, что подтверждает изменение конформации полиэлектролита и увеличения гидрофильности ПГ. В случае ПГК

значение предельной адсорбции от рН практически не зависело, это может быть связано с влиянием привитых карбоксильных групп на строение полигексаметиленгуанидина. Константы адсорбционного равновесия ПГК в более кислых средах (рН 2-6) оказались ниже, чем в случае ПГ, что обусловлено гидрофильностью –СООН группы. С повышением водородного показателя до 8-10 константа адсорбционного равновесия ПГК оказалась почти вдвое выше, чем у ПГ, это обусловлено тем, что в щелочной среде кислотные группы диссоциируют и в результате чего изменяется конформация макромолекул. В случае ПГФ коэффициенты адсорбции в кислых средах (рН 2-4) оказались значительно выше по сравнению с ПГ и ПГК, такое поведение может быть обусловлено влиянием фосфоновых групп на структуру полиэлектролита. В нейтральной среде (рН 6) для ПГФ наблюдаются минимальные значения Γ_{∞} и V , что обусловлено приближением к изоэлектрической точке (рН 6,8), дальнейшее повышение рН приводило к увеличению адсорбционных характеристик.

В кислой среде (рН 2) значения констант адсорбционного равновесия цинковых комплексов полигексаметиленгуанидинов оказались равными соответствующим значениям для не связанных в комплекс полиэлектролитов (табл. 3.5) в результате чего можно сделать вывод, что в кислой среде адсорбция на границе раствор/воздух определяется, в основном, свойствами полиэлектролитов. Следует отметить, что значения предельной адсорбции для цинковых комплексов в кислой среде изменились до $2,0-2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м², что может быть связано с влиянием ионов цинка на строение полиэлектролитов. В диапазоне рН 4-10 адсорбция цинковых комплексов полигексаметиленгуанидинов оказалась выше по сравнению с соответствующими полиэлектролитами (табл. 3.5), что обусловлено увеличением их гидрофобности вследствие комплексообразования с ионами цинка. Снижение константы адсорбционного равновесия с увеличением рН раствора связано с изменением строения и заряда полиэлектролитов.

С учетом констант адсорбционного равновесия по уравнению (3.4) получены значения свободной энергии адсорбции на границе раствор/воздух (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Свободная энергия адсорбции полиэлектролитов на границе раствор/воздух ($-\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, кДж/моль) при различных значениях pH среды (T =293 К)

Полиэлектролит	$-\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, кДж/моль				
	pH				
	2	4	6	8	10
ПГ	44,5	44,2	43,0	40,8	39,9
ПГК	44,2	43,4	42,6	42,2	42,1
ПГФ	47,1	46,4	41,2	42,1	43,2
Zn ²⁺ ПГ	44,5	46,1	43,8	43,6	43,1
Zn ²⁺ ПГК	44,2	46,9	45,5	45,1	44,4
Zn ²⁺ ПГФ	46,9	46,9	46,2	46,1	43,3

С учетом величины взаимодействия растворителя с поверхностью стали, которая составила -57,8 кДж/моль [154] и $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, из уравнения (3.5) получены значения энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Энергия взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода ($-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, кДж/моль) при различном значении pH

Полиэлектролит	$-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, кДж/моль				
	pH				
	2	4	6	8	10
ПГ	60,1	59,2	59,9	61,5	59,0
ПГК	61,1	60,4	59,5	58,8	58,2
ПГФ	58,1	57,7	63,0	61,8	58,8
Zn ²⁺ ПГ	60,0	58,8	60,7	58,9	58,1
Zn ²⁺ ПГК	61,3	58,0	59,4	59,6	60,3
Zn ²⁺ ПГФ	58,4	57,9	58,6	58,5	61,4

Анализ данных показал, что значения энергии адсорбции полиэлектролитов на стальном электроде при повышении рН коррелируют со значениями свободной энергии адсорбции на границе раствор/воздух, в результате чего можно прийти к выводу, что при изменении кислотности среды основной вклад в изменение свободной энергии адсорбции полиэлектролитов вносит взаимодействие макромолекул с растворителем. Вместе с тем, отличия в адсорбционных параметрах модифицированных полигексаметиленгуанидинов обусловлено также их взаимодействием с металлом.

3.3 Влияние комплексообразования полигексаметиленгуанидинов на их адсорбционные свойства

Прививка в состав полигексаметиленгуанидина карбоксильных и фосфоновых групп повышает его способность образовывать комплексы полигексаметиленгуанидина с ионами кальция, что может приводить к изменению их адсорбционных свойств на различных границах раздела фаз. Для подтверждения этого предположения были получены зависимости поверхностного натяжения от концентрации производных полигексаметиленгуанидина в отсутствии и в присутствии хлорида кальция (рис. 3.7).

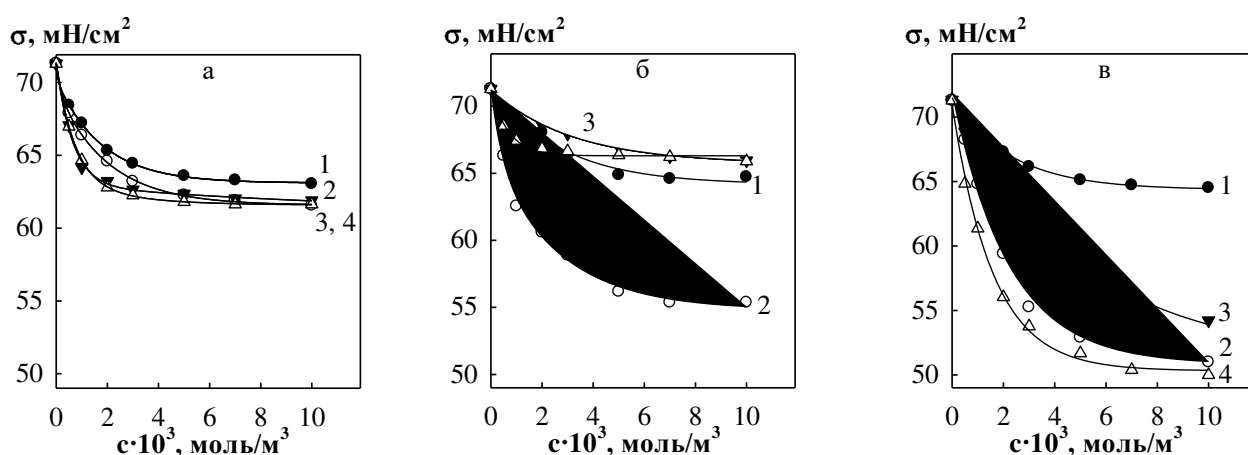


Рис. 3.7. Зависимость поверхностного натяжения полиэлектролитов (1), в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) (а – ПГ; б – ПГК; в – ПГФ; 3 % NaCl; рН = 6; $c_{CaCl_2} = 1$ г/л; $T = 293$ К)

Построены изотермы адсорбции на границе раствор/воздух, которые оказались линейными в координатах $C/\Gamma = f(c)$ (рис. 3.8). На основании изотерм получены значения предельной адсорбции и констант адсорбционного равновесия на границе раствор/воздух и по уравнению (3.4) рассчитаны значения энергии адсорбции полиэлектролитов и их комплексов на границе раствор/воздух (табл.3.8).

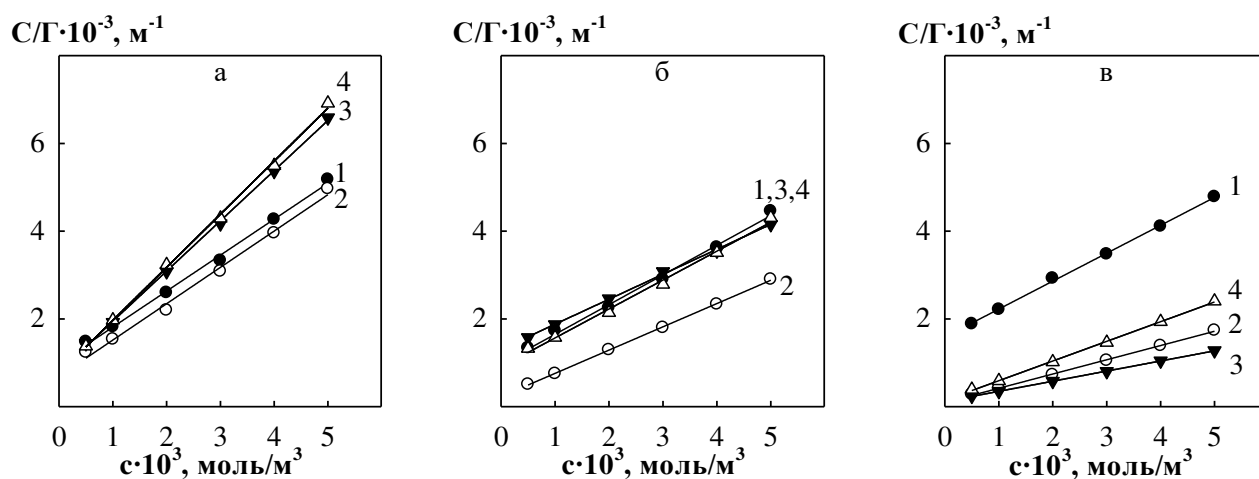


Рис. 3.8. Изотермы адсорбции полиэлектролитов (1), в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) на границе раствор/воздух (а – ПГ; б – ПГК; в – ПГФ; 3 % NaCl; pH = 6; $c_{CaCl_2} = 1$ г/л; $T = 293$ К)

Анализ данных, представленных в табл. 3.8, показал, что наличие в растворе ПГ ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} приводило к снижению значения предельной адсорбции ПГ и увеличению константы адсорбционного равновесия, что обусловлено увеличением гидрофобности макромолекул вследствие комплексообразования. При этом значения константы адсорбционного равновесия ПГ и его цинкового комплекса в присутствии хлорида кальция оказались приблизительно одинаковыми, это может быть связано с тем, что комплексы ПГ с Ca^{2+} являются более устойчивыми по сравнению с его цинковыми комплексами.

Параметры адсорбции комплексов производных полигексаметиленгуанидина на границе раствор/воздух (3 % NaCl; pH = 6; $c_{\text{CaCl}_2} = 1$ г/л; T = 293 К)

Полиэлектролит	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	$B \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	$-\Delta \bar{G}_{A/B}^0$, кДж/моль
ПГ	1,2	0,8	43,0
Zn ²⁺ ПГ	1,2	1,2	43,8
Ca ²⁺ ПГ	0,9	1,5	44,3
Zn ²⁺ Ca ²⁺ ПГ	0,4	1,5	44,4
ПГК	1,5	0,7	42,6
Zn ²⁺ ПГК	1,9	2,3	45,5
Ca ²⁺ ПГК	1,8	0,4	41,4
Zn ²⁺ Ca ²⁺ ПГК	1,5	0,7	42,7
ПГФ	1,6	0,4	41,2
Zn ²⁺ ПГФ	3,1	3,1	46,2
Ca ²⁺ ПГФ	4,3	2,0	45,1
Zn ²⁺ Ca ²⁺ ПГФ	2,2	3,2	46,3

В отличие от ПГ формирование комплексов с ПГК приводило к увеличению значения предельной адсорбции, что обусловлено наличием карбоксильных групп в составе полиэлектролита. В случае цинкового комплекса ПГК константа адсорбционного равновесия на границе раствор/воздух увеличивалась более, чем в три раза, – такое поведение обусловлено увеличением гидрофобности полиэлектролита в результате комплексообразования с цинком. Присутствие хлорида кальция в растворе ПГК приводило к снижению поверхностного натяжения. При совместном присутствии Zn²⁺ и Ca²⁺ адсорбционные параметры на границе раствор/воздух оказались идентичными для ПГК, не связанного в комплекс. Анализ кривой 4 на рис. 3.7 (б) позволил прийти к выводу, что при невысоких концентрациях полиэлектролита в растворе более устойчивым является цинковый комплекс ПГК, однако при концентрации выше $1 \cdot 10^{-6}$ М наблюдается

стабилизация кальциевого комплекса. Совместное влияние Zn^{2+} и Ca^{2+} нивелирует изменения адсорбционных параметров ПГК на границе раствор/воздух.

Значение предельной адсорбции ПГФ, как и в случае с ПГК, увеличивалось при комплексообразовании, что обусловлено прививкой в состав полигексаметиленгуанидина анионных групп и их участием в комплексообразовании. При образовании комплексов ПГФ с Ca^{2+} и Zn^{2+} наблюдалось увеличение адсорбции полиэлектролита на границе раствор/воздух, причем более сильный эффект проявлялся в случае с цинковым комплексом. Очевидно, что цинковый комплекс ПГФ является более стойким по сравнению с кальциевым, так как адсорбция Zn^{2+} ПГФ практически не изменяется в присутствии хлорида кальция.

Для определения влияния хлорида кальция на адсорбцию исследуемых веществ на стальном электроде кулоностатическим методом были получены зависимости емкости ДЭС (рис. 3.9) от концентрации полиэлектролитов и их комплексов, рассчитаны степени заполнения металла адсорбатом и построены изотермы адсорбции, которые оказались линейными в координатах Ленгмюра (рис. 3.10).

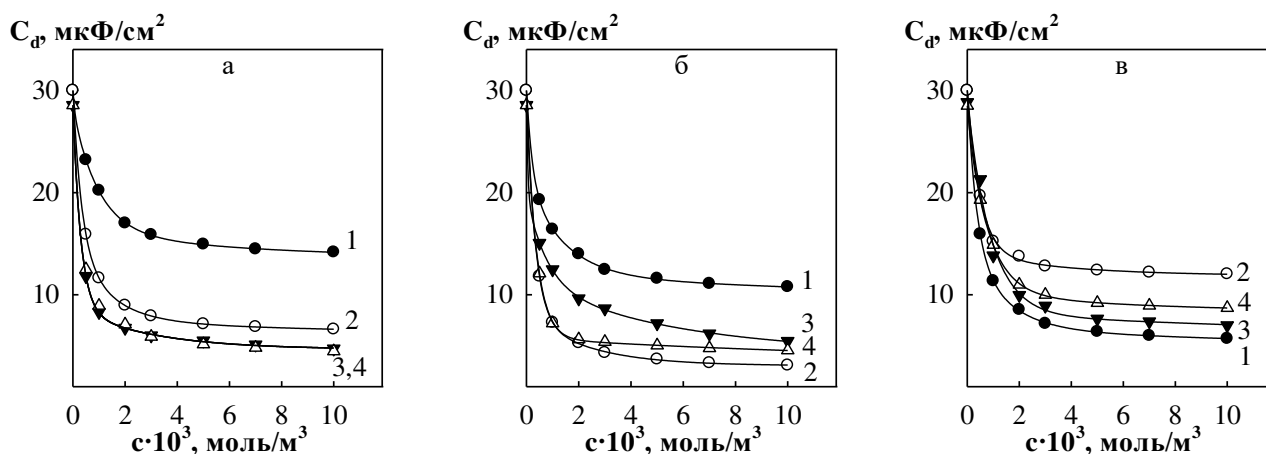


Рис. 3.9. Зависимость емкости двойного слоя стального электрода от концентрации полиэлектролитов (1), в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) (а – ПГ; б – ПГК; в – ПГФ; 3 % NaCl; pH = 6; $c_{CaCl_2} = 1$ г/л; T = 293 K)

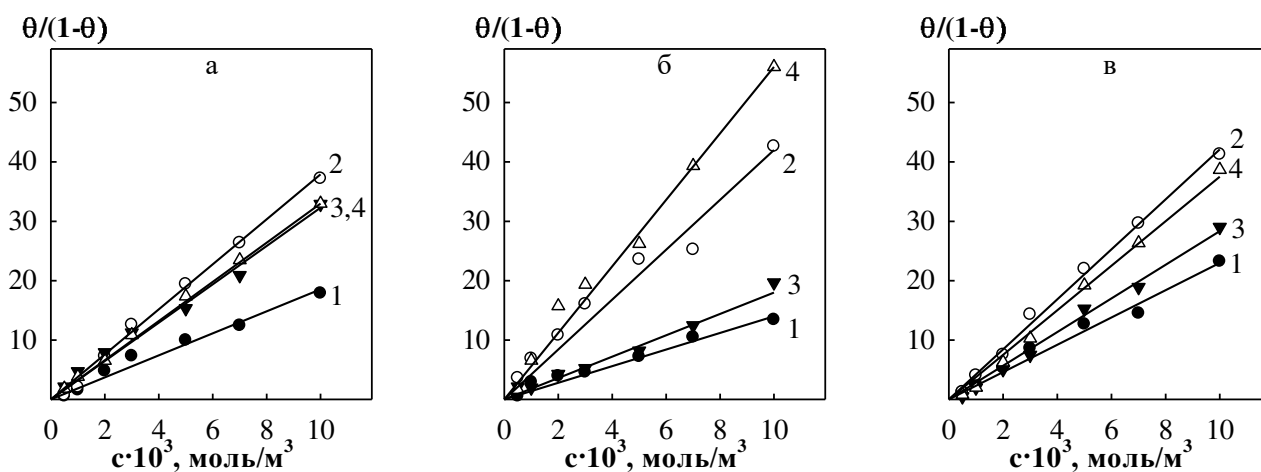


Рис. 3.10. Изотермы адсорбции полиэлектролитов (1), в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) на стальном электроде (а – ПГ; б – ПГК; в – ПГФ; 3 % NaCl; pH = 6; $c_{CaCl_2} = 1$ г/л; $T = 293$ К)

Параметры адсорбции полиэлектролитов и их комплексов на стальном электроде в присутствии ионов кальция представлены в таблице 3.9. Расчет энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью металла проводился с учетом подхода описанного выше.

Анализ данных по адсорбции полиэлектролитов на стальном электроде показал, что образование комплексов полигексаметиленгуанидина с ионами металлов приводило к увеличению адсорбции полиэлектролита на стальном электроде. В присутствии Ca^{2+} -ионов параметры адсорбции ПГ и его цинкового комплекса оказались равными вследствие образования более стабильного комплекса ПГ с Ca^{2+} . Основной вклад в увеличении адсорбции ПГ при образовании цинкового комплекса обусловлен взаимодействием адсорбата с поверхностью металла. В то время как в случае кальциевого комплекса адсорбция усиливалась за счет взаимодействия макромолекул с растворителем и их выталкиванием на границу раздела фаз.

Комплексообразование ПГК с ионами Ca^{2+} и Zn^{2+} сопровождается увеличением адсорбции полиэлектролита на стальном электроде, причем в большей степени это проявлялось при наличии Zn^{2+} в растворе. Энергия взаимодействия адсорбата с металлом ($-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$) для ПГК и его цинкового комплекса оказалась равной, в результате чего можно сделать вывод, что основной

вклад в усиление адсорбции связан с взаимодействием макрочастиц с растворителем. Очевидно, что при формировании цинкового комплекса значительно увеличивается гидрофобность полиэлектролита. При введении в раствор хлорида кальция наблюдается увеличение величины $-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, которая в этом случае является основной причиной увеличения адсорбции полиэлектролитов на стальном электроде.

Таблица 3.9

Параметры адсорбции комплексов ПГ на стальном электроде

(3 % NaCl; pH = 6; $c_{CaCl_2} = 1$ г/л; T = 293 К)

Полиэлектролит	C'_d , мкФ/см ²	$V \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	$-\Delta\bar{G}^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, кДж/моль
ПГ	13,4	2,0	45,2	59,9
Zn ²⁺ ПГ	6,0	3,8	46,7	60,7
Ca ²⁺ ПГ	4,0	3,2	46,3	59,8
Zn ²⁺ Ca ²⁺ ПГ	3,8	3,5	46,5	59,9
ПГК	10,3	1,4	44,2	59,5
Zn ²⁺ ПГК	2,5	4,5	47,1	59,4
Ca ²⁺ ПГК	4,3	1,8	44,8	61,2
Zn ²⁺ Ca ²⁺ ПГК	4,2	5,6	47,6	62,8
ПГФ	5,0	2,3	45,7	63,0
Zn ²⁺ ПГФ	11,6	3,1	46,2	58,6
Ca ²⁺ ПГФ	6,3	2,8	46,0	58,7
Zn ²⁺ Ca ²⁺ ПГФ	8,2	3,2	46,3	58,2

Энергия адсорбции ПГФ на стальном электроде увеличивалась при образовании металлокомплексов, при этом значения $\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ снизились по

сравнению с несвязанным в комплекс ПГФ. Таким образом, основной вклад в усиление адсорбции вносит взаимодействие комплексов ПГФ с растворителем.

3.4 Адсорбция производных полигексаметиленгуанидина на поверхности карбоната кальция

Присутствие в растворе ионов Ca^{2+} может со временем приводить к образованию отложений карбоната кальция на поверхности оборудования. Однако, производные полигексаметиленгуанидина способны адсорбироваться на поверхности образующихся кристаллов, тем самым препятствуя их росту.

Адсорбцию полиэлектролитов на границе CaCO_3 /раствор определяли по изменению их концентрации в растворе при контакте с твердым адсорбентом в соответствии с методикой, представленной в разделе 2.6. Концентрация полиэлектролитов определялась при помощи тензометрических измерений и построении соответствующих калибровочных графиков. В качестве графика применялась σ -с зависимость на границе раствор/воздух.

После адсорбции полиэлектролитов и их цинковых комплексов на карбонате кальция их концентрация в растворе снижалась, что приводило к росту значений поверхностного натяжения (табл. 3.10, 3.11).

На основании данных, представленных в таблицах 3.10 и 3.11, рассчитаны значения адсорбции полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция и построены изотермы адсорбции, которые оказались линейными в координатах изотермы Ленгмюра (рис. 3.11).

