

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Рубльової Єлизавети Дмитрівни

„ ПОХІДНІ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ – КОМПЛЕКСНІ ІНГІБІТОРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ І СУПУТНИХ ПРОЦЕСІВ НА НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ В НЕЙТРАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ”,

що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

1. Актуальність теми дисертації

Проблема зниження ефективності роботи теплообмінного обладнання за рахунок корозії, біообростання та солевідкладення може бути вирішена шляхом введення до водооборотних систем інгібіторів з поверхнево-активними і комплексоутворюючими властивостями. Одними із найбільш перспективних промислових інгібіторів корозії сталі і солевідкладення є синтетичні водорозчинні полімери, зокрема полігексаметиленгуанідин (ПГ), який поряд з біоцидними властивостями є інгібітором корозії сталі в кислих середовищах. Проте він практично не впливає на процес солевідкладення, а в кислих середовищах володіє недостатньою інгібуючою здатністю.

Ефективним рішенням впливу на його фізико-хімічні властивості є хімічна модифікація макромолекули полігексаметиленгуанідину шляхом щеплення додаткових функціональних груп, які матимуть здатність до взаємодії з поверхнею металу в нейтральних середовищах та одночасно утворювати розчинні форми комплексів з іонами кальцію і магнію.

Таким чином дисертаційна робота Рубльової Є.Д., мета якої полягала у встановленні закономірностей впливу модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів на процеси електрохімічної корозії, фазоутворення і біообростання, які перебігають на поверхні сталі в нейтральних середовищах, та створенні нового ефективного інгібітору комплексної дії є безсумнівно актуальною і важливою як в науковому, так і в практичному відношенні.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ «УДХТУ» Міністерства освіти і науки України в межах завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Наноструктурні поліелектролітні комплекси – нові ефективні деемульгатори, інгібітори солевідкладення і корозії металів та стабілізатори емульсійного біопалива» (№ держреєстрації 0113U000016; 2013-2014 рр.),

«Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0114U002802; 2014-2015 рр.).

3. Наукове і практичне значення отриманих результатів

Результати теоретичних і експериментальних досліджень та їхній аналіз, наведений в дисертації, складають надійну теоретичну основу для створення нового інгібітору корозії та солевідкладення з біоцидною дією на основі сполук класу поліелектролітів, а саме модифікованих похідних полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів.

Для досягнення результату здобувачем виконаний комплекс наукових досліджень, починаючи від аналізу науково-технічної літератури, експериментального дослідження полігексаметиленгуанідину, впливу модифікації його макромолекули карбоксильними та фосфоновими групами та їх металокомплексів на адсорбційні властивості на поверхні металу та карбонату кальцію, протикорозійну та біоцидну дію і до розробки рецептури інгібітору корозії, які доводять взаємозв'язок між результатами експериментальних та теоретичних досліджень. Це в цілому дозволило довести доцільність та ефективність використання розробленої інгібуючої композиції на основі цинкових комплексів модифікованих ПГ в якості високоефективного інгібітору корозії та солевідкладення з біоцидною дією в нейтральних середовищах.

Одержані автором позитивні результати лабораторних випробувань ефективності розробленого інгібітору корозії свідчать про суттєву практичну значущість виконаної роботи як для виробництва вітчизняних екологічно безпечних інгібіторів універсальної дії, так і для практичного використання у системах оборотних водопостачання.

Отримані наукові результати мають суттєве значення для подальших досліджень в області створення нових високоефективних інгібіторів на основі поліелектролітів шляхом цільової модифікації їх макромолекул та створення металокомплексів.

4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна

Основні наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є достатньо обґрунтованими. Достовірність наукових положень і результатів підтверджується використанням досягнень фундаментальних наук (фізичної хімії, теоретичної електрохімії, хімічного опору матеріалів), а також широкого кола методів досліджень, в тому числі корозійних (вольтамперометрії, гравіметрії), адсорбційних (визначення крайового кута змочування, поверхневого натягу, кулоностатичних вимірів), дослідження бактерицидних властивостей похідних полігексаметиленгуанідину та їх

комплексів (дисково-дифузійним методом), визначення заряду і електрокінетичного потенціалу поверхні (електрофорезом) та коефіцієнтів гідрофобності похідних полігексаметиленгуанідину (екстракцією), дослідження змін у фазовому складі осадів карбонату кальцію (рентгенофазовим аналізом), спектральних досліджень утворення металокомплексів модифікованих полігексаметиленгуанідинів (УФ-, ІЧ-спектроскопією), а також узгодженістю отриманих результатів із літературними даними.

Положення наукової новизни достатньо підтверджені великим обсягом різнопланових результатів експериментальних і теоретичних досліджень.