**Поверхностное натяжение и равновесная концентрации полиэлектролитов
после адсорбции на карбонате кальция ($T = 293 \text{ K}$, $g_{\text{CaCO}_3} = 1 \text{ г}$, $t = 1 \text{ ч}$)**

$c_{\text{нач}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³
	ПГ		ПГК		ПГФ	
2,0	70,2	0,1	71,5	0,1	71,9	0,0
3,0	69,7	0,2	71,2	0,2	71,3	0,0
5,0	68,4	0,5	70,6	0,4	70,6	0,3
7,0	67,1	1,0	69,5	0,9	69,5	0,8
10,0	65,5	2,0	67,8	1,9	67,8	1,7

Таблица 3.11

**Изменение концентрации цинковых комплексов полиэлектролитов после
адсорбции на карбонате кальция ($T = 293 \text{ K}$, $g_{\text{CaCO}_3} = 1 \text{ г}$, $t = 1 \text{ ч}$)**

$c_{\text{нач}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³
	Zn^{2+} ПГ		Zn^{2+} ПГК		Zn^{2+} ПГФ	
2,0	67,5	0,6	69,2	0,2	71,9	0,0
3,0	66,4	1,0	67,9	0,3	71,6	0,1
5,0	64,5	2,0	64,9	0,7	68,2	0,4
7,0	62,9	3,5	60,9	1,7	63,5	1,1
10,0	65,1	5,5	58,1	3,3	57,9	2,4

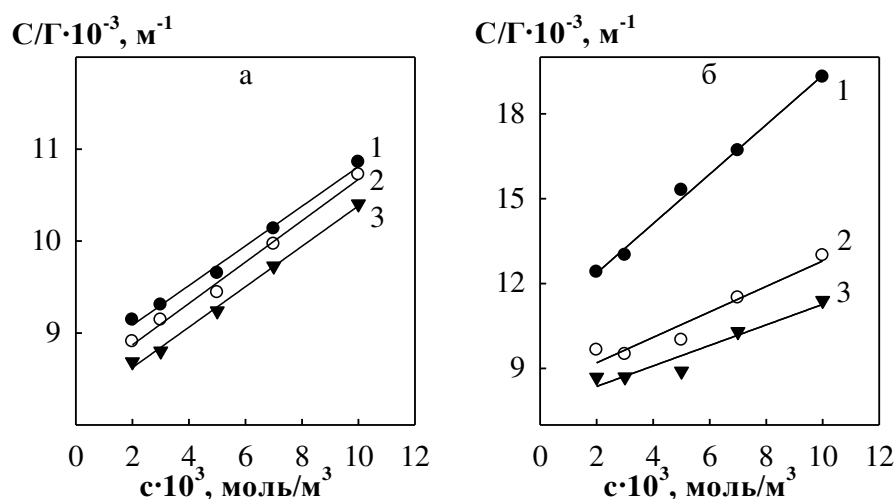


Рис. 3.11. Изотермы адсорбции полиэлектролитов (а) и их цинковых комплексов (б) на поверхности карбоната кальция (1 – ПГ; 2 – ПГК; 3 – ПГФ; $T = 293 \text{ K}$, $g_{\text{CaCO}_3} = 1 \text{ г}$, $t = 1 \text{ ч}$; $\text{pH} = 6$)

На основании этих данных были рассчитаны значения предельной адсорбции изучаемых объектов (Γ_∞), константы адсорбционного равновесия (B) и свободной энергии Гиббса (ΔG^0) на границе раствор/карбонат кальция (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Параметры адсорбции полиэлектролитов и их цинковых комплексов на поверхности карбоната кальция

Параметр	$\Gamma_\infty \cdot 10^7$, моль/м ²	B , м ³ /моль	$-\Delta G^0$, кДж/моль
ПГ	4,2	29,3	35,4
ПГК	4,8	26,5	35,2
ПГФ	4,5	31,6	35,6
Zn^{2+} ПГ	1,7	51,1	36,8
Zn^{2+} ПГК	2,2	61,7	37,3
Zn^{2+} ПГФ	2,2	68,5	37,5

Анализ представленных в таблице данных показывает, что значения предельной адсорбции исследованных полиэлектролитов практически не изменяются, а в присутствии ионов цинка снижаются по сравнению с исходными олигомерами более, чем в два раза. Это может быть обусловлено укрупнением макромолекул полиэлектролитов вследствие изменения их конформации при комплексообразовании с ионами цинка. Значения константы адсорбционного равновесия незначительно увеличивались в ряду ПГК < ПГ < ПГФ. При комплексообразовании полиэлектролитов с ионами цинка значения их констант адсорбционного равновесия значительно увеличивались, а наибольшее значение наблюдалось в случае Zn^{2+} ПГФ. Этот эффект может быть связан с изменением гидрофильно-липофильного баланса макромолекул при комплексообразовании и усилением их выталкивания растворителем на границу раздела фаз.

3.5 Образование полиэлектролитных комплексов и их адсорбция на различных границах раздела фаз

Известно, что полиэлектролиты могут взаимодействовать в растворе с низкомолекулярными водорастворимыми полимерами или ПАВ с образованием так называемых «полиэлектролитных комплексов» (ПЭК) [61, 62, 79-92, 155-166], что может привести к росту адсорбционной способности макромолекул на различных границах раздела фаз. Для формирования полиэлектролитных комплексов в растворе применялись гептилсульфонат натрия (ГС) и п-толуолсульфокислота (ТСК). На рис. 3.12 представлены зависимости поверхностного натяжения полиэлектролитов в присутствии ГС и ТСК.

Путем дифференцирования полученных σ -с зависимостей получены изотермы адсорбции полиэлектролитных комплексов на границе раствор/воздух линейные в координатах Ленгмюра (рис. 3.13) и рассчитаны значения предельной адсорбции, констант адсорбционного равновесия и энергии адсорбции (табл. 3.13).

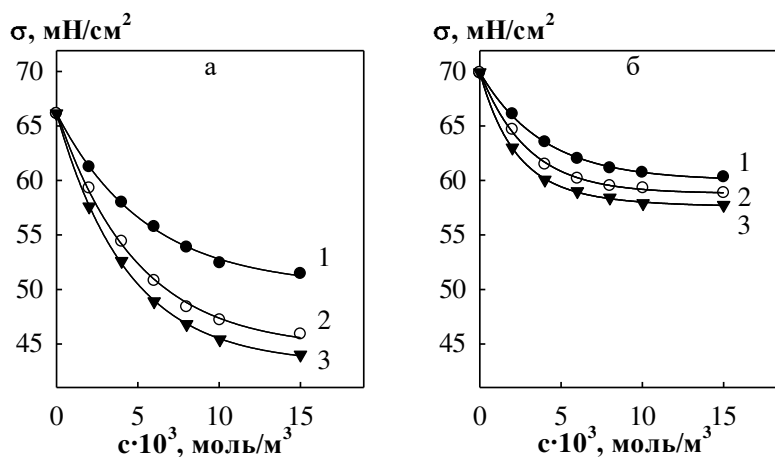


Рис. 3.12. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации полиэлектролитных комплексов с ГС (а) и ТСК (б) (1 – ПГ; 2 – ПГК; 3 – ПГФ; $c_{ГС} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $c_{ТСК} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $pH = 6$)

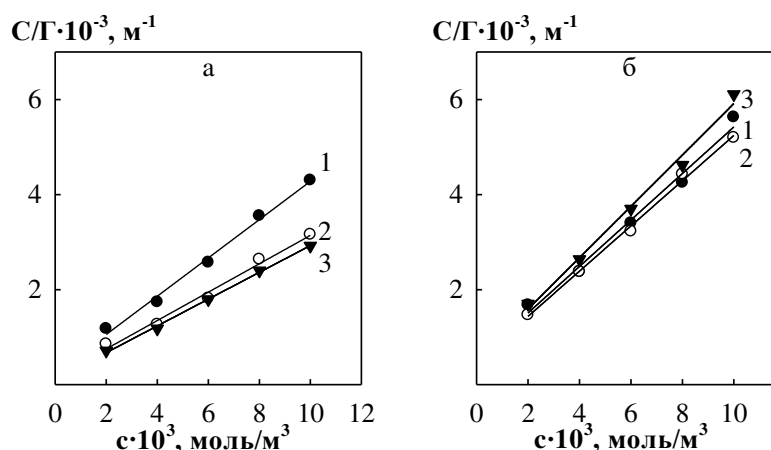


Рис. 3.13. Изотермы адсорбции полиэлектролитных комплексов с ГС (а) и ТСК (б) на границе раствор/воздух (1 – ПГ; 2 – ПГК; 3 – ПГФ; $c_{ГС} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $c_{ТСК} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $pH = 6$)

Можно предположить, что если изменение адсорбционных параметров полиэлектролитов при добавлении в раствор анионных ПАВ не связано с формированием ПЭК, то в этом случае адсорбция должна аддитивно складываться из характеристик полиэлектролитов и анионных органических веществ. Для этого необходима информация об адсорбции ГС и ТСК на границе раствор/воздух. На основании σ - c зависимостей ПАВ (рис. 3.14) построены изотермы адсорбции, которые адекватно описывались изотермой Ленгмюра (рис. 3.15) и получены адсорбционные параметры ПАВ на границе раствор/воздух (табл. 3.14).

Параметры адсорбции ПЭК на границе раствор/воздух ($c_{ГС} = 1 \cdot 10^{-5}$ М,
 $c_{ТСК} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $pH = 6$)

Полиэлектролит	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	$V \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	$-\Delta \bar{G}_{А/В}^0$, кДж/моль
ПГ-ГС	2,5	1,6	44,6
ПГК-ГС	3,4	1,9	45,0
ПГФ-ГС	3,6	2,5	45,7
ПГ-ТСК	2,1	0,9	43,2
ПГК-ТСК	2,1	1,0	43,3
ПГФ-ТСК	2,5	1,6	44,6

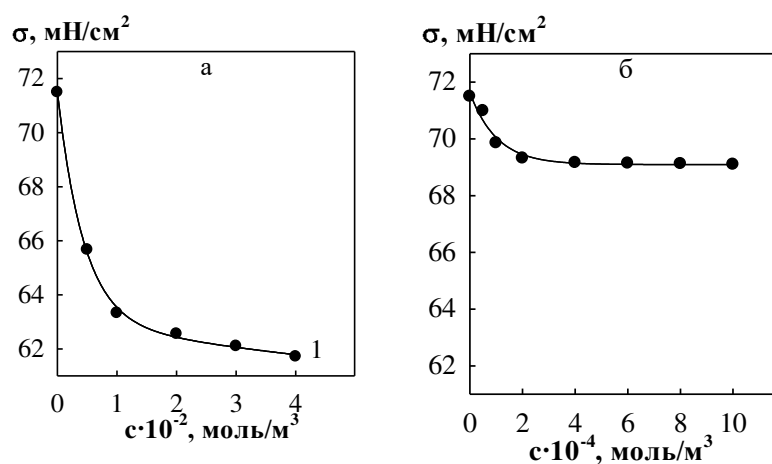


Рис. 3.14. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ГС (а), ТСК (б) ($T = 293$ К)

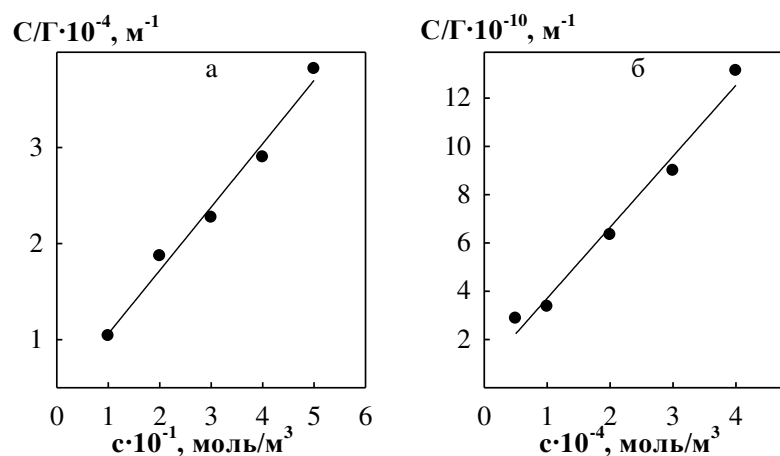


Рис. 3.15. Изотермы адсорбции ГС (а) и ТСК (б) на границе раствор/воздух ($T = 293$ К)

Таблица 3.14

Параметры адсорбции анионных ПАВ на границе раствор/воздух

Адсорбат	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	$V \cdot 10^2$, м ³ /моль	$-\Delta \bar{G}_{A/B}^0$, кДж/моль
ГС	1,5	16,3	22,2
ТСК	0,3	0,1	7,5

Адсорбционные параметры ГС и ТСК оказались значительно ниже, чем аналогичные значения для полиэлектролитов. Таким образом, можно утверждать, что в растворе формируются ПЭК, в результате чего может наблюдаться изменение адсорбции полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция.

После адсорбции на карбонате кальция концентрация полиэлектролитов в растворе определялась по увеличению значения поверхностного натяжения в соответствии с табл. 3.15, 3.16. На основании таблиц были рассчитаны значения адсорбции и построены изотермы адсорбции, которые оказались линейными в координатах Ленгмюра (рис. 3.16).

Таблица 3.15

Поверхностное натяжение и равновесная концентрация ПЭК с ГС после адсорбции на карбонате кальция ($c_{ГС} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 290$ К, $g_{CaCO_3} = 1$ г, $t = 1$ ч)

$c_{нач} \cdot 10^3$, моль/м ³	σ_p , мН/м	$c_p \cdot 10^3$, моль/м ³	σ_p , мН/м	$c_p \cdot 10^3$, моль/м ³	σ_p , мН/м	$c_p \cdot 10^3$, моль/м ³
	ПГ		ПГК		ПГФ	
2,0	65,6	0,2	66,1	0,0	66,1	0,0
4,0	64,7	0,6	65,0	0,3	65,0	0,2
6,0	62,8	1,4	62,8	1,0	64,0	0,5
8,0	60,9	2,2	61,0	1,4	60,1	1,3
10,0	59,0	3,3	57,0	2,8	57,6	2,0
14,0	56,8	5,3	53,8	4,6	52,0	4,4

Поверхностное натяжение и равновесная концентрация ПЭК с ТСК после адсорбции на карбонате кальция ($c_{\text{ТСК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 290$ К, $g_{\text{CaCO}_3} = 1$ г, $t = 1$ ч)

$c_{\text{нач}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³	σ_p , МН/М	$c_p \cdot 10^3$, МОЛЬ/М ³
	ПГ		ПГК		ПГФ	
2,0	69,7	0,1	69,9	0,0	69,9	0,0
4,0	68,9	0,5	69,5	0,1	69,9	0,0
6,0	67,4	1,3	68,2	0,5	69,0	0,3
8,0	67,0	1,7	66,2	1,3	67,0	0,8
10,0	65,1	2,6	66,0	1,5	64,8	1,5
14,0	63,1	4,3	62,0	3,6	61,0	3,1

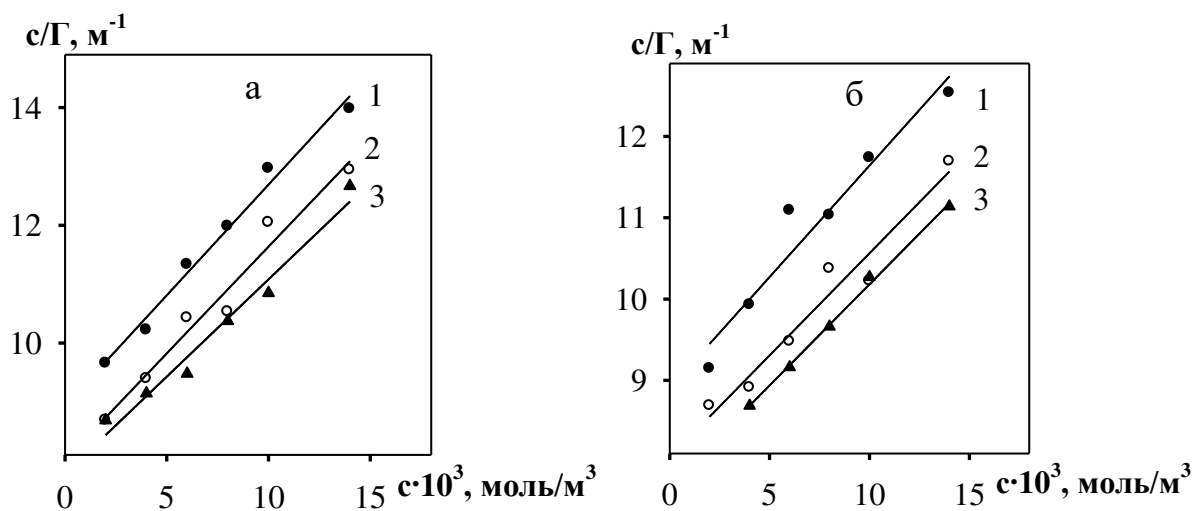


Рис. 3.16. Изотермы адсорбции полиэлектролитных комплексов с ГС (а) и ТСК (б) на карбонате кальция (1 – ПГ; 2 – ПГК; 3 – ПГФ; $c_{\text{ГС}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $c_{\text{ТСК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $\text{pH} = 6$)

С помощью изотерм адсорбции были рассчитаны значения предельной адсорбции полиэлектролитов, константы адсорбционного равновесия и свободной энергии Гиббса (табл. 3.17).

Параметры адсорбции ПЭК на поверхности карбоната кальция

($c_{ГС} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $c_{ТСК} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $pH = 6$)

Полиэлектролит	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^3$, моль/м ²	V , м ³ /моль	$-\Delta G$, кДж/моль
ПГ-ГС	2,7	42,1	36,3
ПГК-ГС	2,8	45,3	36,5
ПГФ-ГС	2,8	47,7	36,6
ПГ-ТСК	3,6	32,1	35,7
ПГК-ТСК	4,0	31,2	35,6
ПГФ-ТСК	4,0	32,4	35,7

Оказалось, что константа адсорбционного равновесия ПЭК на поверхности карбоната кальция существенно возросла по сравнению с базовыми полиэлектролитами. Эффект синергизма наиболее ярко проявился при формировании полиэлектролитных комплексов с гептилсульфонатом натрия. В ряду ПЭК на основе гептилсульфоната натрия адсорбционные свойства увеличивались в последовательности ПГ < ПГК < ПГФ. В случае формирования ПЭК с толуолсульфокислотой порядок несколько изменялся ПГК < ПГ < ПГФ. Такое различие может быть связано с различным изменением структуры полиэлектролитов и их гидрофобностью при ассоциации с органическими анионами.

Так как адсорбционные параметры полиэлектролитных комплексов ПГК и ПГФ с ТСК на границе раствор/воздух оказались равными, то остается открытым вопрос об изменении адсорбции данных ПЭК на стальном электроде. На рис. 3.17 представлены зависимости емкости двойного электрического слоя от концентрации ПЭК.

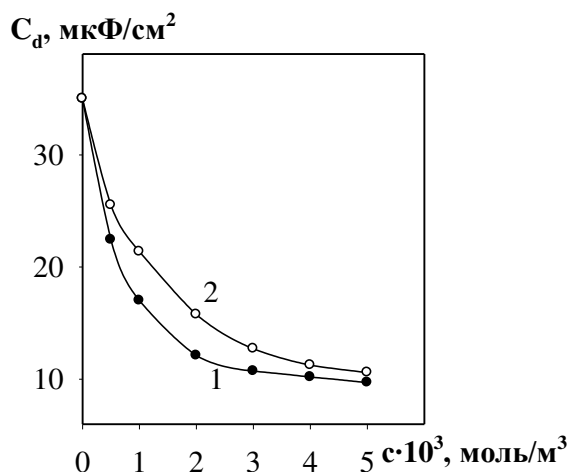


Рис. 3.17. Зависимость емкости двойного электрического слоя стального электрода от концентрации полиэлектролитных комплексов с ТСК (1 – ПГК; 2 – ПГФ; $c_{\text{ТСК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $\text{pH} = 6$)

С ростом концентрации ПЭК емкость двойного слоя стального электрода уменьшалась, что свидетельствовало об их адсорбции. Это наблюдалось более интенсивно в случае ПГК. На основании этих данных было определено значение предельной адсорбционной емкости стального электрода (табл. 3.18) и рассчитаны степени заполнения его поверхности органическим адсорбатом. Полученные изотермы адсорбции ПЭК на стальном электроде были линейными в координатах Ленгмюра (рис. 3.18).

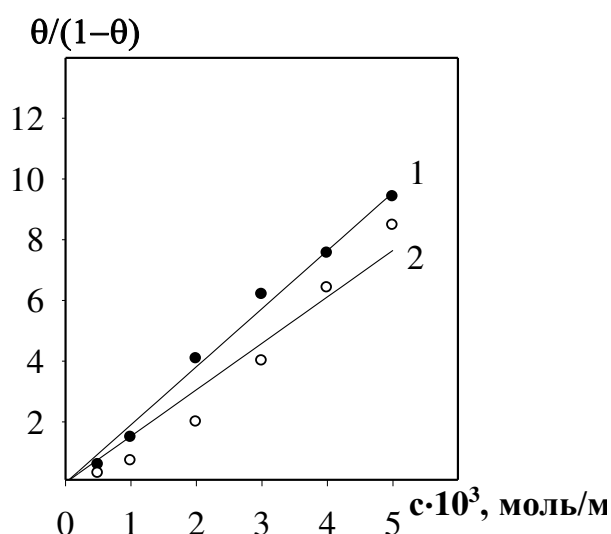


Рис. 3.18. Изотермы адсорбции полиэлектролитных комплексов с ТСК на стальном электроде (1 – ПГК; 2 – ПГФ; $c_{\text{ТСК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $\text{pH} = 6$)

Параметры адсорбции полиэлектролитных комплексов с ТСК на стальном электроде ($c_{\text{ТСК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 293$ К, $\text{pH} = 6$)

Полиэлектролитный комплекс	C'_d , мкФ/см ²	$V \cdot 10^{-2}$, м ³ /моль	$-\Delta \bar{G}^0$, кДж/моль	$-\Delta \bar{G}_{\text{A/B}}^0$, кДж/моль	$-\Delta \bar{G}_{\text{A/Me}}^0$, кДж/моль
ПГК-ТСК	7,6	19,1	44,6	44,3	57,5
ПГФ-ТСК	8,3	15,3	44,0	44,8	58,6

Значения констант адсорбционного равновесия ПЭК на стали (табл. 3.18) оказались выше по сравнению с аналогичными параметрами для базовых полиэлектролитов и несколько ниже, чем в случае цинковых комплексов модифицированных олигомеров. Энергия адсорбции ПЭК на границе раствор/воздух оказалась несколько выше, чем у базовых олигомеров. В то же время значение энергии взаимодействия функциональных групп полиэлектролитов с поверхностью стали при образовании ПЭК снижалась.

3.6 Выводы

Показано, что при модификации полигексаметиленгуанидина карбоксильными и фосфоновыми группами меняется строение полигексаметиленгуанидина. 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. С ионами цинка ПГ образует хелатный комплекс наподобие аммиака, с ПГК возможно образование внутримолекулярного комплекса подобно глицину, а с ПГФ комплексообразование происходит с образованием связей – P(O)-O-Zn аналогично цинковому комплексу ОЭДФ. Комплексы ПГ и ПГК с

кальцием являются более прочными, чем с цинком, а в случае ПГФ более стабильными являются цинковые комплексы.

При исследовании адсорбционных свойств полиэлектролитов в средах с различной кислотностью на границе металл/раствор и раствор/воздух установлено, что вследствие изменения конформации полиэлектролитов с ростом рН константы адсорбционного равновесия снижались. В нейтральной среде адсорбция ПГК на металле оказалась наименьшей, что связано с гидрофильностью карбоксильной группы. Наилучшими адсорбционными свойствами на металле обладал ПГФ, что обусловлено специфическим взаимодействием фосфоновых групп с поверхностью электрода. При рН = 6,8 макромолекула ПГФ приобретает свернутую конформацию, и ее суммарный заряд оказывается равным нулю. При изменении кислотности среды основной вклад в изменение свободной адсорбции вносит взаимодействие макромолекул с растворителем. Отличия адсорбционных свойств модифицированных полигексаметиленгуанидинов обусловлено, в первую очередь, их взаимодействием с металлом.

Установлено, что в кислой среде комплексы полигексаметиленгуанидинов с ионами цинка являются неустойчивыми и адсорбция определяется свойствами полиэлектролитов. Адсорбция цинковых комплексов оказалась выше по сравнению с исходными полиэлектролитами вследствие увеличения их гидрофобности. Показано, что в присутствии Ca^{2+} -ионов параметры адсорбции ПГ и его цинкового комплекса оказались равными, вследствие образования более стабильного комплекса ПГ с Ca^{2+} . Основной вклад в увеличение адсорбции ПГ при образовании цинкового комплекса обусловлен взаимодействием адсорбата с поверхностью металла. В то время как в случае кальциевого комплекса адсорбция усиливалась за счет взаимодействия макромолекул с растворителем и их выталкиванием на границу раздела фаз. При формировании цинковых комплексов ПГК и ПГФ значительно увеличивалась гидрофобность полиэлектролитов. При введении в раствор хлорида кальция основной причиной увеличения адсорбции полиэлектролитов на стальном электроде оказалось взаимодействие адсорбата с металлом.

Показано, что при формировании цинковых комплексов увеличивается адсорбция полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция. Этот эффект связан с изменением гидрофильно-липофильного баланса макромолекул.

Показано, что присутствие в растворах полиэлектролитов анионных ПАВ приводит к значительному увеличению адсорбции на различных границах раздела фаз, что обусловлено образованием полиэлектролитных комплексов сложной структуры.

Таким образом, возможно, что увеличение адсорбционных и комплексообразующих свойств при модификации полигексаметиленгуанидина гидрохлорида карбоксильными и фосфоновыми группами приведет к возрастанию его ингибирующей способности при коррозии и солеотложении.

Основные научные результаты раздела представлены в работах [120, 167-172].

РАЗДЕЛ 4

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ СТАЛИ

Адсорбция катионоактивных полиэлектролитов на границе раздела фаз металл/раствор может приводить к снижению скорости коррозии. В ряде работ [173-183] наблюдалось резкое изменение скорости протекания электрохимических реакций в присутствии полиэлектролитов. Разряд ионов металлов характеризовался значительным ростом поляризации электрода и появлением, в отдельных случаях, предельного кинетического тока. В предыдущем разделе было установлено, что производные полигексаметиленгуанидина обладают высокой адсорбционной способностью на стальном электроде. Таким образом, можно ожидать высокое ингибирующее действие полиэлектролитов при коррозии стали.

4.1 Влияние производных полигексаметиленгуанидина на скорость коррозии
стали в нейтральной среде

С целью установления влияния производных полигексаметиленгуанидина на электрохимическое поведение стали в нейтральной среде получены вольтамперограммы в модельном агрессивном растворе (3% NaCl) при равных концентрациях полиэлектролитов (рис. 4.1).

Анализ этих данных показал, что присутствие полиэлектролитов в растворе приводило к увеличению поляризации электрода при растворении железа. В большей степени это проявлялось в случае ПГФ. В системе Zn^{2+} ПГ поляризационная кривая смещалась в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с исходным олигомером, а в случае Zn^{2+} ПГК и особенно Zn^{2+} ПГФ наблюдалось значительное увеличение поляризации электрода при протекании анодного процесса. При формировании полиэлектролитных комплексов с ТСК поляризационные кривые ПГК и ПГФ смещались в сторону более положительных потенциалов, однако этот эффект оказался ниже по сравнению с их цинковыми комплексами.

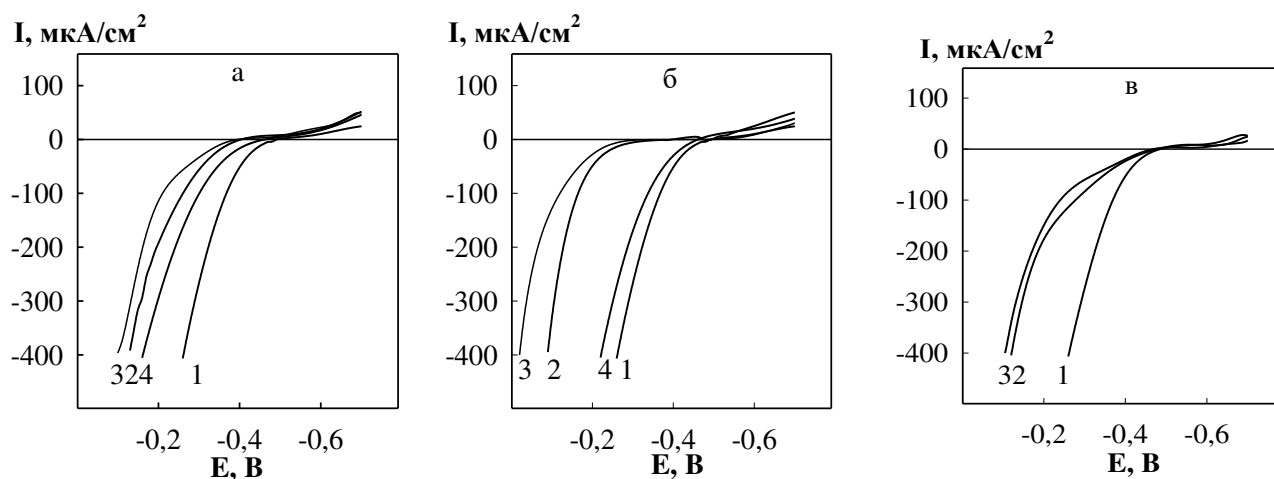


Рис. 4.1. Вольтамперограммы стального электрода в присутствии полиэлектролитов (а), цинковых комплексов (б), и ассоциатов с ТСК (в) (1 – 3% NaCl; 2 – ПГК; 3 – ПГФ; 4 – ПГ; $T = 290 \text{ K}$; $c_{\text{ПЭ}} = 30 \text{ г/м}^3$)

Обработка вольтамперограмм в полулогарифмических координатах позволила определить значения коэффициентов Тафеля (b_a , мВ) и токов коррозии (I_k , мкА/см²) (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Электрохимические характеристики стального электрода в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов (3% NaCl, $T = 290 \text{ K}$)

Полиэлектролит	b_a , мВ	$-E$, В	I , мкА/см ²	m
Отсутствует	56,6	0,53	12,8	–
ПГ	56	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
ПГК-ТСК	47,5	0,56	4,1	3,1
ПГФ-ТСК	50,3	0,57	4,3	2,9

Коэффициенты Тафеля для анодного процесса в присутствии производных полигексаметиленгуанидина менялись слабо и свидетельствовали о замедленном переносе заряда при растворении железа. Ток коррозии стали в присутствии полиэлектролитов уменьшался более, чем в 2 раза, а в присутствии ПЭК более, чем в 3 раза при этом он практически не зависел от природы полиэлектролита. Стационарный потенциал стального электрода при введении в электролит ингибиторов менялся незначительно. Последнее характерно для ингибиторов смешанного типа. Стационарный потенциал в присутствии цинковых комплексов полиэлектролитов существенно смещался в сторону более отрицательных потенциалов. Наибольшее смещение стационарного потенциала наблюдалось в случае Zn^{2+} ПГК. Это свидетельствовало о том, что цинковые комплексы в отличие от базовых олигомеров являются ингибиторами анодного типа. Во всех случаях значение тока коррозии стали уменьшалось, а максимальный эффект наблюдался в системах, содержащих Zn^{2+} ПГК и Zn^{2+} ПГФ. Коэффициент торможения растворения стали для этих комплексов был в несколько раз выше, чем для полиэлектролитов. Следует отметить, что ионы цинка сами по себе не изменяют скорости растворения стали. Обнаруженный эффект синергизма может быть связан с ростом адсорбции цинковых комплексов олигомеров на стали по сравнению с базовыми полиэлектролитами.

Отметим, что анализ вольтамперограмм, полученных в присутствии органических соединений, становится неоднозначным в связи с неизбежным изменением адсорбции ПАВ с изменением потенциала электрода. В соответствии с работами [13, 14, 19, 110], корректное количественное описание явления ингибирования электродного процесса в результате адсорбции ПАВ может быть выполнено только на основании исследований, проведенных при фиксированном потенциале электрода и соответствующей степени заполнения электрода. Этим условиям соответствуют кулоностатические исследования.

4.2 Влияние адсорбции производных полигексаметиленгуанидина на протекание электродных процессов

На основании полученных кулоностатическим методом значений фарадеевского сопротивления были рассчитаны коэффициенты торможения скорости коррозии стали в присутствии полиэлектролитов и их комплексов ($m = R_i / R_0$, где R_0 , R_i – фарадеевское сопротивление фонового электролита и раствора полиэлектролита соответственно).

Кинетические данные позволили обнаружить, что при коррозии стали во всех случаях производные полигексаметиленгуанидина проявляли существенное ингибирующее действие (рис. 4.2).

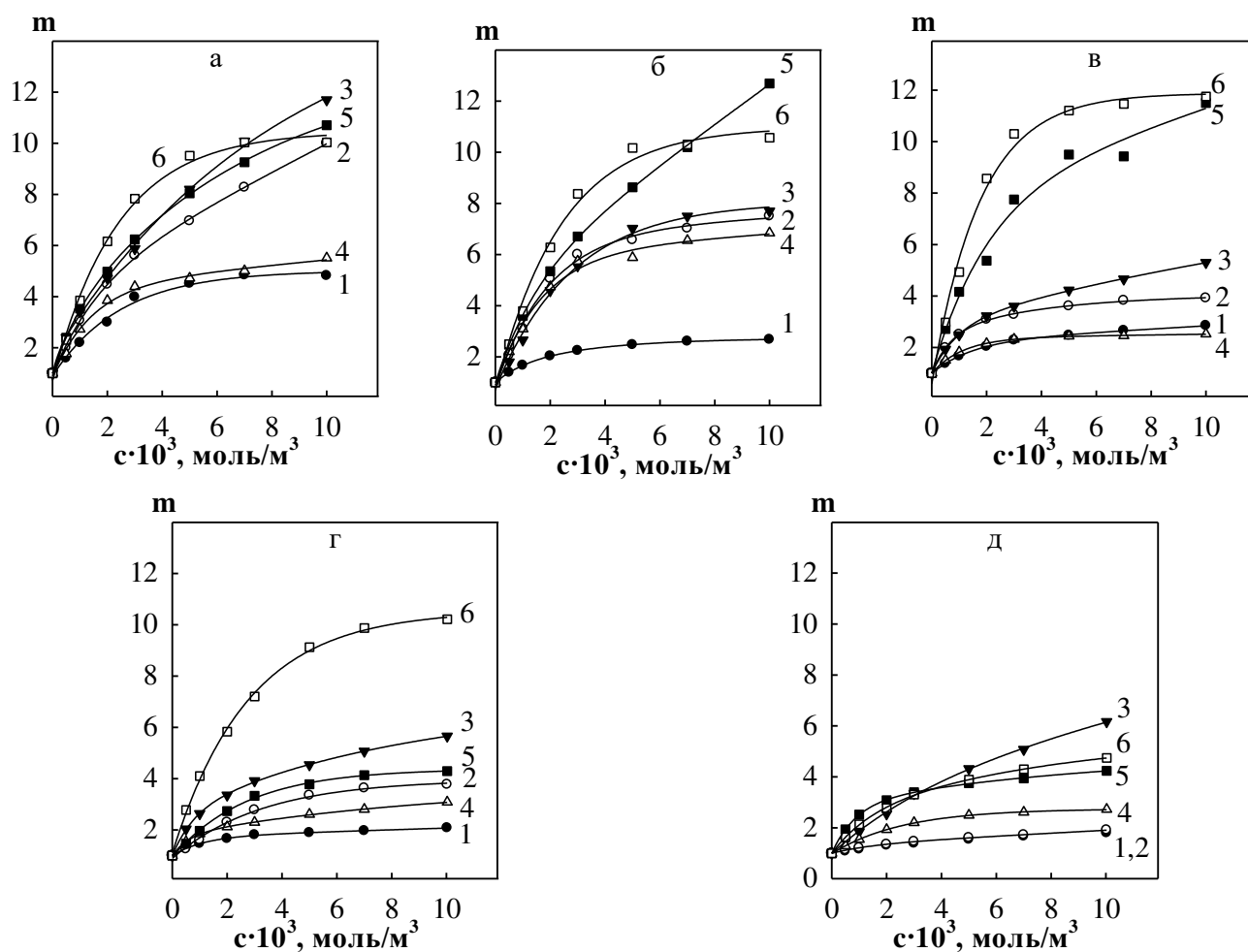


Рис. 4.2. Зависимость коэффициента торможения коррозии стали от концентрации ПГ (1), ПГК (2), ПГФ (3), Zn^{2+} ПГ (4), Zn^{2+} ПГК (5), Zn^{2+} ПГФ (6) при рН 2 (а), 4 (б), 6 (в), 8 (г), 10 (д)

Анализ данных, представленных на рис. 4.2, показал, что скорость коррозии стали снижалась с увеличением концентрации полиэлектролитов. Этот эффект в большей мере проявлялся в кислых средах. Модификация полиэлектролитов анионными группами и формирование цинковых комплексов также приводят к увеличению ингибирующего эффекта ПГ. При этом модифицированный фосфоновыми группами полиэлектролит проявлял довольно высокие ингибирующие свойства при коррозии стали в щелочной среде, что обусловлено его полиамфолитными свойствами. При этом во всем диапазоне рН ингибирующий эффект ПГФ резко возрастал с увеличением концентрации до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³, а дальнейшее повышение концентрации практически не изменяло его ингибирующую способность при коррозии стали. Сравнение этих данных с соответствующими изотермами адсорбции свидетельствуют об адсорбционной природе ингибирующего эффекта полиэлектролитов.

Зависимость коэффициентов торможения от степени заполнения поверхности макромолекулами имеет гиперболический характер, то есть m резко возрастает при приближении к максимальной степени заполнения (рис. 4.3). Обработка экспериментальных данных в координатах $1/m - \theta$ свидетельствует, что эта зависимость, в основном, корректно описывается уравнением $1/m = 1 - \theta$, т.е. ингибирующий эффект связано с блокировкой поверхности электрода. С повышением рН для полиэлектролитов наблюдается отклонение данных от модели блокировки, что связано с разной конформацией макромолекул и наличием активационной составляющей ингибирования реакции переноса заряда.

Как было показано выше, в средах, содержащих хлорид кальция, за счет комплексообразования полигексаметиленгуанидина с кальцием меняются адсорбционные параметры полиэлектролитов, соответственно может измениться влияние полиэлектролитов на скорость коррозии (рис. 4.4).

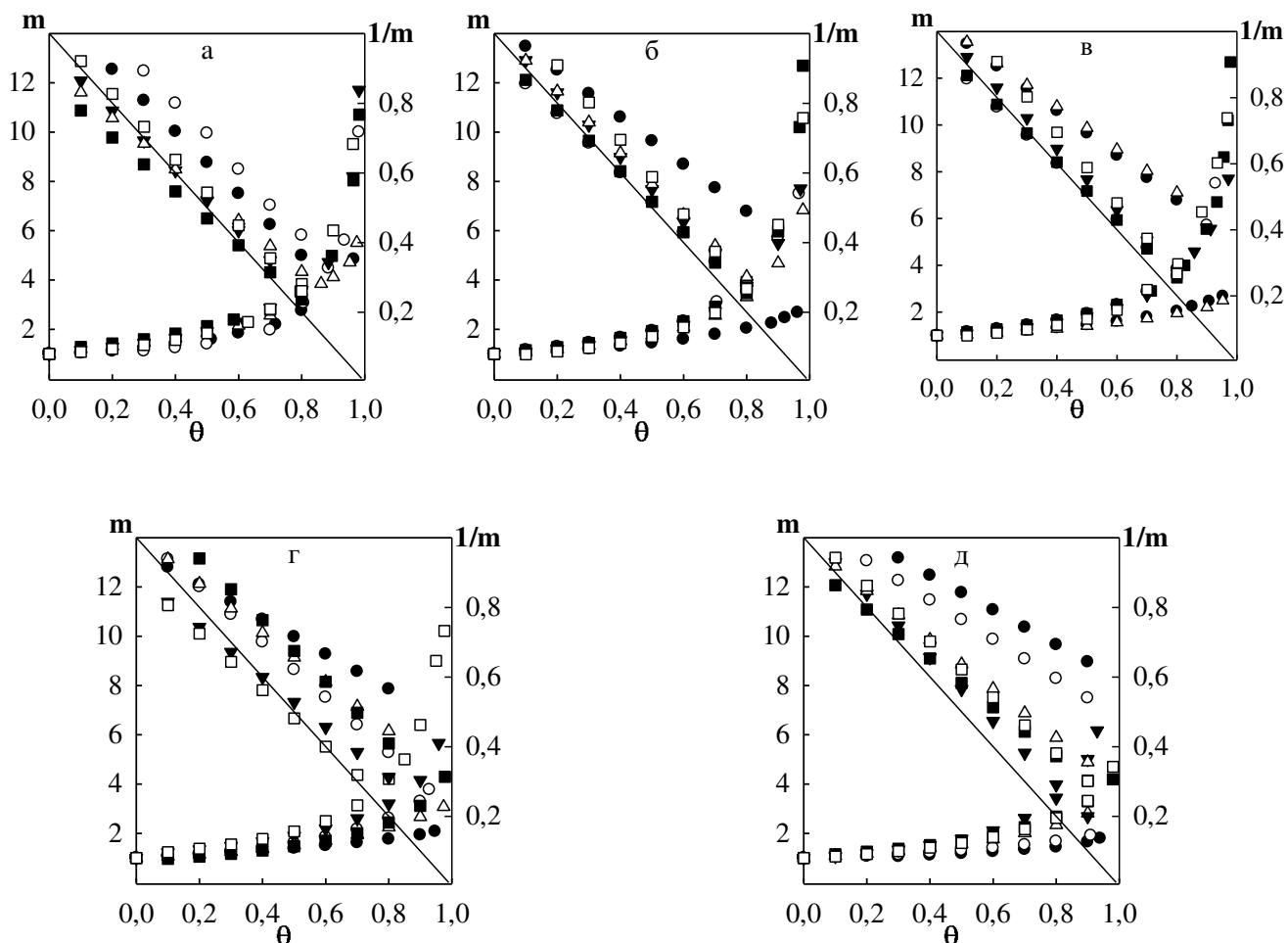


Рис. 4.3. Зависимость торможения коррозии стали от степени заполнения поверхности молекулами ПГ (●), ПГК (○), ПГФ (▼), Zn^{2+} ПГ (Δ), Zn^{2+} ПГК (■), Zn^{2+} ПГФ (□) при pH 2 (а); 4 (б) 6 (в); 8 (г); 10 (д).

Введение в раствор ионов Ca^{2+} практически не влияет на ингибиторные свойства полиэлектролитов, в то же время ионы Zn^{2+} значительно увеличивают ингибирующую способность модифицированных полигексаметиленгуанидинов. Совместное присутствие ионов кальция и цинка в растворе приводит к значительному возрастанию ингибирующей способности ПГК, тогда как в случае ПГ и ПГФ этот эффект не проявлялся. Различное влияние ионов кальция и цинка на ингибирующую способность полигексаметиленгуанидинов связана с изменением свойств полиэлектролитов, вследствие их комплексообразования с ионами металлов.

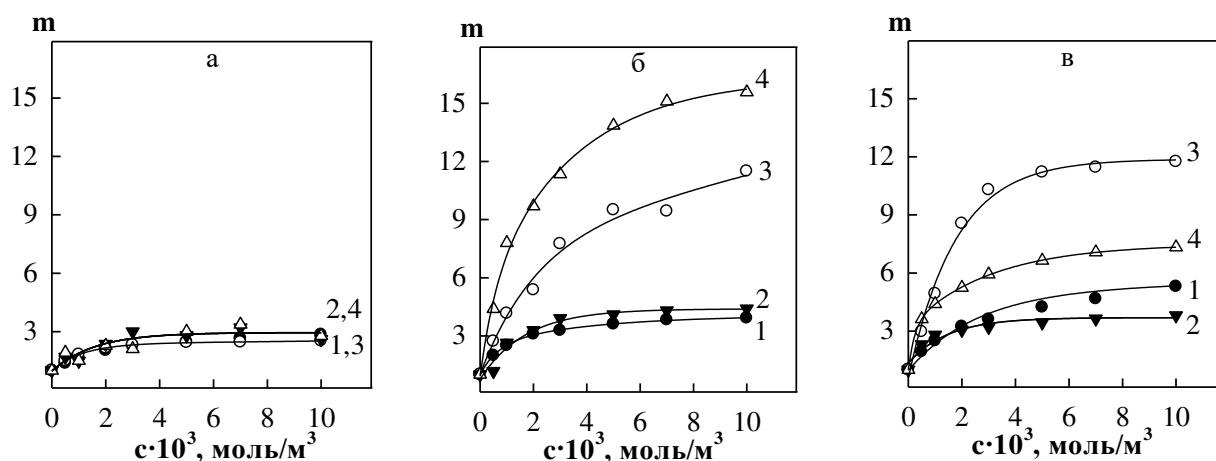


Рис. 4.4. Зависимости коэффициентов торможения коррозии стали от концентрации полиэлектролитов (1) в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) (а – ПГ; б – ПГК; в – ПГФ; 3 % $NaCl$; $pH = 6$; $c_{CaCl_2} = 1$ г/л; $T = 293$ К)

4.3. Выводы

Таким образом, показано, что в присутствии полиэлектролитов и их комплексов наблюдается снижение скорости коррозии стали. При повышении концентрации ингибирующий эффект увеличивается. Этот эффект в большей мере проявлялся в кислых средах. Формирование ПЭК и цинковых комплексов с модифицированными полиэлектролитами приводит к увеличению ингибирующего эффекта при коррозии стали. Этот эффект связан с ростом адсорбции полиэлектролитов при комплексообразовании. Наибольшим ингибирующим эффектом при коррозии стали в нейтральной среде обладал цинковый комплекс ПГФ в диапазоне концентраций $5-10 \cdot 10^{-3}$ моль/м³. Ингибирующее действие Zn^{2+} ПГФ связано с моделью блокировки. Наличие в растворе хлорида кальция приводит к снижению ингибирования коррозии стали Zn^{2+} ПГФ.

Основные научные результаты раздела представлены в работах [167-169, 184-186].

РАЗДЕЛ 5

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ НА ПРОЦЕССЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

5.1 Процессы солеотложения карбоната кальция в присутствии производных полигексаметиленгуанидина

В нейтральных средах, содержащих значительное количество карбонатов щелочноземельных металлов, могут образовываться нерастворимые осадки, которые, осаждаясь на металлических изделиях, ухудшают работу теплообменного оборудования. Введение в раствор полиэлектролитов и их комплексов препятствует этому процессу, а их влияние формально принято описывать комплексным параметром – эффективностью ингибирования солеотложения (Θ , %). Величина этого параметра определяется двумя составляющими: термодинамическим (Θ_T) и кинетическим (Θ_K) факторами торможения процесса солеотложения:

$$\Theta = \Theta_T + \Theta_K. \quad (5.1)$$

Термодинамический фактор характеризует образование водорастворимых комплексов полиэлектролитов с солеобразующими ионами. Кинетический фактор определяется адсорбцией органических соединений на поверхности зародышей кристаллов солей, в результате чего снижается возможность их образования и роста, то есть в присутствии ингибиторов солеотложения уменьшается вероятность образования зародышей, изменяется фазовый состав образующихся осадков карбоната кальция и магния, замедляются процессы роста кристаллов [94]. В работах [48-50, 53, 54, 56, 60] рассматривается образование комплексов полигексаметиленгуанидина с рядом ионов тяжелых металлов, однако данные о комплексообразовании ПГ с кальцием практически отсутствуют.

Как следует из электронных спектров¹, представленных на рис. 5.1, введение ионов кальция в раствор, содержащий ПГ приводит к появлению полосы поглощения в области 270 нм, которая отсутствует в спектре CaCl₂, снятом в растворе без ПГ (рис. 5.2), что свидетельствует о координации ионов кальция полигексаметиленгуанидином.

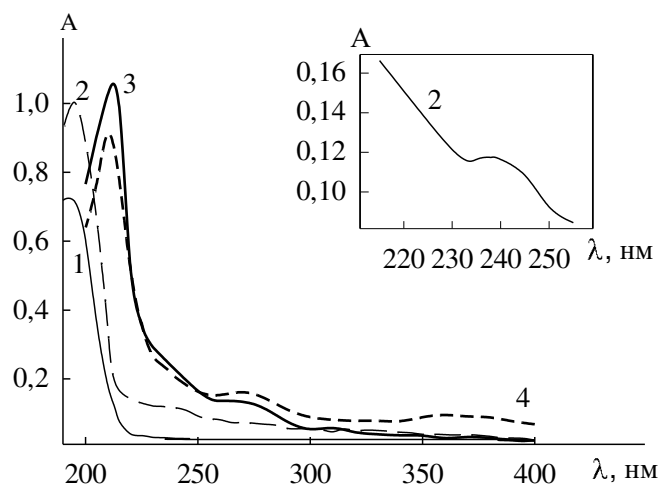


Рис. 5.1. Электронные спектры ПГ (1) в присутствии ZnSO₄ (2), CaCl₂ (3), а также при их совместном влиянии (4) (pH = 6; C_{ПГ (1)} = 1·10⁻⁶ М; C_{ПГ (2, 3, 4)} = 5·10⁻⁴ М, C_{Zn} = 0,05 М; C_{Ca} = 0,5 М)

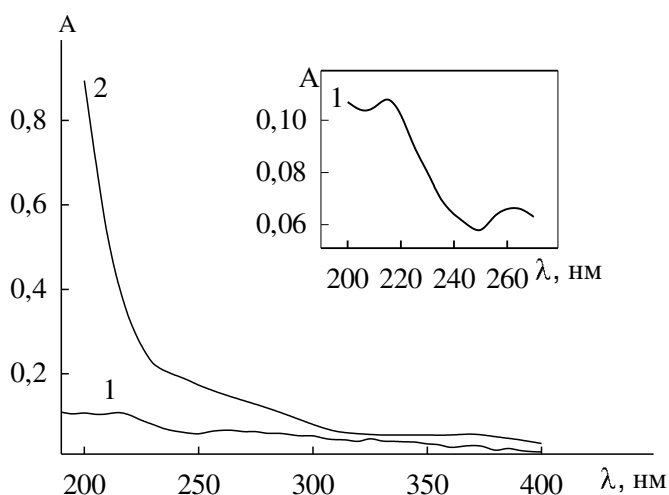


Рис. 5.2. Электронные спектры ZnSO₄ (1) и CaCl₂ (2) (C_{Zn} = 1·10⁻⁴ М; C_{Ca} = 1 М)

¹Спектры получены на кафедре неорганической химии ГВУЗ УГХТУ совместно с к.х.н. Величко Е.В.

Аналогичные эффекты наблюдаются при замене ионов кальция ионами цинка, при этом в спектре наблюдается появление линии в области 238 нм, которая согласно [51] свидетельствует об образовании цинкового комплекса, так как в спектре Zn^{2+} эта полоса отсутствует (рис. 5.2). Спектр раствора ПГ при совместном присутствии ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} идентичен спектру ПГ с Ca^{2+} , таким образом, можно сделать вывод, что комплекс ПГ, образованный с кальцием, является более прочным, чем с цинком.

При модификации ПГ карбоксильными и фосфоновыми группами его координационная способность усиливается, о чем свидетельствуют электронные спектры ПГК (рис. 5.3) и ПГФ (рис. 5.4)

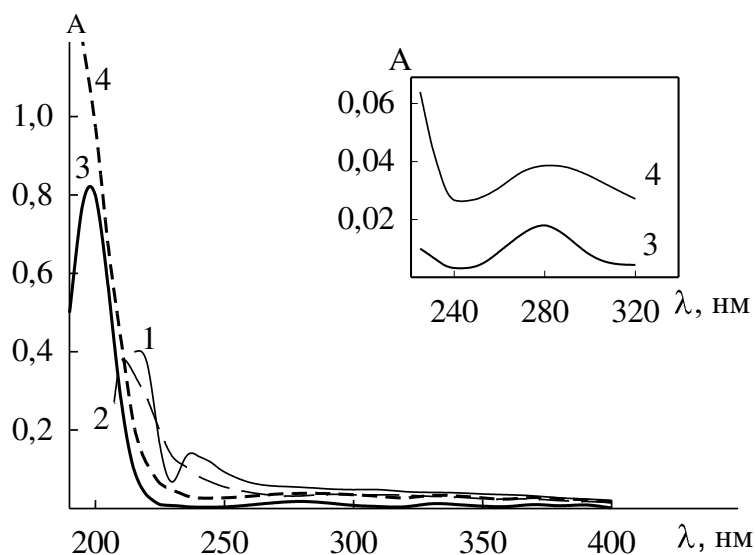


Рис. 5.3. Электронные спектры ПГК (1) в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) ($pH = 6$ $C_{ПГК(1)} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{ПГК(2, 3, 4)} = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Zn} = 0,05$ М; $C_{Ca} = 0,5$ М)

В электронных спектрах ПГК наблюдается смещение пиков поглощения в длинноволновую область и появление полосы в области 240 нм, которая отсутствовала в спектре ПГ. Это изменение обусловлено прививкой карбоксильных групп в состав полимерной цепи. Подобная картина наблюдается в спектре ПГФ, при этом новая полоса поглощения находится в области 250 нм.

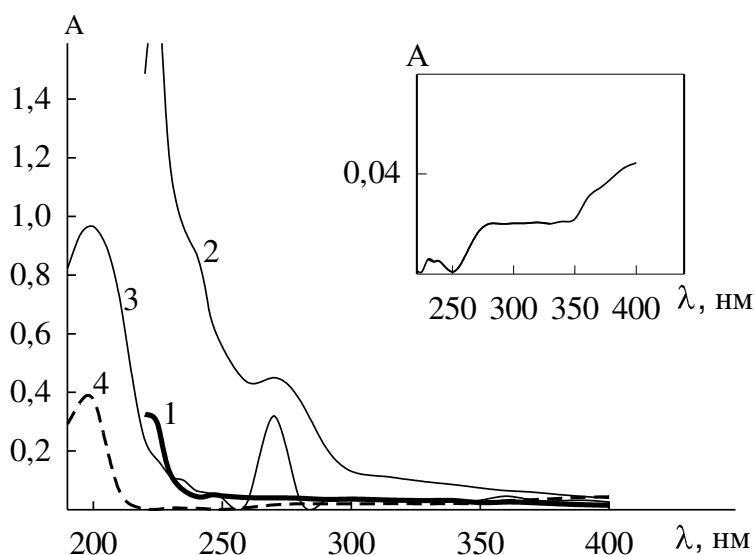


Рис. 5.4. Электронные спектры ПГФ (1) в присутствии $ZnSO_4$ (2), $CaCl_2$ (3), а также при их совместном влиянии (4) ($pH = 6$; $C_{ПГФ(1)} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{ПГФ(2)} = 5 \cdot 10^{-3}$; $C_{Zn(3)} = 0,5$ М; $C_{ПГФ(3,4)} = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Zn(4)} = 0,05$ М; $C_{Ca} = 0,5$ М)

Введение хлорида кальция в раствор ПГК приводило к появлению слабой полосы поглощения в области 280 нм, которая сохранялась при совместном нахождении в растворе Zn^{2+} и Ca^{2+} ионов. Это позволяет сделать вывод, что кальциевый комплекс ПГК является более прочным, чем цинковый. В случае координации ПГФ с кальцием в области 270 нм наблюдается появление нового интенсивного пика, в то время как с цинком наблюдается плато с максимумом в области 280 нм. В случае совместного нахождения в растворе ионов кальция и цинка, интенсивный пик в районе 270 нм отсутствует, при этом сохраняется плато с максимумом в области 280 нм аналогично комплексу с цинком. Таким образом, можно сделать вывод, что комплексы ПГФ с ионами цинка являются более прочными, чем комплексы с кальцием.

Таким образом, установлено, что полиэлектролиты образуют комплексы с ионами кальция, при этом комплексы ПГ и ПГК с кальцием являются более прочными, чем с цинком, а в случае ПГФ более прочными являются цинковые комплексы. Вместе с тем, как было показано в разделе 3, модифицированные карбоксильными и фосфоновыми группами полигексаметиленгуанидина, а, тем более, их комплексы с ионами цинка существенно адсорбируются на поверхности

карбоната кальция. Формирование ПЭК с ГС и ТСК также приводит к увеличению адсорбции базовых полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция, причем этот эффект в большей степени проявляется в случае ассоциации с ГС. Вследствие этого следует ожидать существенного вклада кинетического фактора в эффективность ингибирования солеотложения этими веществами. Следует отметить, что поверхность образующихся в растворе частиц карбоната кальция, как правило, является заряженной и адсорбционно-сольватационный барьер может усиливаться за счет электростатического отталкивания заряженных частиц. Для оценки этого явления методом электрофореза измерена скорость движения дисперсной фазы карбоната кальция в водной среде и рассчитаны значения электрокинетического потенциала частиц (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Электрокинетический потенциал осадка карбоната кальция в присутствии
полиэлектролитов и комплексов на их основе**

Полиэлектролит	ζ , мВ			
	Отсутствует	ГС	ТСК	Zn ²⁺
Отсутствует	-18,6	-15,0	-15,4	-18,6
ПГ	28,3	18,3	12,4	12,8
ПГК	25,0	16,9	17,8	11,6
ПГФ	15,6	10,6	15,3	9,9

Отрицательное значение электрокинетического потенциала поверхности частицы карбоната кальция обусловлено диссоциацией поверхностных соединений дисперсной фазы с образованием ионов HCO³⁻; CO₃²⁻; OH⁻ [187]. Введение в раствор полиэлектролитов приводит к перезарядке поверхности карбоната кальция (табл. 5.1), которая происходит вследствие адсорбции положительно заряженных макрочастиц. Электрокинетический потенциал частиц карбоната кальция снижается в ряду ПГ > ПГК > ПГФ. Это связано с наличием в макромолекулах диссоциированных карбоксильных и фосфоновых групп, которые

частично компенсируют положительный заряд гуанидиновых групп полиэлектролитов.

При формировании ПЭК происходит изменение структуры полиэлектролитов и значительное уменьшение положительного заряда гуанидиновых групп. Полиэлектролитные комплексы, как и базовые олигомеры, меняют знак заряда дисперсной фазы. Однако в этом случае положительные значения электрокинетических потенциалов ниже, чем для базовых олигомеров. Адсорбция цинковых комплексов полиэлектролитов также приводит к перезарядке дисперсной фазы, но наблюдается дополнительное снижение значений электрокинетического потенциала поверхности карбоната кальция. Такое изменение электрокинетического потенциала связано с изменением структуры и заряда полиэлектролитов вследствие комплексообразования.

Таким образом, в результате адсорбции полиэлектролитов и их комплексов на кристаллах карбоната кальция происходит перезарядка поверхности дисперсной фазы. Положительный заряд поверхности частиц карбоната кальция затрудняет рост кристаллов вследствие электростатического отталкивания положительно заряженной частицы и катиона кальция, что может быть дополнительным фактором снижения процесса солеотложения. Минимальный по абсолютной величине заряд поверхности карбоната кальция наблюдается для ПГФ и их комплексов.

При оценке влияния полиэлектролитов и их комплексов на солеотложение мы использовали метод расчета эффективности (ξ , %) по изменению концентрации ионов кальция в пересыщенном растворе под действием ингибиторов в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.6. Исходное содержание катионов кальция и магния в модельном пересыщенном растворе до термостатирования (c_0 , г/м³) равнялось 440 г/м³. Остаточная концентрация ионов кальция и магния в фильтрате в присутствии производных полигексаметиленгуанидина представлена в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Остаточная концентрация ионов кальция и магния после термостатирования (c , г/м³) в присутствии производных полигексаметиленгуанидина ($T = 348$ К)

Полиэлектролит	c_p , г/м ³					
	0	5	10	20	30	50
ПГ	200	202	204	205	206	205
ПГК	200	206	219	245	258	265
ПГФ	200	215	226	255	268	281
Zn ²⁺ ПГ	200	203	207	212	217	218
Zn ²⁺ ПГК	200	208	232	264	264	270
Zn ²⁺ ПГФ	200	253	277	295	307	301
ПГК-ГС	200	232	252	271	265	232
ПГФ-ГС	200	269	301	343	345	335
ПГК-ТСК	200	231	250	263	250	206
ПГФ-ТСК	200	255	288	292	308	288

Анализ данных, представленных в табл. 5.2, показал, что после термостатирования раствора концентрация ионов кальция снизилась в 2,2 раза по сравнению с его исходным содержанием. Наличие полиэлектролитов в исследуемом растворе приводило к возрастанию остаточной концентрации ионов кальция и магния в ряду ПГ < ПГК < ПГФ, а увеличение концентрации полиэлектролитов приводило к возрастанию концентрации катионов жесткости. Этот эффект усиливался при формировании цинковых комплексов и ПЭК.

На основании представленных в табл. 5.2 данных согласно уравнению (5.2) рассчитаны значения Θ . Из зависимости эффективности ингибирования солеотложения от концентрации полиэлектролитов и их цинковых комплексов (рис. 5.5) следует, что с ростом концентрации модифицированных полиэлектролитов в растворе величина Θ увеличивается, причем в большей степени в случае ПГФ. Следует отметить, что эффективность ПГ составляет всего 2,5% и с ростом концентрации не изменяется.

Эффективность цинковых комплексов полигексаметиленгуанидинов оказалась несколько выше, чем у исходных олигомеров. Этот эффект в большей степени наблюдается в диапазоне концентраций 5-30 г/м³, а при концентрации выше 30 г/м³ эффективность ингибирования остается постоянной.

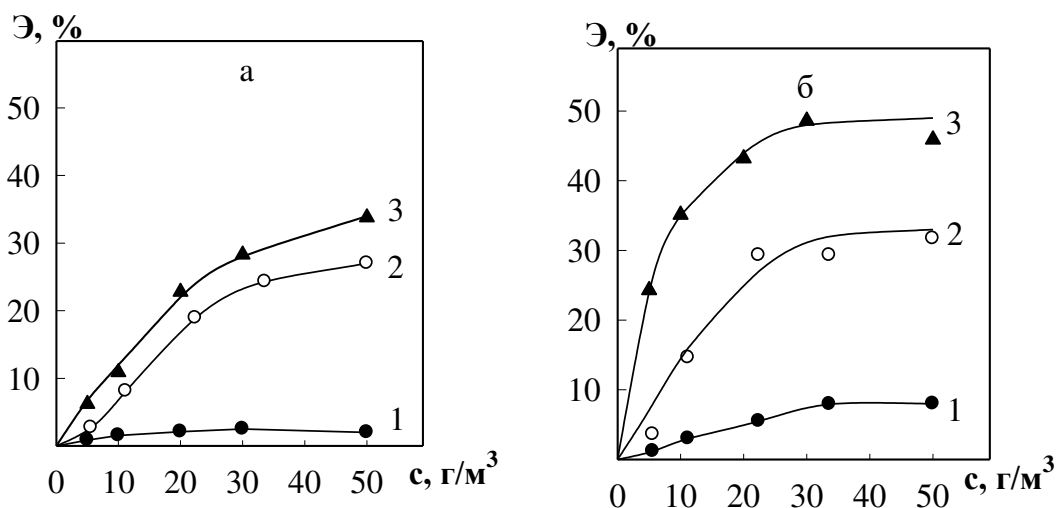


Рис. 5.5. Зависимость эффективности ингибирования солеотложения от концентрации полиэлектролитов (а) и их цинковых комплексов (б) (1 – ПГ, 2 – ПГК, 3 – ПГФ)

Количественно оценить отдельные факторы \mathcal{E}_T и \mathcal{E}_K из данных приведенных в работе не представляется возможным. Однако следует отметить, что характер зависимостей \mathcal{E} -с (рис. 5.5) подобен изотермам адсорбции и при высоких концентрациях полиэлектролитов и их комплексов наблюдается достижение граничного значения эффективности ингибирования солеотложения. Это может являться признаком того, что наблюдаемые эффекты ингибирования в значительной степени связаны с адсорбцией, то есть, с блокировкой центров роста кристаллов, приводящей к изменению скорости образования и структуры осадка. В то же время, как было показано в разделе 3, адсорбция полиэлектролитов на поверхности карбоната кальция слабо зависит от природы полиэлектролита и наблюдаемое на опыте усиление эффективности модифицированных полигексаметиленгуанидинов, в первую очередь, очевидно, будет связано с образованием растворимых кальциевых комплексов. Наиболее эффективным при

ингибировании процесса солеотложения оказался цинковый комплекс ПГФ, который, как было показано выше, является более прочным по сравнению с кальциевым. В этом случае усиление эффективности ингибирования солеотложения очевидно связано с адсорбцией Zn^{2+} ПГФ на поверхности карбоната кальция.

В случае ассоциатов полиэлектролитов с ГС снижение солеотложения при их введении в раствор оказалось эффективнее, чем ПЭК с участием ТСК (рис. 5.6).

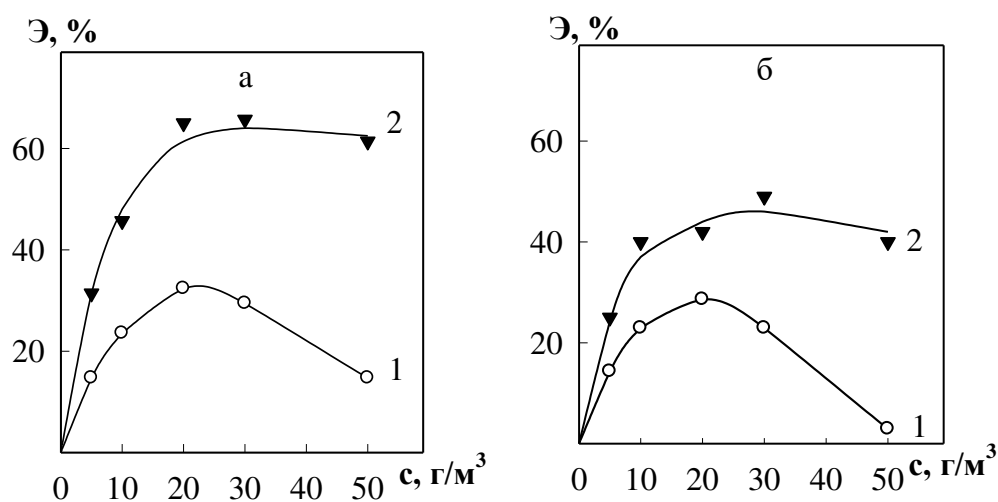


Рис. 5.6. Зависимость эффективности ингибирования солеотложения от концентрации полиэлектролитных комплексов с ГС (а) и ТСК (б) (1 – ПГК, 2 – ПГФ, $c_{ГС} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/м³; $c_{ТСК} = 10$ моль/м³)

Анализ этих зависимостей показал, что при концентрации 20-25 г/м³ наблюдается максимум эффективности ингибирования, причем в большей степени это наблюдается для полиэлектролитных комплексов ПГФ.

Таким образом, в качестве ингибиторов солеотложения наиболее эффективными оказались производные ПГФ.

5.2 Влияние полиэлектролитов на фазовый состав и морфологию осадков карбоната кальция

Осажденный карбонат кальция может существовать в шести различных фазах: трех кристаллических (кальцит, арагонит и ватерит), двух гидратированных (моногидрат и гексагидрат) и одной аморфной. Эти фазы различаются по термодинамической стабильности, которая влияет на растворимость осадка [94]. Согласно модели постадийной кристаллизации CaCO_3 [93], при отсутствии примесей на начальной стадии процесса в пересыщенном растворе образуется аморфная фаза карбоната кальция. Затем происходит перекристаллизация осадка с образованием кристаллических фаз. При температурах выше 40–50 °С конечным продуктом является, как правило, арагонит. Присутствие в растворе ингибиторов солеотложения приводит к формированию мелких кристаллов неправильной формы вследствие образования водорастворимых комплексов с ионами кальция и адсорбции добавок на поверхности зародышей кристаллов [93].

Анализ электронно-микроскопических изображений показал, что наличие в растворе ПГ приводит к уменьшению размеров кристаллов (рис. 5.7). При введении ПГК и ПГФ происходит укрупнение кристаллов осадка и появление в их составе ромбических структур. Эти тенденции особенно ярко проявляются в случае цинковых комплексов полиэлектролитов.

Наличие кристаллов игольчатой и ромбической структуры свидетельствует о полиморфном составе осадка, а введение добавок приводит к изменению его фазового состава. Фазовый состав вещества определяли по набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей на основании полученных рентгеновских дифрактограмм (рис. 5.8).

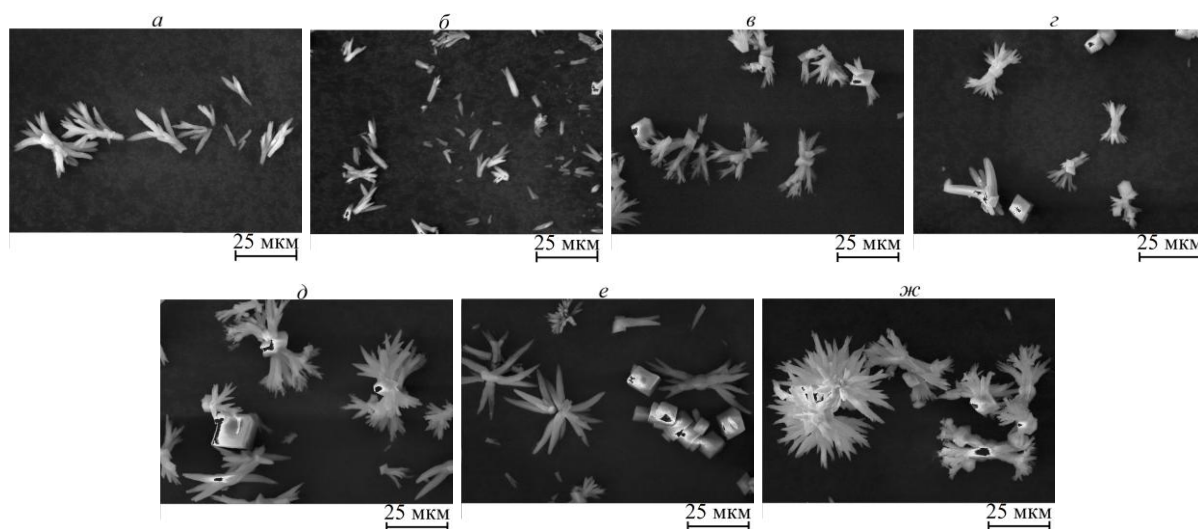


Рис. 5.7. Электронно-микроскопические изображения осадка карбоната кальция без добавок (а) и в присутствии ПГ (б); ПГК (в); ПГФ (г); Zn^{2+} ПГ (д); Zn^{2+} ПГК (е); Zn^{2+} ПГФ (ж) (увеличение в 1000 раз)

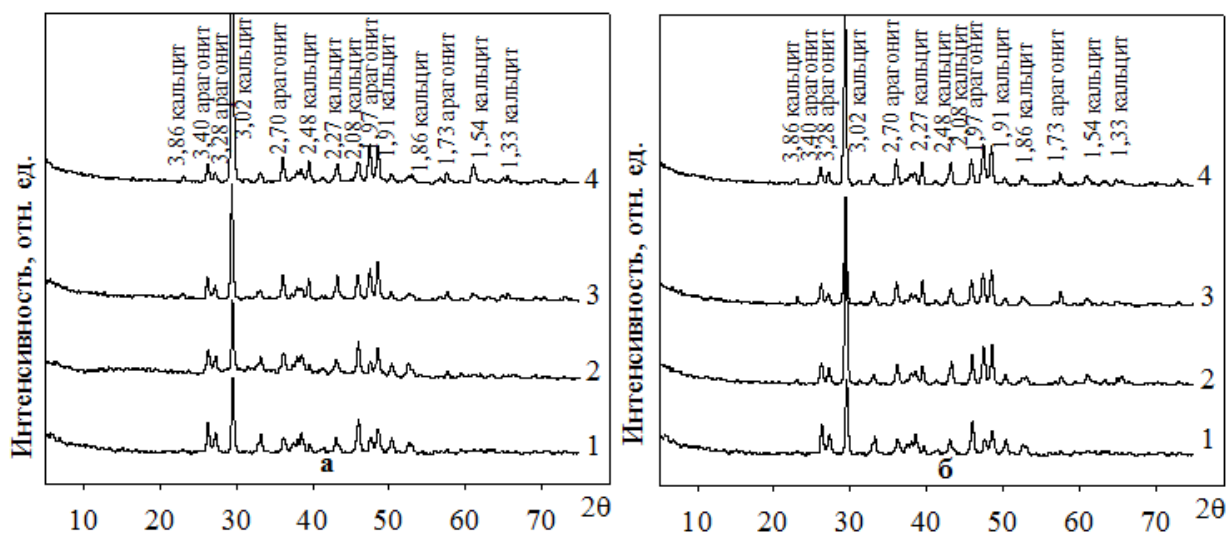


Рис. 5.8. Рентгеновские дифрактограммы карбоната кальция в присутствии полиэлектролитов (а) и их цинковых комплексов (б) (1 – без добавки; 2 – ПГ; 3 – ПГК; 4 – ПГФ)

Количественное соотношение фаз в присутствии полиэлектролитов (табл. 5.3) оценивали по интенсивности соответствующих линий кальцита (I_k) и арагонита (I_a) согласно следующему подходу:

$$w_k + w_a = 100\%, \quad (5.3)$$

$$w_k = \frac{I_k}{I_k + I_a}, \quad (5.4)$$

где w_k , w_a – содержание фаз кальцита и арагонита, %.

Таблица 5.3

**Фазовый состав карбоната кальция, полученного в присутствии
полиэлектролитов и их цинковых комплексов**

Добавка	Отсутствует	ПГ	ПГК	ПГФ	Zn ²⁺ ПГ	Zn ²⁺ ПГК	Zn ²⁺ ПГФ
w_k , %	60,1	62,5	77,3	88,6	78,4	78,8	81,1
w_a , %	39,9	37,5	22,7	11,4	21,6	21,2	18,9

Анализ приведенных в табл. 5.2 данных показывает, что присутствие полиэлектролитов и их цинковых комплексов в растворе приводит к увеличению содержания фазы кальцита в осадке. Наибольшее увеличение фазы кальцита наблюдается при наличии в растворе ПГФ – содержание кальцита увеличивается на 28,5%, а в случае Zn²⁺ПГФ – на 21,0%. Кальцит обладает меньшей адгезией к поверхности по сравнению с арагонитом и легче уносится потоком воды, что препятствует образованию карбонатных отложений.

Изменение структуры и фазового состава осадка связано с адсорбцией полиэлектролитов и их комплексов, которая оказывает селективное влияние на скорость роста граней кристалла, что приводит к изменению формы кристаллов. Таким образом, можно считать основной причиной влияния исследуемых композиций на полиморфные формы, морфологию и размер частиц специфическую адсорбцию полимеров на формирующихся гранях карбоната кальция, причем различие в силе адсорбционного взаимодействия, обусловленного природой полиэлектролита, определяет конечную полиморфную форму карбонатных отложений.

5.3 Выводы

Показано, что полиэлектролиты образуют комплексы с ионами кальция, при этом комплексы ПГ и ПГК с кальцием прочнее, чем с цинком, а в случае ПГФ более прочными являются цинковые комплексы.

С ростом концентрации модифицированных полиэлектролитов эффективность ингибирования солеотложения увеличивается, причем в большей степени в случае ПГФ. Цинковые комплексы проявляют большую эффективность по сравнению с базовыми олигомерами. При образовании ПЭК наблюдается максимум эффективности ингибирования при концентрации 20-25 г/м³.

Ингибирующее действие полиэлектролитов на процесс солеотложения связано как с образованием растворимых комплексов кальция, так и с их адсорбцией на гранях образующихся кристаллов, что препятствует их дальнейшему росту.

Показано, что наличие в растворе ПГ приводит к уменьшению размеров кристаллов. При введении ПГК и ПГФ происходит укрупнение кристаллов осадка и появление в их составе ромбических структур и увеличению содержания фазы кальцита в осадке. Наибольшее увеличение фазы кальцита наблюдается при наличии в растворе ПГФ – содержание кальцита увеличивается на 28,5%, а в случае Zn^{2+} ПГФ – на 21,0%. Укрупнение частиц карбоната и повышение содержания фазы кальцита приводит к тому, что образованный осадок оказывается рыхлым и легко уносится с поверхности потоком воды.

Изменение структуры и фазового состава осадка связано с адсорбцией полиэлектролитов и их комплексов, которая оказывает селективное влияние на скорости роста граней кристалла, что приводит к изменению формы кристаллов. Таким образом, можно считать основной причиной влияния исследуемых композиций на полиморфные формы, морфологию и размер частиц специфическую адсорбцию полимеров на формирующихся гранях карбоната кальция, причем различие в силе адсорбционного взаимодействия, обусловленное

природой полиэлектролита, определяет конечную полиморфную форму карбонатных отложений.

В результате адсорбции полиэлектролитов и их комплексов на кристаллах карбоната кальция происходит перезарядка поверхности дисперсной фазы. Минимальный по абсолютной величине заряд поверхности карбоната кальция наблюдается для ПГФ и его комплексов. Дополнительным фактором снижения процесса солеотложения является электростатическое отталкивание положительно заряженных частиц и катионов кальция.

Основные результаты раздела представлены в работах [172, 184, 188-191].

РАЗДЕЛ 6

БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

В процессе эксплуатации теплотехнического оборудования, помимо процессов электрохимической коррозии металлических изделий и отложения солей жесткости на их поверхности, наблюдается биообрастание, что существенно снижает гидродинамические и теплотехнические свойства системы. При исследовании с помощью электронной микроскопии срезов внутренней и внешней поверхностей трубок охлаждающего контура [192] были выделены и идентифицированы 45 микроорганизмов, вызывающих биодеструкцию – микромицеты, дрожжи и бактерии, среди которых обнаружены *Candida*, *S. Aureus*, *KL pneumoniae*,. Многочисленность и разнообразие микрофлоры систем охлаждения требует применения для ее защиты биоцидных препаратов широкого спектра действия, не повреждающих конструкционные материалы систем охлаждения. В связи с этим одной из обязательных характеристик при оценке комплексных ингибиторов в водных средах является их существенное биоцидное действие. В данном разделе рассматривается способность изучаемых полиэлектролитов и их комплексов к снижению содержания микроорганизмов в системе, то есть, снижению биообрастания. Полигексаметиленгуанидин является довольно известным биоцидом, а при его модификации карбоксильными и фосфоновыми группами биоцидные свойства могут быть улучшены.

Предварительно была выполнена оценка биологической активности методом, который характеризует способность биоцидов проникать из водной фазы через мембрану внутрь клеток [139]. Корреляцию между биологической активностью вещества и коэффициентом его распределения в системе вода/н-октанол ($P_{o/w}$) впервые выявил Ганч [193, 194], после чего значения $\lg P_{o/w}$ стали использовать в качестве параметра гидрофобности. Выбор н-октанола в качестве фазы сравнения основан на том, что баланс полярных и неполярных фрагментов в молекуле н-октанола наилучшим образом имитирует дифильные свойства липидов и протеинов в клетках живых организмов [139, 195].

Коэффициент распределения производных полигексаметиленгуанидина в водно-октанольной смеси рассчитывали по формуле (2.15), представленной в разделе 2.9. При этом концентрацию полиэлектролитов определяли фотоколориметрически на основании реакции полигексаметиленгуанидина с эозином [117]. Значения коэффициентов распределения полиэлектролитов и их цинковых комплексов в системе вода/н-октанол представлены в таблице 6.1.

Величина $P_{o/w}$ для цинковых комплексов оказалась выше, чем для исходных полиэлектролитов. Образование Zn^{2+} ПГ коэффициент распределения увеличился в 1,4 раза, а в случае Zn^{2+} ПГК и Zn^{2+} ПГФ коэффициенты в 1,6 и 1,2 раза соответственно.

Таблица 6.1

**Коэффициенты распределения полиэлектролитов и их цинковых комплексов
в системе вода / н-октанол**

Полиэлектролит	$P_{o/w}$ для полиэлектролитов	$P_{o/w}$ для цинковых комплексов
ПГ	0,11	0,15
ПГК	0,27	0,43
ПГФ	0,75	0,92

Исходя из полученных данных, можно ожидать, что прививка к полигексаметиленгуанидину карбоксильных и фосфоновых групп приведет к увеличению его биоцидного действия. Этот эффект будет возрастать при формировании цинковых комплексов. Для подтверждения этого предположения были исследованы реальные биоцидные действия изучаемых веществ по отношению к наиболее распространенным микроорганизмам.

На рис. 6.1 (а) приведены реальные площади поражения микроорганизмов при воздействии на них полиэлектролитами². По отношению к патогенному *S.*

²Исследования проводились в бактериологической лаборатории Першотравенской центральной городской больницы при участии автора

Aureus GISA наибольшее биоцидное действие проявляет ПГ: площадь поражения составляет 140 мм^2 . В то же время биоцидное действие ПГК и ПГФ по отношению к *S. Aureus GISA* значительно уступает действию ПГ: гибель микроорганизмов наблюдается на площади в 20 мм^2 . Условно-патогенные микроорганизмы являются более устойчивыми к ПГ, гибель бактерий наблюдается на площади в $20\text{-}30 \text{ мм}^2$. Бактерицидное действие ПГК ниже, чем у ПГ по отношению к штаммам *S. Aureus* и *KL pneumoniae SPP*. В остальных случаях он проявил ненамного большее, чем ПГ бактерицидное действие. Максимальная площадь поражения большинства микроорганизмов наблюдается в случае ПГФ.

Известно, что соединения цинка [160] обладают эффективным биоцидным действием, влияя на микроорганизмы не только как ингибиторы, но и как антиметаболиты ферментных систем, и являются приемлемыми в экологическом отношении. Исходя из этого, нами была изучена биоцидная активность цинковых комплексов полиэлектролитов (рис. 6.1 б).

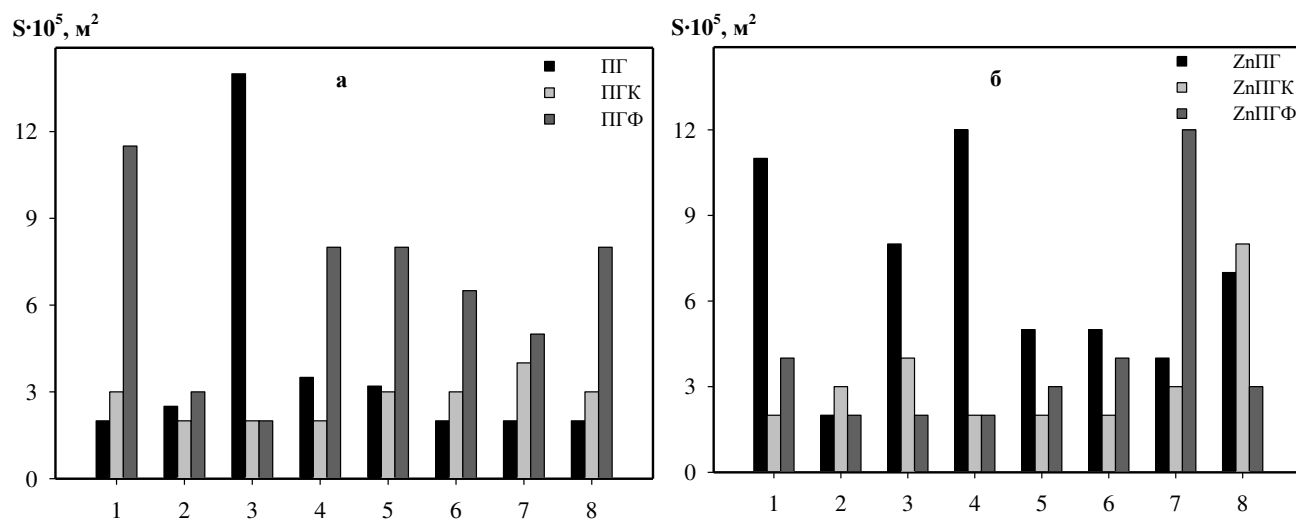


Рис. 6.1. Площади поражения микроорганизмов 1 – *KL pneumoniae KLP*; 2 – *KL pneumoniae SPP*; 3 – *S. Aureus GISA*; 4 – *S. Aureus VRSA*; 5 – *S. Aureus MRSA*; 6 – *E. Coli O104:H4*; 7 – *E. Coli K-12*; 8 – *Candida* под действием полиэлектролитов (а) и их цинковых комплексов (б) ($c_{\text{ПЭ}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Формирование цинкового комплекса ПГ приводит к увеличению биоцидной активности полиэлектролита практически во всех случаях. Формирование цинкового комплекса ПГК приводит к увеличению биоцидного действия исходного олигомера по отношению к *KL pneumoniae KLP*, *S. Aureus GISA* и *Candida*. Площадь поражения *S. Aureus VRSA* для ПГК и его цинкового комплекса оказалась равной. В остальных случаях гибель микроорганизмов под воздействием Zn^{2+} ПГК снижается на 10 мм² по сравнению с исходным олигомером. Формирование цинкового комплекса с ПГФ приводит к снижению его биоцидной активности по отношению ко всем исследуемым микроорганизмам, за исключением *E. Coli K-12*.

Такое различие в бактерицидной активности может быть связано с возможностью полиэлектролитов взаимодействовать с фосфолипидными мембранами. В работе [125] показано, что во время связывания ПГ с фосфолипидными головками, анионы хлора, которые стабилизировали линейную форму молекулы полимера вытесняются и связываются с катионной группой цвиттерионной головки фосфолипида ($-NR_3^+$), а гуанидиновые группы – с анионной группой (PO_4^-) цвиттериона. При этом происходит перераспределения электрического заряда вдоль молекулы ПГ, изменяется его конформация, из линейной она становится подобной к спирали, а разветвленные или замкнутые участки полимера приобретают глобулярную форму. Вследствие изменения конформации и увеличения напряженности молекулы полимера значительно изменяется кривизна мембраны, а отдельные молекулы липидов, которые связываются с полимером, выдергиваются из бислоя. Известно также [158], что если вместо хлорида использовать фосфат полигексаметиленгуанидина, то во многих случаях его бактерицидная активность оказывается выше. Это связывают с тем [125, 159], что конформация молекулы полимера этой соли более «комплементарная» к расположенным в мембране липидам. Исходя из этого, можно предположить, что различие биоцидной способности связано с изменением конформации полиэлектролитов, которая может наблюдаться вследствие прививки к полигуанидину анионных групп.

6.1 Выводы

Таким образом, в разделе показано, что при формировании цинковых комплексов полиэлектролитов коэффициент распределения в водно/октанольной смеси увеличивается и соответственно представлениям Ганча возрастает их биологическая активность. Максимальное бактерицидное действие к широкому спектру условно-патогенных микроорганизмов проявляет ПГФ, при этом оно является выше, чем у ПГ. Цинковый комплекс ПГ проявляет повышенную по сравнению с исходным олигомером биоцидную способность. Снижение биоцидных свойств Zn^{2+} ПГК и Zn^{2+} ПГФ может быть связано с особенностью их строения и изменением структуры полиэлектролитов.

Основные результаты раздела представлены в работах [120, 190, 196].

РАЗДЕЛ 7

ИСПЫТАНИЯ ИНГИБИТОРА КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

В предыдущих разделах показано, что производные полигексаметиленгуанидина проявляют высокие ингибиторные свойства при электрохимической коррозии стали и образовании отложений карбоната кальция на поверхности оборудования и биообрастания. При этом наиболее эффективными ингибиторами этих нежелательных процессов оказались производные фосфонометиллированного полигексаметиленгуанидина, что делает их наиболее перспективными реагентами для разработки высокоэффективного ингибитора комплексного действия. Предлагаемый комплексный ингибитор коррозии и солеотложения (КИКС-Б) представляет собой водный раствор цинкового комплекса модифицированного фосфоновыми группами полигексаметиленгуанидина. На основании проведенных исследований была также выбрана оптимальная рабочая концентрация ингибитора, которая составила 30 – 50 г/м³.

7.1 Приготовление, физико-химические характеристики и анализ ингибитора

Опытный образец получали путем обработки 60 % раствора ПГФ раствором сульфата цинка с концентрацией 30 г/л. Полиэлектролит был получен путем обработки ПГ метилфосфоновой кислотой. В раствор ПГФ, нагретый до 60 °С, при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор ZnSO₄ до образования однородной вязкой смеси. Полученный комплекс разбавляли водой в 5 раз и контролировали значение рН. Основные физико-химические характеристики ингибитора представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Физико-химические показатели ингибитора

Состав ингибитора	Zn ²⁺ ПГФ
Внешний вид	Жидкость от прозрачного цвета, с небольшим содержанием осадка в виде хлопьев
Массовая доля полиэлектролита, %	не менее 12
pH	5,0
Плотность при 20°C	1,1
Рабочая концентрация ингибитора	30-50 г/м ³

Полученный ингибитор представляет собой жидкость от прозрачного до желтоватого цвета с допусаемым содержанием осадка в виде хлопьев. При этом массовая доля полиэлектролита в ингибиторе составляет 12 %. Для определения концентрации ингибитора в рабочем растворе целесообразно применять спектрофотометрическую методику на основании реакции эозина с гуанидиновыми группами. Сущность метода заключается в измерении с помощью фотоэлектроколориметра интенсивности окраски раствора, которая пропорциональна концентрации ингибитора. При этом концентрацию ингибитора определяют с помощью калибровочного графика. Допускаемая относительная суммарная погрешность результатов измерений составляет 15% [117].

Для построения градуировочного графика используют раствор ингибитора с концентрацией 50 г/м³, который готовят растворением 0,1 г ингибитора оборотной водой в мерной колбе объемом 100 мл. Затем 5 мл полученного раствора помещают в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Раствор эозина с концентрацией 0,05% готовят растворением навески эозина массой 50 мг в 100 мл дистиллированной воды.

Необходимое значение pH = 3,5 обеспечивается путем добавления в исследуемые растворы глицинового буфера. Для приготовления буферного

раствора в мерную колбу объемом 1000 мл помещают навеску глицина массой 7,507 г и хлористого натрия массой 5,85 г и доводят водой до метки. Затем к аликвоте объемом 75 мл добавляют 925 мл 0,1 N раствора соляной кислоты и контролируют pH 3,5 на pH-метре.

Растворы стандартных концентраций готовят в соответствии с таблицей 7.2, смешивая указанное количество исходного раствора ингибитора концентрации 50 г/м³ и обратную воду.

Таблица 7.2

Приготовление растворов для построения калибровочного графика

Номер колбы	Количество исходного раствора ингибитора, мл	Количество воды, мл	Полученная концентрация мг/л
1	0	10	0
2	1,4	8,6	7
3	2,0	8,0	10
4	4,0	6,0	20
5	6,0	4,0	30
6	10,0	0	50

Затем к пробам добавляют 1 мл раствора эозина и 10 мл глицинового буфера. Растворы перемешивают и оставляют на 5-10 мин. Измерение оптической плотности выполняют по истечении 20 минут после внесения в пробу индикатора относительно холостой пробы в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Определение выполняется со светофильтром, длина волны которого 540 нм. Зависимость оптической плотности от концентрации ингибитора является линейной (рис. 7.1). Для вновь приготовленного раствора эозина строят новый график.

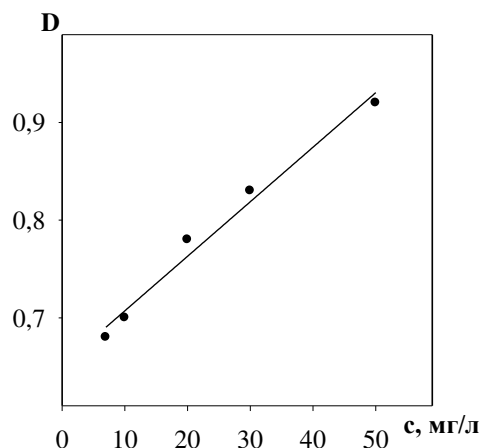


Рис. 7.1. Калибровочный график для определения ингибитора

При проведении анализа в пробу объемом 10 мл, содержащую ингибитор КИКС-Б, добавляют 1 мл раствора эозина и 10 мл глицинового буфера. Растворы перемешивают и оставляют на 5-10 мин. Измерение оптической плотности выполняют по истечении 20 минут относительно холостого раствора в кюветах с толщиной поглощающего фильтра после внесения в пробу индикатора. Количественное определение в пробе проводят, используя градуированный график.

7.2 Сравнительные испытания разработанного ингибитора с ингибиторами на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты

Проведены сравнительные испытания разработанного ингибитора с ингибиторами на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты: СНПХ-5314, Афон 230-23а и Оптион 313-2. Степень защиты от солеотложения увеличивалась с ростом концентрации ингибиторов (рис. 7.2). Эффективность ингибирования солеотложения КИКС-Б не уступала эффективности Афон 230-23а и Оптион 313-2.

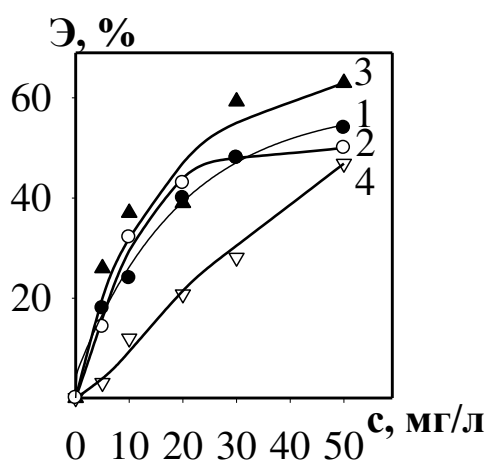


Рис. 7.2. Зависимость эффективности ингибирования солеотложения от концентрации КИКС-Б (1); АФОН 230-23а (2); Оптион 313-2 (3); СНПХ-5314 (4)

Для оценки влияния исследуемых композиций на скорость коррозии стали в нейтральной среде получены вольтамперограммы в 3 % NaCl в присутствии ингибиторов с концентрацией 30 мг/л (рис. 7.3)

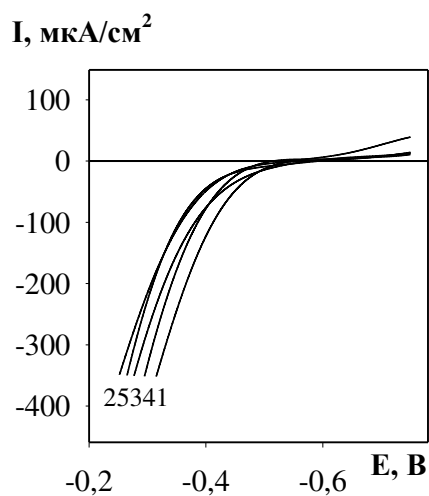


Рис. 7.3. Вольтамперные кривые при коррозии стали в отсутствии (1) и в присутствии ингибиторов КИКС-Б (2); АФОН 230-23а (3); Оптион 313-2 (4); СНПХ-5314 (5) ($c_{\text{инг}} = 30$ мг/л)

Как видно из рисунка 7.3 присутствие ингибиторов существенно снижало скорость коррозии в нейтральной среде. В большей степени это наблюдалось для композиций КИКС-Б и СНПХ-5314. Обработка вольтамперограмм в

полулогарифмических координатах позволила получить значения коэффициентов Тафеля (b_a), токов коррозии (I) и коэффициенты торможения (m) (табл. 7.3).

Таблица 7.3.

Электрохимические характеристики стального электрода в нейтральной среде в присутствии ингибиторов (3% NaCl, T = 290 К, $c_{\text{инг}} = 30 \text{ г/м}^3$)

Система	b_a , мВ	$-E_0$, В	I , мкА/см ²	m
Фон	48,2	0,58	18,3	-
КИКС-Б	69,5	0,60	1,8	10,0
Опцион 313-2	55,3	0,64	4,2	4,4
СНПХ-5314	74,0	0,58	2,2	8,3
Афон 230-23а	56,6	0,62	4,5	4,1

Анализ данных показал, что при введении ингибиторов стационарный потенциал практически не изменялся и находился в пределах $-0,60 \pm 0,05$ В. Наличие ингибиторов в растворе приводило к значительному снижению тока коррозии. Среди исследованных добавок наименее эффективными ингибиторами коррозии оказались Афон 230-23а и Опцион 313-2. В их присутствии ток коррозии снижался в 4 раза. Наиболее эффективными ингибиторами при коррозии стали в нейтральной среде оказались СНПХ-5314 и разработанный ингибитор КИКС-Б.

Результаты коррозионного мониторинга гравиметрическим методом, представленные в табл. 7.4, показали, что наиболее эффективным ингибитором коррозии стали в 3 % NaCl при равных концентрациях оказался разработанный КИКС-Б, который снижал коррозию в 9 раз.

Таблица 7.4.

Коррозионный мониторинг низкоуглеродистой стали в нейтральных средах в присутствии ингибиторов ($c_{\text{инг}} = 30 \text{ г/м}^3$, 3% NaCl, T = 290 K)

Ингибитор	I_{cp} , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	z , %	m
Отсутствует	0,275	-	-
Оптион 313-2	0,043	84,5	6,5
Афон 230-23а	0,040	85,2	6,8
СНПХ-5314	0,038	86,0	7,3
КИКС-Б	0,030	89,0	9,1

Следует отметить, что исследуемые промышленные ингибиторы на основе ОЭДФ не обладают бактерицидным действием в отличие от предлагаемого ингибитора КИКС-Б. В табл. 7.5 представлены площади поражения штаммов микроорганизмов в присутствии биоцидного препарата Витасепт и разработанного ингибитора КИКС-Б с одинаковой рабочей концентрацией, которая рекомендуется при использовании Витасепт ($c = 100 \text{ г/м}^3$).

Таблица 7.5

Площади поражения микроорганизмов (см^2) под действием биоцидных препаратов

Биоцид	Площади поражения, см^2							Candida
	KL pneumoniae		S. Aureus			E. Coli		
	KLP	SPP	GISA	VRSA	MRSA	O104:H4	K-12	
Витасепт	3	2	14	4	3	2	2	2
КИКС-Б	2	4	2	2	3	4	12	3

Анализ данных, представленных в табл. 7.5, показал, что предложенная композиция по биоцидной активности практически не уступала Витасепту.

Таким образом, предложенный ингибитор КИКС-Б способен снижать процессы коррозии, солеотложения и биообрастания. Сравнительные испытания с

применяемыми ингибиторами на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты показали, что при равных концентрациях ингибитор КИКС-Б оказался наиболее эффективным при ингибировании коррозии, а эффективность его действия при солеотложении не уступала промышленным ингибиторам. Однако в отличие от рассмотренных ингибиторов, КИКС-Б также обладал повышенным биоцидным действием, которое в ряде случаев оказалось выше, чем у биоцидного препарата Витасепт. Рекомендуемая рабочая концентрация ингибитора составляет 30-50 г/м³.

7.3. Выводы

Экспериментальный образец ингибитора КИКС-Б, обладает высоким ингибирующим действием при солеотложении и снижении скорости коррозии стали в нейтральной среде, а также обладает высоким биоцидным действием. При концентрации 30 г/м³ ингибитор снижает скорость коррозии стали СтЗпс в нейтральной среде в 9 раз и уменьшает солеотложения на 42 %. Кроме этого, ингибитор КИКС-Б обладает высоким биоцидным действием по отношению к широкому спектру микроорганизмов.

В процессе эксплуатации концентрация ингибитора в растворе может снижаться за счет того, что, обладая высокой адсорбционной способностью, он может оседать на поверхности оборудования или уноситься с осадком карбонатов кальция и магния. Поэтому рекомендуется контролировать содержание ингибитора в растворе с использованием спектрофотометрической методики на основании реакции эозина с гуанидиновыми группами.

Применение ингибитора КИКС-Б в теплоэнергетике, металлургической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности позволит снизить коррозию оборудования, а также уменьшить процессы солеотложения и биообрастания на поверхности оборудования и снизить затраты на реагенты.

Основные результаты раздела представлены в работе [191].

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при модифицировании молекул полигексаметиленгуанидина карбоксильными и фосфоновыми группами адсорбционная способность на границах раздела фаз раствор/металл, раствор/карбонат кальция, раствор/воздух существенно возрастает в ряду ПГ < ПГК < ПГФ. Это 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.

2. Показано, что эффективность ингибирующего действия модифицированных полигексаметиленгуанидинов и их комплексов на электрохимическую коррозию стали в нейтральной среде количественно коррелируется с изменением адсорбционного характера этих соединений. Механизм ингибирования носит преимущественно блокировочный характер, однако в ряде случаев проявляется адсорбционный и конформационный эффекты.

3. 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, так при введении в раствор ПГФ содержание кальцита в осажденном карбонате кальция увеличилось на 28,5%, а в случае Zn^{2+} ПГФ – на 21,0%.

4. Показано, что модифицированные полигексаметиленгуанидины обладают высоким бактерицидным действием по отношению к широкому спектру условно-

патогенных микроорганизмов. Максимальное бактерицидное действие проявляет ПГФ.

5. Выбран оптимальный состав эффективного комплексного ингибитора 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 его солеотложения и биообрастания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Антропов, Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко – К. : Техніка, 1981. – 181 с.
2. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд – М. : Химия, 1977. – 352 с.
3. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин – М. : Металлургия, 1985. – 88 с.
4. Григорьев, В. П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В. П. Григорьев, В. В. Экилик – Ростов н/Д. : Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1978. – 184 с.
5. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревви – Л. : Химия, 1989. – 456 с.
6. Кузнецов, Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах / Ю. И. Кузнецов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 79–93.
7. Karim, S. Effect of nitrite ion on corrosion inhibition of mild steel in simulated cooling water / Siragul Karim, C. M. Mustafa, Md. Assaduzzaman, Mayeedul Islam // Chemical Engineering Research Bulletin. – 2010. – Vol. 14, № 2 – P. 87–91.
8. Farooqi, I. H. Recent trends in cooling water inhibitors / I. H. Farooqi, M. A. Quraishi, P. A. Saini // Corrosion 2000 : conference paper. NACE International conference (Orlando, 26 March 2000) – Orlando (USA), 2000. – P. 6.
9. Григорьев, В. П. Защита металлов от коррозии / В. П. Григорьев // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т. 5, № 6. – С. 62–67.
10. Куприн, В. П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности / В. П. Куприн, А. Б. Щербаков – К. : Наукова думка, 1996. – 160 с.
11. Когановский, А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода – Л. : Химия, 1990. – 256 с.

12. Образцов, В. Б. Влияние природы электрода на ингибирующее действие поверхностно-активных органических веществ : дис... д-ра хим. наук : 02.00.05 / Образцов Владимир Борисович. — Днепропетровск, 2004. — 278 с.

13. Данилов, Ф. И. Адсорбция органических соединений в процессах электроосаждения металлов / Ф. И. Данилов, В. Б. Образцов, В. П. Куприн // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 2. – С. 131–136.

14. Данилов, Ф. И. Влияние природы и степени заполнения органического адсорбата на кинетику электродных процессов. Электровосстановление Cd(II) в присутствии третичных производных бутана / Ф. И. Данилов, В. Б. Образцов, Л. Г. Сечин // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 772–776.

15. Danilov, F. The inhibiting effect of organic substances at polycrystalline and amalgam electrodes / F. Danilov, Vol. Obratsov, A. Kapitonov // Journal of Electroanalytical Chemistry – 2003. – Vol. 552. – P. 69–76.

16. Решетников, С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. / С. М. Решетников – Л. : Химия, 1986. – 144 с.

17. Кузнецов, Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 122–131.

18. Фиштик, И. Ф. Ингибирование разряда ионов индифферентными поверхностно-активными веществами / И. Ф. Фиштик, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 850–852.

19. Образцов, В. Ингибиторы кислотной коррозии стали : проблемы и перспективы / Владимир Образцов, Феликс Данилов // Электрохимия. – 2007. – Т. 27, № 6. – С. 15–21.

20. Afolabi, A. S. Synergistic inhibition of potassium chromate and sodium nitrite on mild steel in chloride and sulphide media / A. S. Afolabi // Leonardo electronic journal of practices and technologies. – 2007. – Vol. 11. – P. 143–154.

21. Thangam, Y. Y. Inhibition of corrosion of carbon steel in a dam water by sodium molybdate Zn^{2+} system / Y. Yesu Thangam, M. Kalanithi, C. Mary Anbarasi,

S. Rajendran // The Arabian Journal for Science and Engineering. – 2009. – Vol. 34, № 2. – P. 50–60.

22. Viswanathan, S. S. A review on recent patents in corrosion inhibitors / S. Saji Viswanathan // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – Vol. 2, № 6 – P. 6–12.

23. Mustafa, C. M. Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper-coupled steel in simulated cooling water / C. M. Mustafa, S. I. Dulal // Corrosion. – 1996. – Vol. 52, № 1. – P. 16–22.

24. Mustafa, C. M. Corrosion behaviour of mild steel in moderately alkaline to acidic simulated cooling water containing molybdate and nitrite / C. M. Mustafa, S. I. Dulal // British corrosion journal. – 1997. – Vol. 32, № 2. – P. 133–137.

25. El-Maksoud, S. A. Abd. The effect of organic compounds on the electrochemical behaviour of steel in acidic media. A review. / S. A. Abd. El-Maksoud // International Journal of Electrochemical Science – 2008. – Vol. 3, № 5. – P. 528–555.

26. Василенко, Т. Г. Ингибирование коррозии стали гетероциклическими органическими соединениями / Т. Г. Василенко, Т. В. Дрышлюк // Металлургия. – 2011. – Вып. 25. – С. 25–27.

27. Ramesh, S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives / S. Ramesh, S. Rajeswari // Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49, № 5. – P. 811–820.

28. Дорошенко Т. Протикорозійні властивості 4-заміщених 2-амінотіазолів та їх похідних / Тетяна Дорошенко, Сергій Лящук, Василь Єня, Фаїна Болдирева // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Т. 1, № 9. – С. 252–256.

29. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов – М. : Химия, 1988. – 544 с.

30. Кузнецов, Ю. И. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов / Ю. И. Кузнецов., Л. П. Казанский // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 227–241.

31. Кузнецов, Ю. И. Защита низкоуглеродистой стали цинкфосфонатами / Ю. И. Кузнецов, Е. А. Трунов, В. А. Исаев // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 1. – С. 86–92.

32. Felhósi, I. Effects of bivalent cations on corrosion inhibition of steel by 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid / I. Felhósi, Z. Keresztes, F. H. Karman, M. Mohai, I. Bertoti, E. Kalman // *Journal of the Electrochemical Society* – 1999. – Vol. 146, № 3. – P. 961–969.

33. Чаусов, Ф. Ф. Эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии. Сравнительные лабораторные исследования / Ф. Ф. Чаусов // *Экология и промышленность России*. – 2008. – № 9. – С. 28–33.

34. Потапов, С. А. О применении цинкового комплекса ОЭДФ в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения / С. А. Потапов, Б. Н. Дриккер, Н. В. Цирульникова // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2004. – № 3. – С. 57–60.

35. Gonzalez, Y. A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel / Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran // *Journal of applied electrochemistry*. – 1996. – Vol. 26, № 12. – P. 1259–1265.

36. Demadis, K. D. Industrial water systems : problems, challenges and solutions for the process industries / K. D. Demadis, E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E. Neofotistou, C. Mantzaridis // *Desalination*. – 2007. – Vol. 213, № 1–3. – P. 38–46.

37. Rajendran, S. Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol / S. Rajendran, S. P. Sridevi, N. Anthony, A. J. Amalraj, M. Sundaravadivelu // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2005. – Vol. 52, № 2. – P. 102–107.

38. Gill, J. S. Development of scale inhibitors / J. S. Gill // *Corrosion 96 : conference paper. NACE International conference (Denver, 24 March 1996) – Denver (USA), 1996*. – P. 19.

39. Кузнецов, Ю. И. О возможности защиты систем оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов от коррозии и отложений ингибиторами / Ю. И. Кузнецов, Г. В. Зинченко, А. А. Чиркунов // *Коррозия : материалы, защита*. – 2007. – № 6. – С. 27–32.

40. Umoren, S. A. Polymers as corrosion inhibitors for metals in different media – a review / S. A. Umoren // *The open corrosion journal*. – 2009. – Vol. 2. – P. 175–188.

41. Selvaraji, S. K. Corrosion behaviour of carbon steel in the presence of polyvinylpyrrolidone / S. K. Selvaraji, A. J. Kennedy, A. J. Amalraj, S. Rajendran, N. Palaniswamy // *Corrosion Review*. – 2004. – Vol. 22, № 3. – P. 219–232.

42. Чиркунов, А. А. Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в мягких водах анавидином / А. А. Чиркунов, Ю. И. Кузнецов, В. П. Томин // *Коррозия : материалы, защита*. – 2007. – № 4. – С. 18–23.

43. Чиркунов, А. А. Формирование защитных слоев на низкоуглеродистой стали ингибитором коррозии на основе анавидина / А. А. Чиркунов, Ю. И. Кузнецов, Л. П. Казанский // *Коррозия : материалы, защита*. – 2007. – № 9. – С. 27–32.

44. Антоник, Л. М. Фофорсодержащие соли полигексаметиленгуанидиния для комплексной защиты металлов / Л. М. Антоник, В. А. Лопырев, Н. А. Корчевин, В. П. Томин // *Журнал прикладной химии*. – 2002. – Т. 75, № 2. – С. 266–269.

45. Пат. 2100294 Россия, МПК⁶ C02F 5/14. Способ защиты водных систем от коррозии солетоложения и биообрастания / В. П. Томин, А.Ф. Бабилов, Е. М. Колыванова, В. С. Войтик, С. С. Горявин, Н. А. Корчевин (Россия); заявитель и патентообладатель АО открытого типа "Ангарская нефтехимическая компания". – № 95114109/25; заявл. 04.08.95; опубл. 27.12.97.

46. Образцов, В. Вплив природи замісників на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів / В. Образцов, Н. Аміруллоєва, О. Судак, Ф. Данилов // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 423–428.

47. Bailey, P. J. The coordination chemistry of guanidines and guanidates / P. J. Bailey, S. Pace // *Coordination chemistry reviews*. – 2001. – Vol. 214, № 1. – P. 91–141.

48. Kolarz, B. N. Anion exchangers with alkyl substituted guanidyl groups: Gold sorption and Cu (II) coordination / B. N. Kolarz, D. Jermakowicz-Bartkowiak, J. Jezierska, W. Apostoluk // *Reactive and Functional Polymers*. – 2001. – Vol. 48., № 1. – P. 169–179.

49. Owsik, I. A. Synthesis and characterization of resins with ligands containing guanidine derivatives. Cu (II) sorption and coordination properties / I. A. Owsik, B. N. Kolarz, D. Jermakowicz-Bartkowiak, J. Jezierska // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44., № 19. – P. 5547–5558.

50. Нижник, Т. Ю. Вилучення іонів важких металів із водних розчинів з використанням азотвмісного полімерного реагенту : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.21 / Нижник Тарас Юрійович ; Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т". – К., 2007. – 23 с.

51. Добыш, В. А. Синтез и свойства комплексов полигексаметиленгуанидина с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} / В. А. Добыш, Н. В. Коктыш, В. А. Тарасевич В. Е. Агабеков, В. Н. Макагун, Л. И. Антоновская, Н. А. Беясова // *Журнал общей химии*. – 2012. – Т. 82, № 11. – С. 1772–1777.

52. Тарасевич В. А. Полимерные биоциды : синтез, свойства, применение / В. А. Тарасевич // *Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2013. – № 4. – С. 98–103.

53. Нижник, В. В. Ассоциация ионов металлов с водорастворимым полигексаметиленгуанидин гидроклоридом / В. В. Нижник, Т. Ю. Нижник // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 6. – С. 120–124.

54. Нижник, Т. Ю. Комплексоутворення полігексаметиленгуанідину солянокислого з іонами кобальту / Т. Ю. Нижник, В. В. Нижник, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 5. – С. 142–148.

55. Köhn, U. Neutral zinc (II) and molybdenum (0) complexes with chiral guanidine ligands: synthesis, characterisation and applications / U. Köhn, M. Schulz, H. Görls, E. Anders // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2005. – Vol. 16, № 12. – P. 2125–2131.

56. Янушевская, Е. И. Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами Pb (II) / Е. И. Янушевская, В. И. Супрунчук, А. И. Букет // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2013. – №. 3. – С. 205–208.

57. Morimoto C. N., Lingafelter E. C. The crystal structure of zinc guanidinium sulfate / C. N. Morimoto, E. C. Lingafelter // *Acta Crystallographica Section B*:

Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1970. – Vol. 26, № 4. – P. 335–341.

58. Halepoto, D. M. Some complex halides of vanadium (II) and vanadium (III). The crystal and molecular structure of tetrakis (methylammonium) hexachlorovanadate (III) chloride / D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, V. Ramdas // Polyhedron. – 1995. – Т. 14, № 11. – P. 1453–1460.

59. Aoki, S. Guanidine is a Zn^{2+} -binding ligand at neutral pH in aqueous solution / S. Aoki, K. Iwaida, N. Hanamoto, M. Shiro, E. Kimura // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Т. 124. – №. 19. – С. 5256–5257.

60. Янушевская, Е. И. Особенности взаимодействия полигексаметилен гуанидина с $Zn(II)$ [Электронный ресурс] / Е. И. Янушевская, В. И. Супрунчук, А. И. Букет // Международная научно-практическая Интернет-конференция «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте – 2014» : 16 – 26 декабря 2014 г. – Режим доступа : [http : www.sworld.com.ua/index.php/ru/chemistry-414/chemical-compounds-414/24034-414-485](http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/chemistry-414/chemical-compounds-414/24034-414-485). – Загл. с экрана.

61. Зезин, А. Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 9. – С. 1447–1483.

62. Досева, В. Комплексообразование между полиакриловой кислотой и простыми моноэфирами полиэтиленгликоля / В. Досева, С. Шенков, В. Ю. Барановский // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 55, № 6. – С. 16–20.

63. Мун, Г. А. Влияние гидрофобных взаимодействий на комплексообразующие свойства сополимеров простых виниловых эфиров / Г. А. Мун, З. С. Нурксеева, В. В. Хуторянский, В. А. Кан, А. Д. Сергазиев, Е. М. Шайхутдинов // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43. № 10. – С. 1867–1872.

64. Образцов, В. Б. Особенности адсорбции водорастворимых полимеров / В. Б. Образцов // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 1. – С. 250–252.

65. Экилик, В. В. Электрохимические аспекты взаимного влияния поверхностно-активных катионов и анионов в комбинированных ингибиторах кислотной коррозии железа / В. В. Экилик, Г. Н. Экилик // Защита металлов. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 264–269.

66. Кузнецов, Ю. И. Синергетические эффекты при ингибировании коррозии железа в нейтральных растворах / Ю. И. Кузнецов, Н. Н. Андреев, Н. П. Андреева // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 5–10.

67. Хорват, Т. Исследование сорбционной модели растворения железа в серной кислоте в присутствии ингибиторов / Т. Хорват, Э. Кальман // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 259–264.

68. Афанасьев, Б. Н. Влияние природы металла на адсорбцию поверхностно-активных веществ из водных растворов / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова, О. Р. Яковлева // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 3. – С. 229–237.

69. Григорьев, В. П. Условная коррозионная характеристика заместителя в защитной смеси соединений реакционного ряда / В. П. Григорьев, И. М. Германова, В. М. Кравченко, В. А. Анисимова // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 229–235.

70. Подобаев, Н. И. Влияние некоторых анионов и ингибиторов в смеси с пропаргиловым спиртом на электродные реакции и коррозию стали в серной кислоте / Н. И. Подобаев, Я. Г. Авдеев // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 19–23.

71. Экилик, Г. Н. Концентрационные зависимости эффекта комбинированных ингибиторов кислотной коррозии железа / Г. Н. Экилик // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 32–34.

72. Добреньков, Г. А. К исследованию взаимосвязи ёмкостных и кинетических эффектов при электровосстановлении адсорбционных слоёв органических веществ / Г. А. Добреньков, Л. Ф. Гусев, В. А. Головин // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 122–126.

73. Лошкарев, М. А. Индивидуальная и совместная адсорбция компонентов блестящей композиции ДХТИ–102 для электролитов цинкования /

М. А. Лошкарев, Ф. И. Данилов, А. Ф. Нестеренко // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 7. – С. 1008–1012.

74. Шилоткач, Г. Д. Адсорбция бензойной кислоты и бензоат-иона / Г. Д. Шилоткач, С. Гильманшина, Г. А. Добреньков // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 10. – С. 1265–1269.

75. Дамаскин, Б. Б. Моделирование эффекта синергизма при совместной адсорбции на электроде двух органических веществ / Б. Б. Дамаскин // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 1025–1028.

76. Дамаскин, Б. Б. Моделирование эффекта синергизма при различной ориентации соадсорбирующихся молекул / Б. Б. Дамаскин // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1411–1417.

77. Дамаскин, Б. Б. Закономерности совместной адсорбции на электроде двух органических веществ при сильном притягательном взаимодействии их молекул в адсорбционном слое / Б. Б. Дамаскин // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 259–263.

78. Кабанов, В. А. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В. А. Кабанов, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения.–1979.– Т. (А) 21, № 2. – С. 243–281.

79. Барановский, В. Ю. Комплексообразование между полиакриловой кислотой и неионогенными поверхностно – активными веществами на основе монозамещенных полиэтиленгликоля / В. Ю. Барановский, В. Досева, С. Шенков // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 3. – С. 293–298.

80. Бабак, В. Г. Механизм синергического действия бромида тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ – полиэлектролит, на поверхностное натяжение их смешанных растворов / В. Г. Бабак, М. А. Анчиполовский, Г. А. Вихорева, И. Г. Лукина // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58, № 32. – С. 155–162.

81. Бектуров, Е. А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е. А. Бектуров, З. Х. Бакауова – Алма-Ата : Наука, 1981. – 248 с.

82. Кирш, Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю. Э. Кирш – М. : Наука, 1998. – С. 144–207.

83. Ghoreishi, S. M. EMF and microcalorimetry studies associated with the binding of the cationic surfactants to neutral polymers / S. M. Ghoreishi, G. A. Fox, D. M. Bloor [et al.] // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, № 17. – P. 5474–5479.

84. Фельдштейн, М. М. Стехиометрия комплекса поливинилпирролидона с полиэтиленгликолем / М. М. Фельдштейн, Т. Л. Лебедева, Г. А. Шандрюк [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. А–Б*. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1331–1340.

85. Шостаковский, М. Ф. О взаимодействии поливинилового спирта и полиметакриловой кислоты / М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, И. М. Хомутова // *Известия Академии наук СССР, отделение химических наук*. – 1961. – № 10. – С. 1890–1891.

86. Дистлер, Г. И. Исследование ассоциата поливиниловый спирт – полиметакриловая кислота / Г. И. Дистлер, Э. Б. Дьяконова, И. Ф. Ефремов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения* – 1966. – Т. 8, № 10. – С. 1737–1741.

87. Liquori, A. M. Complementary stereospecific interaction between isotactic and syndiotactic polymer molecules / A. M. Liquori, G. Anzuino, Vol. M. Coiro [et al.] // *Nature*. – 1965. – Vol. 206, № 4982. – P. 358–362.

88. Зезин, А. Б. Полиэлектrolитные комплексы / А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева // *Успехи химии и физики полимеров*. – 1973. – С. 3–30.

89. Антипина, А. Д. Особенности равновесий при образовании комплексов поликислот и полиэтиленгликолей / А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 1972. – Т. 14 (А), №4. – С. 941–949.

90. Кабанов, В. А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектrolитных комплексов / В. А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения*. – 1994. – Т. 36 (А), № 2. – С. 183–197.

91. Nylander, T. Formation of polyelectrolyte–surfactant complexes on surfaces / T. Nylander, Y. Samoshina, B. Lindman // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 123 – 126. – P. 105–123.

92. Панарин, Е. Ф. Биологическая активность синтетических полиэлектролитных комплексов ионогенных поверхностно-активных веществ / Е. Ф. Панарин, В. В. Копейкин // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2002. – Т. 44, № 12. – С. 2340–2351.

93. Шестак, И. В. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция в присутствии ионов магния / И. В. Шестак, П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 213–217.

94. Wei, H. On the crystallization of calcium carbonate modulated by anionic surfactants / H. Wei, Q. Shen, Y. Zhao [et al.] // Journal of Crystal Growth – 2005. – Vol. 279, № 3–4. – P. 439–446.

95. Васильев, В. П. Комплексоны и комплексонаты металлов / В. П. Васильев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 2, № 4. – С. 39–44.

96. Почиталкина, И. А. Влияние химических факторов на кристаллизацию сульфата кальция из водных растворов / И. А. Почиталкина, А. И. Михайличенко, К. Г. Розвезев // Исследовано в России. – 2010. – С. 1006–1011.

97. Lisitsin, D. Inhibition of CaCO₃ scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions / D. Lisitsin, Q. Yang, D. Hasson // Desalination. – 2005. – Vol. 183, № 1–3. – P. 289–300.

98. Богдан, Н. М. О выборе кальций-связывающих реагентов для растворения биоминеральных патологий / Н. М. Богдан // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – 2007. – № 7 – С. 174–182.

99. Gopi, Shanmukha Prasad. Polymorphism in CaCO₃ — effect of temperature under the influence of EDTA (di sodium salt) / Shanmukha Prasad Gopi, Vol. K. Subramanian. – Desalination. – 2012. – Vol. 297. – P. 38–47.

100. Федоренко, В. И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / В. И. Федоренко // Критические технологии. Мембраны. – 2003. – Т. 18, № 2. – С. 23–30.

101. Чаусов, Ф. Ф. Влияние кристаллической структуры солей на эффективность ингибирования их кристаллизации органофосфонатами / Ф. Ф. Чаусов // Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51, № 5. – С. 63–67.

102. Чаусов, Ф. Ф. Новый способ защиты теплотехнического оборудования от накипеобразования / Ф. Ф. Чаусов, И. С. Казанцева // Экология и промышленность России. – 2007. – № 9. – С. 7–11.

103. Потапов, С. А. Комплексный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения / С. А. Потапов // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования : материалы конференции. – М. : ИРЕА, 2003. – С. 20–28.

104. Шанбанова, И. Н. Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования молекулярной структуры ингибитора коррозии – цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты / И. Н. Шанбанова, Ф. Ф. Чаусов, Е. А. Наймушина, И. С. Казанцева] // Журнал структурной химии – 2011. – Т. 52. – С. 113–118.

105 Kırboga, S. The inhibitory effects of carboxymethyl inulin on the seeded growth of calcium carbonate / Semra Kırboga, Mualla Öner // Colloids and surfaces (B) : Biointerfaces. – 2012. – Vol. 91. – P. 18–25.

106. Marshall, A. A new total organic approach for the control of corrosion and deposition in cooling-water systems / A. Marshall // Corrosion Prevention and Control. – 1987. – Vol. 34. – P. 159–162.

107. Ketrane, R. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration / R. Ketrane, B. Saidani, O. Gil [et al.] // Desalination. – 2009. – Vol. 249, № 3. – P. 1397–1404.

108. Euvrard, M. Effects of carboxylic polyelectrolytes on the growth of calcium carbonate / M. Euvrard, A. Martinod, A. Neville // Journal of Crystal Growth – 2011. – Vol. 317. № 1. – P. 70–78.

109. Воробьев, П. Д. Влияние молекулярной массы полиакрилатов на скорость образования и диспергирование осадка карбонатов кальция и магния /

П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутко [и др.] // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2012. – № 2. – С. 25–29.

110 Данилов, Ф. И. Адсорбция и ингибиторные свойства ассоциатов на основе водорастворимых полимеров / Ф. И. Данилов, В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 1256–1263.

111. Латыпов, О. Р. Повышение эффективности воздействия биоцидов на биообрастания оборудования нефтеперерабатывающей промышленности. / О. Р. Латыпов, Н. Н. Васильева // Актуальные проблемы науки и техники : сборник научных трудов III Международной научно-практической конференции молодых ученых, посвященной году химии. – Уфа : Нефтегазовое дело, 2011. – С. 116–117.

112. Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. Под ред А. И. Барановой – К., 2006 – Вып. 3 – 80 с.

113. Воинцева, И. И. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полуфункциональные добавки в композиционные материалы / И. И. Воинцева, П. А. Гембицкий – М. : ЛКМ-Пресс, 2009. – 304 с.

114. Малюга, В. Оптимально вибраний дезінфекційний засіб – дієвий та безпечний / В. Малюга // Практика управління медичним закладом. – 2011. – № 3. – С. 14–17.

115. Гембицкий, П. А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П. А. Гембицкий // Запорожье, 1998. – 44 с.

116. Дезінфекційний засіб «Полідез» – К. : Вербена, 2007. – 18 С. – (Нормативна документація).

117. Инструкция по применению средства "ДЕЗАВИД" для обеззараживания воды плавательных бассейнов производства ООО «Адекватные технологии», Россия / ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН; Авт. : З. И. Жолдакова О. О. Сеницына, Е. Е.Одинцов. – М. : 2005. – 20 с.

118. Тонік антисептичний «Біоцид плюс» – К. : Біоцид, 2008. – С. 6. – (Нормативна документація на дезінфекційний засіб).

119. Гембицкий, П. А. Синтез метацида / П. А. Гембицкий, Л. Ф. Бокша, Г. Ф. Болденков, С. И. Мурмыло, Д. С. Жук // Химическая промышленность. – 1984. – № 2. – С. 82–84.

120. Заявка а 2013 14362 Україна, МПК (11.2013) C07C 279/14. Карбоксиметильований полігексаметиленгуанідин в якості добавки для очищення води [Текст] / 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

121. Образцов, В. Закономірності утворення і фізико-хімічні властивості поліелектролітних комплексів як інгібіторів корозії / В. Образцов, Н. Амируллоєва А. Балиоз // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 6. – С. 35–40.

122. Данилов, Ф. Полиэлектролитные комплексы – новый подход к разработке ингибиторов коррозии / Ф. Данилов, В. Образцов, Н. Амируллоева, С. Данилов, А. Балиоз // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008.– №7. – С. 501–506.

123. Амируллоева, Н. В. Адсорбционные и ингибиторные свойства гептилсульфоната натрия на различных электродах / Н. В. Амируллоева, И. Г. Ткач, Р. Г. Старов, В. Б. Образцов // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – Вип. 19 (42), № 932. – С. 124–128.

124. Городыский, А. В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза / А. В. Городыский – К. : Наукова думка, 1988. – 176 с.

125. Новицкий, В. С. Коррозионный контроль технологического оборудования / В. С. Новицкий, Л. М. Писчик. – Киев: «Наукова думка», 2001. – 172 с.

126. Delahay, P. Coulostatic impulse relaxation: an early reference / P. Delahay, W. H. Reinmuth // Analytical Chemistry. – 1962. – Vol. 34, № 10. – P. 1344.

127. Reinmuth, W. H. Impulse (coulostatic) relaxation method for study of rapid electrode processes / W. H. Reinmuth, C. E. Wilson // Analytical Chemistry. – 1962. – Vol. 34, № 9. – P. 1159–1165.

128. Образцов, В. Б. Автоматизированная система для кулоностатических измерений / В. Б. Образцов, А. Г. Капитонов, Ю. А. Парфенов [и др.] // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 10. – С. 1378–1380.

129. ГОСТ 9.502–82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных сред. Методы коррозионных испытаний – М. : Государственный комитет СССР по стандартам. – 17 с.

130. Холмберг, К. Поверхностно–активные вещества и полимеры в водных растворах / Холмберг К. Пер. с англ. – М. : Бином, 2007. – 528 с.

131. Кашавцев, В. Е. Солеобразование при добыче нефти / В. Е. Кашавцев, И. Т. Мищенко – М. : Химия, 2004. – 432 с.

132. Пат. 2115631 Россия, МПК6 C02F 5/14. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии / Ковальчук А. П., Иванова Н. А. (Россия); заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной отв. «Экоэнерго». – № 97113167/25; заявл. 30.07.97; опубл. 20.07.98.

133. Пат. 2307798 Россия, МПК7 C02F 5/14. Состав для ингибирования солеотложений при добыче нефти (варианты) / А. И. Волошин, Е. Ю. Харитонова, С. А. Гуров, М. Э. Хлебникова (Россия); заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной отв. «Объед. центр исслед. и разработ.». – № 2006101461/15; заявл. 19.01.06; опубл. 10.10.07.

134. Жихарев, Ю. П. Изучение взаимного влияния ингибиторов солеотложения и коррозии / Ю. П. Жихарев, А. Г. Перекупка, А. И. Закирова // Вестник Тюменского государственного университета. – 2007. – № 3. – С. 129–138.

135. ГОСТ 4151–72. Вода питьевая. Методы определения общей жесткости – Введен 1974–01–01. – М. : Гос. комитет СССР по стандартам. – 17 с.

136. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон // Пер. с англ. И. Г. Абидора – М.: Мир, 1979. – 568 с.

137. Дамаскин, Б. Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков – М. : Наука, 1968. – 334 с.

138. Фролов, Ю. Г. Лабораторные задачи и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1986. – 216 с.

139. Чернышева, О. С. Распределение фенола и его производных в системе вода-1-октанол / О. С. Чернышева, А. С. Власенко, А. Ю. Куликов, Л. П. Логинова, Я. А. Атаманиченко // Вісник Харківського національного університету. Хімія – 2005. – Вип. 13 (36), № 669. – С. 139–144.

140. Решедько, Г. К. Особенности определения чувствительности микроорганизмов диско-диффузионным методом / Г. К. Решедько, О. У. Стецюк // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. – 2001. – Т. 3, № 4. – С. 348–354.

141. Сидоренко, С. В. Антибиотикограмма : диско-диффузионный метод. Интерпретация результатов / С. В. Сидоренко, В. Е. Колупаев – М., 2006. – 56 с.

142. Брановицька, С. В. Обчислювальна математика та програмування: Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведєв, Ю. Я. Фіалков – К. : Політехніка НТУУ «КПІ». – 2004. – 220 с.

143. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностранной лит., 1963. – 590 с.

144. Исследование процесса получения гидрохлорида полигексаметиленгуанидина / И. Б. Струнина, Т. Б. Пахомова, П. А. Гуревич [и др.] // Вестник казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 71–76.

145. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.

146. Скопенко, В. В. Координаційна хімія. Практикум / В. В. Скопенко, В. Я. Зуб. – К. : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2002. – 332 с.

147. Чаусов, Ф. Ф. Анализ молекулярной структуры и эксплуатационных свойств ингибиторов солеотложений и коррозии / Ф. Ф. Чаусов, И. С. Казанцева, Р. Г. Агашкина, С. П. Кузькина, Р. М. Закирова // Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, вып. 2. – С. 81–85.

148. Липатов, Ю. С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях / Ю. С. Липатов // Успехи химии. – 1981. – №2. – С. 11–379.

149. Brilliantov, N. Vol. Chain collapse and counterion condensation in dilute polyelectrolyte solution / N. Vol. Brilliantov, D. Vol. Kuznetsov, R. Klein // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 81, №7. – P. 1433–1436.

150. Zang G. The water/methanol complexation induced reentrant coil-to-globule-to-coil transition of individual homopolymer chains in extremely dilute solution / G. Zang, Ch. Wu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, №7. – P. 1376–1380.

151. Wong X. Light-scattering study of coil-to-globule transition of a poly(*N*-isopropylacrylamide) chain in deuterated water / X. Wong, Ch. Wu // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32, №13. – P.4299–4301.

152. Образцов, В. Поверхнево-активні та інгібуючі властивості полікомплексів на основі поліалкіленгуанідину / В. Образцов, Г. Баліоз, Ф. Данилов // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2002. – № 42, ч.1. – С. 17–20.

153. Дамаскин Б.Б. Сафонов В.А. О выборе уравнения для описания кинетики ингибированных электродных реакций // *Электрохимия*. – 1980. – Т.16, №10. – С.1558–1562.

154. Дамаскин Б. Б. Электродные процессы в растворах органических соединений / [Дамаскин Б. Б., Некрасов Л. Н., Петрий О. А. и др.]. – М. : МГУ, 1985. – 311 с.

155. Goodwin J. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*. – Chichester : John Willy & Sons Ltd., 2009. – 388 p.

156. Liu J. Salt effect on the complex formation between 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide and sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution / J. Liu, L. Zheng, D. Sun [et al.] // *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 358, № 1 – 3. – P. 93–100.

157. Bukov A. G. Impact on surfactant chain length on dynamic surface properties of alkyltrimethylammonium bromide/polyacrylic acid solutions / A. G. Bukov, S.-Y. Lin, G. Logio [et al.] // *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 354, № 1 – 3. – P. 382–389.

158. Mezei A. The impact of electrolyte on the aggregation of the complexes of hyperbranched poly(ethylenimide) and sodiumdodecyl sulfate / A. Mezei, A. Abraham, K. Pojjak [at al.] // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, № 1 – 3. – P. 7304–7312.

159. Guillot S. Ordered structures in carboxymethylcellulose – cationic surfactants – copper ions precipitated phases : in situ formation of copper nanoparticles / S. Guillot, A. Chemelli, S. Bhattacharyya [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. B. – 2009. – Vol. 113, № 1. – P. 15–23.

160. Kapitsky Y. Modular biodegradable biomaterials from surfactant and polyelectrolyte mixtures/ Y. Kapitsky, T. Zahir, M. Shoichet // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9, № 1. – P. 166–174.

161. Петришин Р. С. Асоціація макромолекул сульфату декстрану з бензетоній хлоридом у водних розчинах / Р. С. Петришин, М. М. Солтис, З. М. Яремко // *Вісник Львівського Університету. Серія хімічна*. – 2008. – Вип. 49, ч. 2. – С. 188–192.

162. Liu Y. Interaction between casein and the oppositely charged surfactant / Y. Liu, R. Guo // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8, № 9. – P. 2902–2908.

163. Trabelsi S. Aggregate formation in aqueous solutions of carboxymethylcellulose and cationic surfactants / S. Trabelsi, E. Raspand, D. Langevin // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, № 20. – P. 10053–10062.

164. Тугай А. В. Закономерности ассоциации полиметакриловой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах/ А. В. Тугай, В. П. Закордонский // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т. 30, № 6. – С. 1039–1045.

165. Wang H. Binding sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethylenimines in aqueous at different pH values/ H. Wang, Vol. Wang, H. Yan // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, № 4. – P. 1526–1533.

166. Чмиленко Т.С. Асоціація полисульфонил-(1,1-диметил-3,5-пиперидинил) метилгидроксида с феноловым красным и крезоловым красным в водных растворах / Т. С. Чмиленко, Е. А. Чеброва, Ф. А. Чмиленко / *Вісник*

Харківського національного університету. – 2010. – № 932. Хімія. Вип. 19(42). – С. 216–222.

167. 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.

168. Образцов, В. Б. Інгібіторні властивості похідних полігексаметиленгуанідину / В. Б. Образцов, Є. Д. Рубльова, Н. В. Аміруллоєва, З. М. Пакіна, К. В. Янова // Вісник Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. – 2013. – № 13 (202). – С. 18–25.

169. Obraztsov, Vol. B. Influence of zinc ions on the inhibiting properties of polyhexamethylene guanidine derivatives / Vol. B. Obraztsov, E. D. Rubl'ova, N. Vol. Amirulloeva // Material Science. – Vol. 49, No 3. – P. 326–333. (Ukrainian original : Fiziko-Khimichna Mekhanika Materialiv. – Vol. 49. No 3. – P. 46–51.)

170. 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.

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

172. 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, вып. 12. – С. 1756–1761.

173. Ермаков С. С. Водорастворимые синтетические полимеры : адсорбция на электродах, влияние на кинетику разряда ионов металлов, применение в гальванотехнике / С. С. Ермаков, Б. С. Красиков // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33, № 5. – С. 3–16.

174. Лошкарев Ю. М. Электролитическое цинкование / Ю. М. Лошкарев, В.С. Коваленко. – Днепропетровск : Изд. ДНУ, 1994. – 224 с.

175. Блинов В. М. Электроосаждение цинка из щелочных растворов с добавкой полимерной тетраалкиламмониевой соли / В. М. Блинов, А. В. Куприк, Л. Ю. Гнеденков, Ю. М. Лошкарев, В. В. Трофименко // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 461–465.

176. Бутиріна Т. Є. Електроосадження хрому з розчинів тривалентних сполук хрому з добавками водорозчинних синтетичних поліелектролітів / Т. Є. Бутиріна, О. О. Васильєва, В. С. Проценко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 675–678.

177. Проценко В. С. Электроосаждение хрома и железа из растворов, соержащих добавки синтетических водорастворимых полиэлектролитов / В. С. Проценко, Т. Е. Бутырина, Е. А. Васильева // Вісник Харківського Національного Університету. – 2005. – № 648, вип. 12. – С. 287–290.

178. Селиванов В. Н. О механизме электроосаждения цинка из цинкатного электролита с добавками полиэтиленполиамины / В. Н. Селиванов, Ф. И. Кукоз, И. Д. Кудрявцева // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 103–108.

179. Ермаков С. С. Водорастворимые синтетические полимеры : адсорбция на электродах, влияние на кинетику разряда ионов металлов, применение в гальванотехнике / С. С. Ермаков, Б. С. Красиков // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33, № 5. – С. 3–16.

180. Лошкарев Ю. М. Электролитическое цинкование / Ю. М. Лошкарев, В.С. Коваленко. – Днепропетровск : Изд. ДНУ, 1994. – 224 с.

181. Блинов В. М. Электроосаждение цинка из щелочных растворов с добавкой полимерной тетраалкиламмониевой соли / В. М. Блинов, А. В. Куприк, Л. Ю. Гнеденков, Ю. М. Лошкарев, В. В. Трофименко // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 461–465.

182. Бутиріна Т. Є. Електроосадження хрому з розчинів тривалентних сполук хрому з добавками водорозчинних синтетичних поліелектролітів /

Т. Є. Бутиріна, О. О. Васильєва, В. С. Проценко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 675–678.

183. Проценко В. С. Электроосаждение хрома и железа из растворов, соержащих добавки синтетических водорастворимых полиэлектролитов / В. С Проценко, Т. Е. Бутырина, Е. А. Васильева // Вісник Харківського Національного Університету. – 2005. – № 648, вип. 12. – С. 287–290.

184. Образцов, В. Поліелектроліти – інгібітори корозії та солевідкладення у нейтральних середовищах / Володимир Образцов, Єлизавета Рубльова, Наталя Аміруллоєва, Юлія Сіліна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спеціальний випуск № 9. – Т. 1. – С. 197–202.

185. 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.

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

187. Полуэктова, В. А. Адсорбция оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах / В. А. Полуэктова, Н. А. Шаповалов, Л. Н. Балятинская // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – С. 470–474.

188. Рублева, Е. Д. Совместное влияние сульфокислот и производных полигуанидина на процесс карбонатного солеотложения / Е. Д. Рублева, Ю. Н. Силина, Н. В. Амируллоєва, 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.

189. Рублева, Е. Д. Влияние производных полигуанидина на образование карбоната кальция в нейтральной среде / Е. Д. Рублева, В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева, 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.

190. 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.

191. Образцов, В. Новый 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.

192. Браславский, И. И. Проектирование бессточных схем промышленного водоснабжения / И. И. Браславский, В. Д. Семенюк, А. М. Когановский, М. И. Киевский, В. Н. Евстратов. – К. : Будівельник, 1977. – 204 с.

193. Hansch, C. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology / Corwin Hansch, Albert Leo. – New York: Wiley-Interscience, 1979. – 339 p.

194. Leo, A. Partition coefficients and their uses / Albert Leo, Corwin Hansch, David Elkins // Chemical Reviews. – 1971. – Vol. 71, № 6. – P. 525–616.

195. Valsaraja, K. T. On the estimations of micelle-water partition constants for solutes from their octanol-water partition constants, normal boiling points, aqueous solubilities, and group and bond contribution schemes / K. T. Valsaraja, L. J. Thibodeaux // Separation Science and Technology. – 1990. – Vol. 25, № 4. – P. 369–395.

196. 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.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Затверджено директором
НПФ ДХТІ-Галтекс, ТОВ
Вакуленко В.Ф.

« ____ » _____ 2015 р.

АКТ

проведення лабораторних досліджень інгібітору комплексної дії КІКС-Б

Даний акт складений за результатами випробувань інгібітору КІКС-Б, який запропоновано в дисертаційній роботі Рубльової Єлизавети Дмитрівни на тему: «Похідні полігексаметиленгуанідину – інгібітори корозії, солевідкладення, біообростання низьковуглецевої сталі в нейтральному середовищі». Дослідження проводилися в лабораторії НПФ ДХТІ-Галтекс, ТОВ в період з 18 травня 2015 р. по 22 травня 2015 року. Склад комісії:

- Романенко Світлана Анатоліївна – комерційний директор НПФ ДХТІ-Галтекс, ТОВ;
- Гут Дмитро Миколайович – інженер НПФ ДХТІ-Галтекс, ТОВ;
- Рубльова Єлизавета Дмитрівна – м.н.с. НДІ Гальванохімії.

1. Антикорозійні властивості інгібітору КІКС-Б визначали гравіметричним методом відповідно до ГОСТ 9.502-82 і порівнювали з промисловими інгібіторами (табл. 1.).

Таблиця 1. Корозійний моніторинг низьковуглецевої сталі в нейтральних середовищах в присутності інгібіторів (с = 30 г/м³, 3% NaCl, T = 290 К)

Інгібітор	Швидкість корозії, г/м ² ·ч	Ступінь захисту від корозії, %
Відсутній	0,275	-
КІКС-Б	0,030	89,0
Оптіон 313-2	0,043	84,5
Афон 230-23а	0,040	85,2
СНПХ-5314	0,038	86,0

Таким чином, за рівної концентрації (30 мг/л) інгібітор КІКС-Б знижує швидкість корозії сталі в 9 разів та є найбільш ефективним.

2. Ефективність інгібування солевідкладень оцінювалася титриметричним методом відповідно до стандарту СТ 17-03-02. Результати випробувань наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Ефективність зниження солевідкладення в присутності інгібіторів (с=30 мг/л)

Інгібітор, г/м ³	КІКС-Б	Оптіон 313-2	Афон 230-23а	СНПХ-5314
Э, %	51,8	52,1	49,4	29,5

Таким чином, ефективність інгібування солевідкладень КІКС-Б не поступається дії промисловим інгібіторам солевідкладень і складає 51,8%.

3. Бактерицидні властивості інгібітору КІКС-Б досліджували дисково-дифузійним методом з використанням насичених розчином інгібітору дисків виготовлених з фільтрувального паперу. Ефективність дії біоциду визначали візуально за площею ураження мікроорганізмів. В якості тест-культур використовували такі штами мікроорганізмів: *KL pneumoniae SPP*, *S. Aureus MRSA*; *E. Coli K-12*; *Candida*. Результати дослідження бактерицидних властивостей інгібітору КІКС-Б представлені в табл. 3.

Таблиця 3. Біоцидна дія

Штам мікроорганізмів	Площа ураження мікроорганізмів, см ²				
	КІКС-Б	Оптіон 313-2	Афон 230-23а	СНПХ-5314	Вітасепт
<i>KL pneumoniae SPP</i>	4	0	0	0	2
<i>S. Aureus MRSA</i>	3	0	0	0	3
<i>E. Coli K-12</i>	12	0	0	0	2
<i>Candida</i>	3	0	0	0	2

Таким чином, встановлено, що інгібітор КІКС-Б на відміну від промислових інгібіторів володіє біоцидною дією до широкого спектру мікроорганізмів, яка виявилася вищою за дію біоцидного препарату Вітасепт.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про комплексну дію і високу ефективність інгібітору КІКС-Б.

Комерційний директор
НПФ ДХТІ-Галтекс, ТОВ

Романенко С. А.

Інженер
НПФ ДХТІ-Галтекс, ТОВ

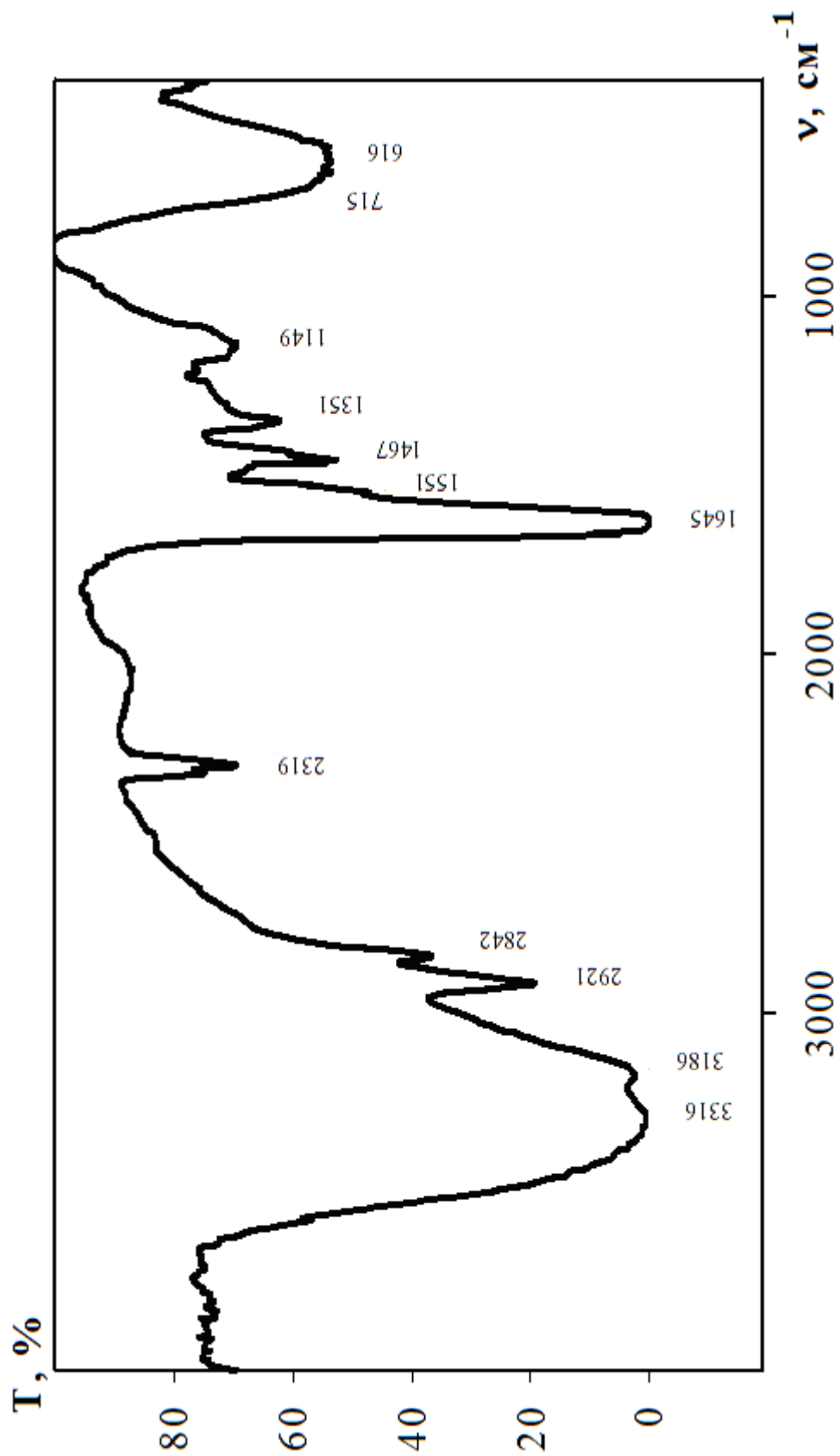
Гут Д. М.

М.н.с. НДІ Гальванохімії

Рубльова Є. Д.

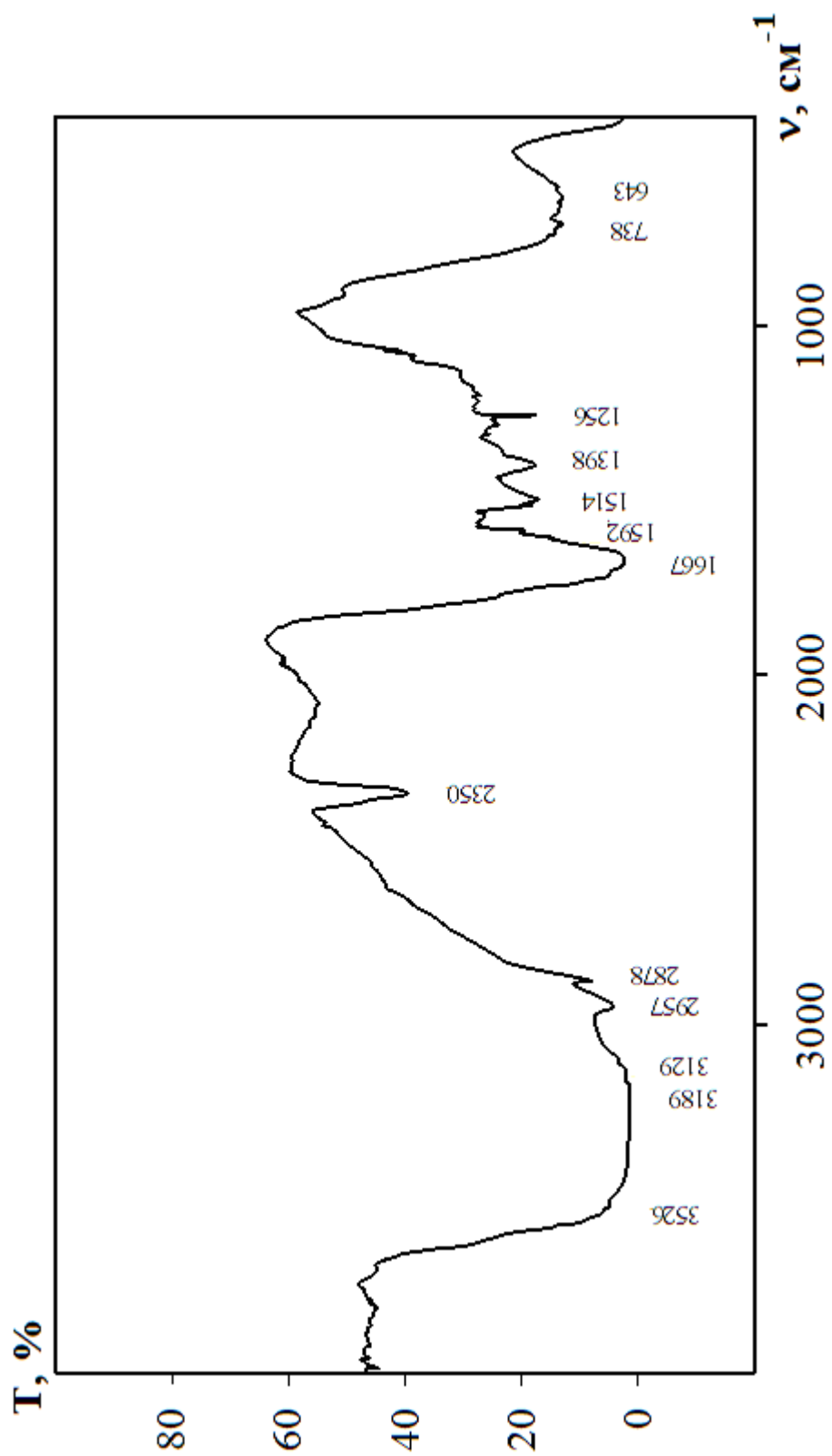
Приложение Б

ИК-спектр полигексаметиленгуанидина гидрохлорида



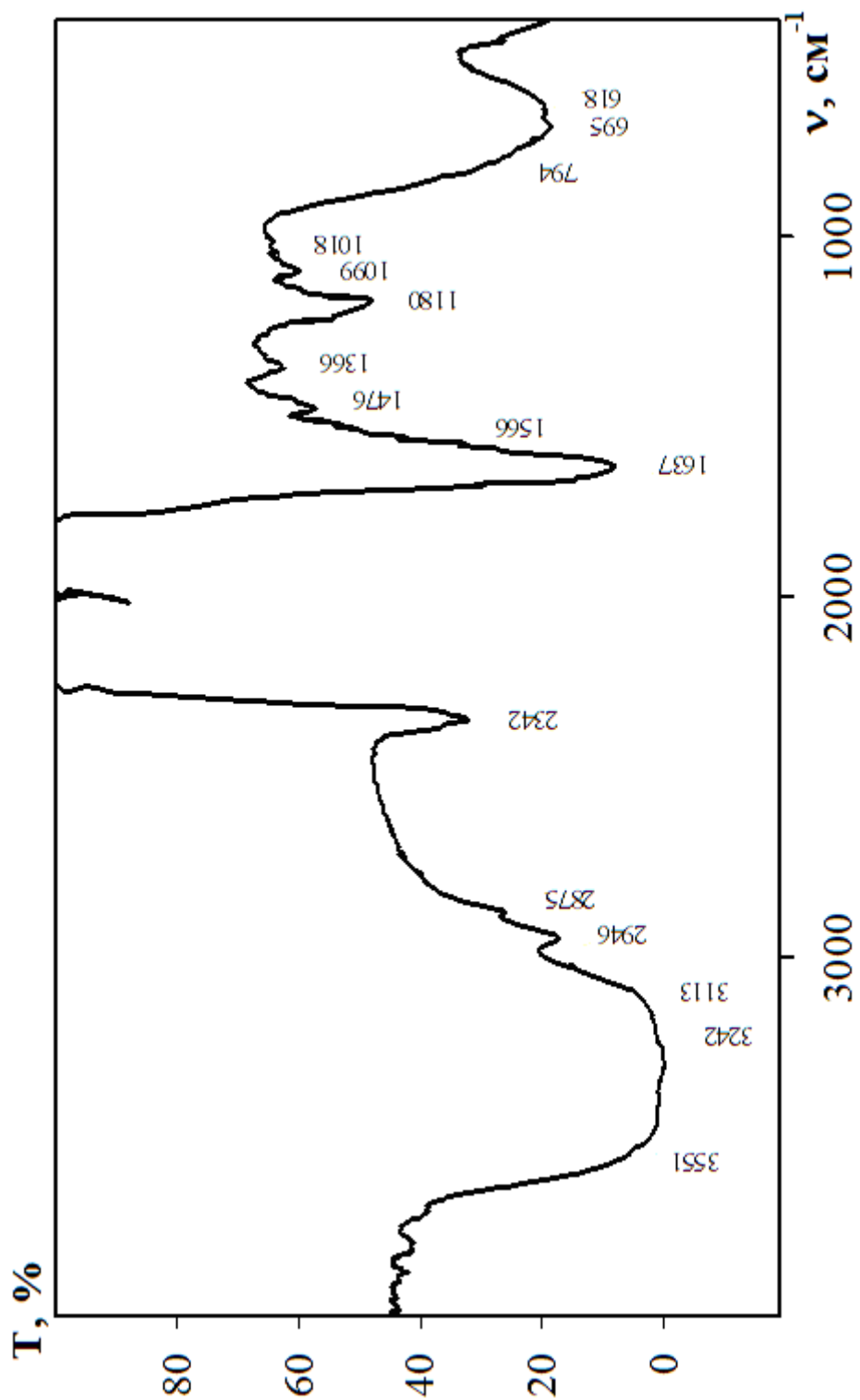
Приложение В

ИК-спектр полигексаметиленгуанидина, модифицированного карбоксильными группами



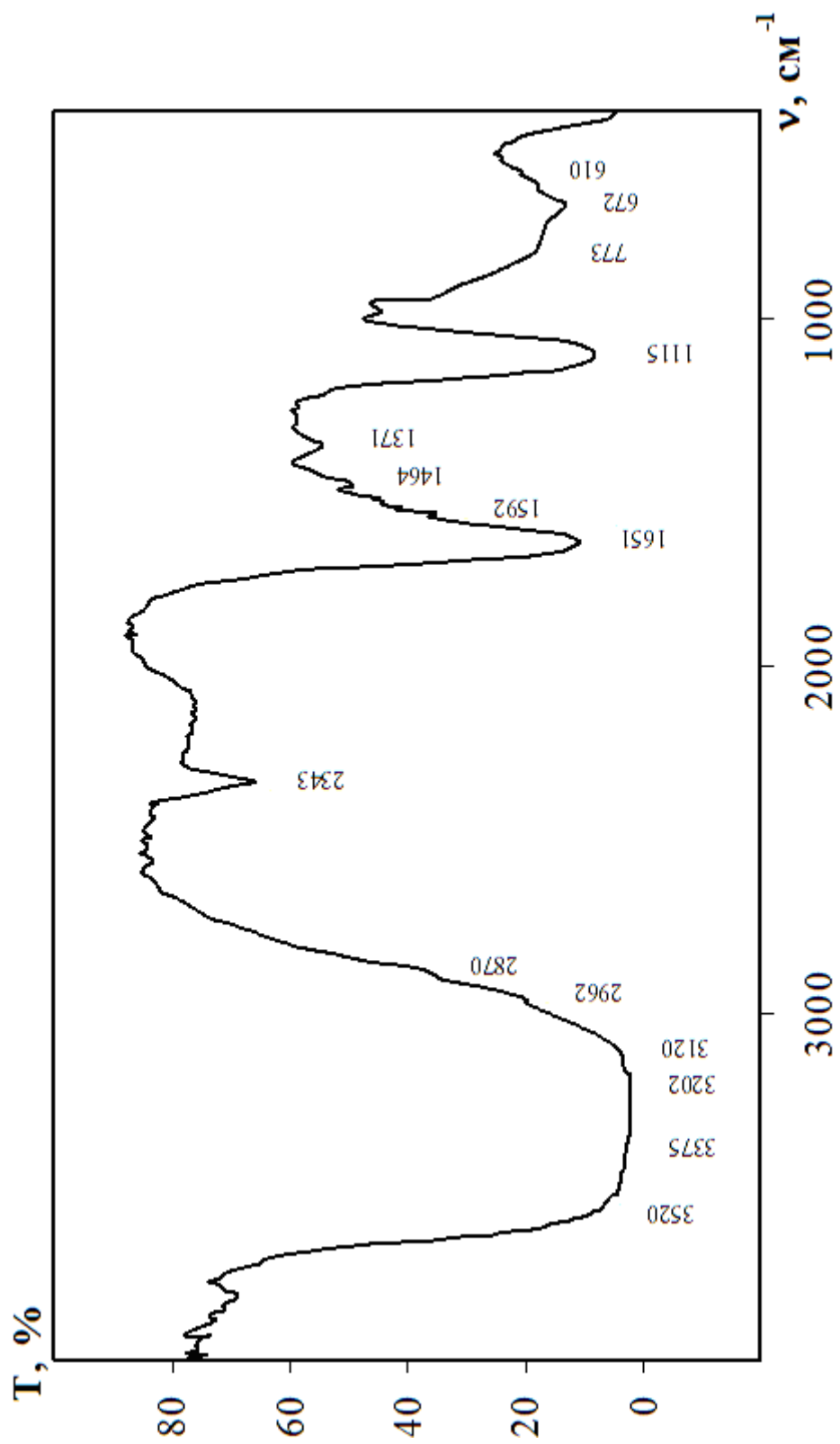
Приложение Г

ИК-спектр полигексаметиленгуанидина, модифицированного фосфовыми группами



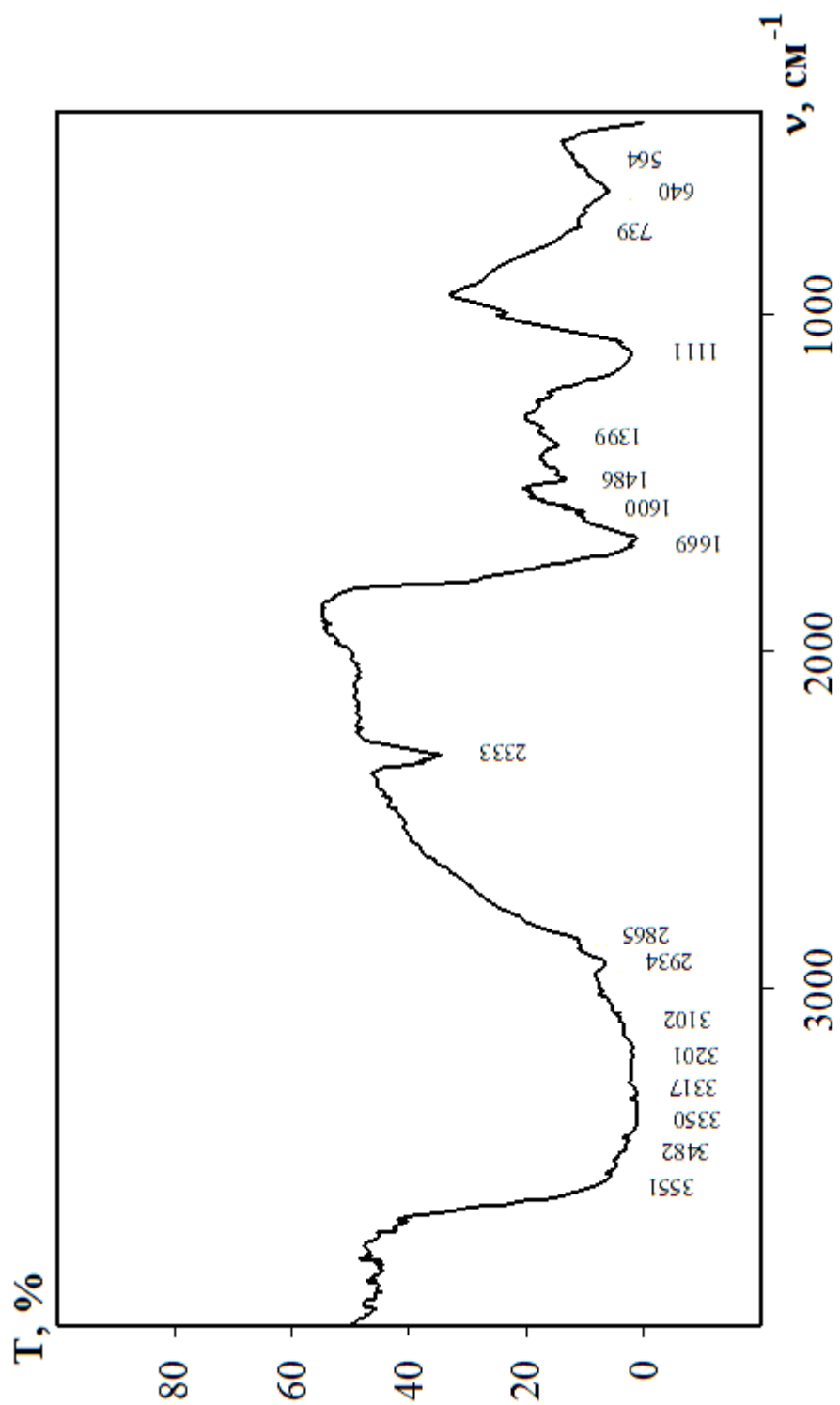
Приложение Д

ИК-спектр цинкового комплекса полигексаметиленгуанидина гидрохлорида



Приложение Е

ИК-спектр цинкового комплекса, модифицированного карбоксильными группами полигексаметиленгуанидина



Приложение Ж

ИК-спектр цинкового комплекса, модифицированного фосфовыми группами
полигексаметиленгуанидина