До нових наукових результатів, одержаних здобувачем особисто, слід віднести обґрунтування підвищення інгібуючих властивостей в нейтральному середовищі похідних полігексаметиленгуанідину за рахунок збільшення їх адсорбційної здатності на різних межах поділу фаз шляхом модифікації їх макромолекул карбоксильними та фосфоновими групами. Автором доведено, що щеплення до макромолекули ПГ карбоксильних та фосфонових груп приводить до збільшення біоцидних властивостей модифікованих ПГ та їх металокомплексів. Автором обґрунтовано, що для похідних модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів здатність до запобігання солевідкладення забезпечується зв'язуванням іонів кальцію і магнію в розчинні форми комплексу та їх адсорбцією на кристалах осаду, що приводить до блокування центрів кристалізації і змінення фазового складу осадів.

5. Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях

Основні результати досліджень Рубльової Є.Д. по розробці інгібіторів корозії та солевідкладення з біоцидною дією в нейтральних середовищах широко представлені у науковій літературі: опубліковано у 8 статтях, з них 2 статті в журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз даних; 4 статті у журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України (хімічні науки), подана 1 заявка на патент України.

Найважливіші положення дисертації обговорені на вітчизняних та міжнародних конференціях, тому можна стверджувати, що вони пройшли ґрунтовну апробацію. Аналіз опублікованих праць з матеріалів дисертаційної роботи дозволяє констатувати, що вони в достатній мірі відбивають основні положення дисертації.

Автореферат за змістом повністю співпадає до тексту, основних положень та висновків дисертації.

Дисертаційна робота Рубльової Є.Д. написана загалом грамотно, логічно та послідовно, розділи взаємопов'язані і цілком розкривають

поставлену мету. Таким чином, ця дисертація є цільною та завершеною працею, яка містить нові наукові результати.

Тема, зміст дисертації та автореферату відповідають паспорту спеціальності 02.00.05– електрохімія.

6. Структура та зміст дисертації

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаних джерел (196 найменувань) та додатків (8 стор.).

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог МОН України. Автореферат повністю відображує основний зміст дисертації і дозволяє скласти повне уявлення про роботу.

Основний зміст дисертації викладено за класичною схемою – від аналізу відомої інформації з огляду науково-технічної літератури через теоретичні дослідження, визначення мети та постановки задач роботи, експериментальні визначення широкого кола фізико-хімічних властивостей похідних полігексаметиленгуанідинів до та після їх модифікації, в тому числі адсорбційні, антикорозійні, біоцидні властивості, визначення здатності до зменшення солевідкладення в нейтральних розчинах – до практичного підтвердження ефективності нової універсальної композиції інгібітору корозії та солевідкладення з біоцидними властивостями і формулювання висновків.

У *вступі* обґрунтовано актуальність тематики досліджень, сформульовано мету досліджень, визначено шляхи її досягнення, визначено об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення роботи, вказаний особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

Перший розділ присвячено основним питанням сучасного стану теорії виконано критичний аналіз сучасних інгібіторів інгібування корозії і солевідкладення в нейтральних середовищах, а також розглянуто механізми їх дії. Акцентована увага, що більшість інгібіторів, на відміну від полігексаметиленгуанідинів, не володіють біоцидною дією. Визначені шляхи підвищення адсорбційних властивостей, ефективності інгібування корозійних процесів та солевідкладень полігексаметиленгуанідинами. Представлено обґрунтування вибору напрямку і постановку задач дослідження.

У *другому розділі* докладно представлена характеристика обраних об'єктів, а також методи досліджень та методики обробки отриманих даних.

У *третьому розділі* представлені результати вивчення будови похідних полігексаметиленгуанідину і дослідження їх адсорбції на різних межах поділу фаз: розчин/метал, розчин/повітря, розчин/кальцій карбонат.

Визначено, що адсорбція похідних ПГ та їх комплексів описується ізотермою Ленгмюра (за виключенням адсорбції ПГ на сталі при рН 10, яка описується рівнянням Фрумкіна). Показано, що величина адсорбції залежить

від наявності в модифікованих ПГ іоногенних груп, які впливають на гідрофільність молекул та енергію взаємодії адсорбату з металом за рахунок зміни конформації молекули та прояву додаткової електростатичної взаємодії з адсорбентами.

Автором показані відмінності механізму адсорбції ПГК та ПГФ на межі поділу розчин/кальцій карбонат внаслідок специфічної взаємодії з поверхнею кальцій карбонату. Показано, що при комплексоутворенні з іонами цинку адсорбція похідних ПГ зростає вдвічі, що пов'язано зі зміною гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул при утворенні комплексів та посиленням їх виштовхування розчинником на межу поділу фаз.

У *четвертому розділі* наведено результати дослідження впливу модифікованих полігексаметиленгуанідинів на швидкість електрохімічної корозії сталі в нейтральному середовищі.

Автором проаналізований ряд електрохімічних параметрів корозійного процесу сталі, а саме електродні потенціали, коефіцієнти Тафеля (b_a), густини струмів в анодній та катодній області та ін. Показано, що в нейтральному середовищі похідні полігексаметиленгуанідину приводять до гальмування корозійних процесів на сталі.

На основі порівняння даних корозійних досліджень з відповідними ізотермами адсорбції зроблено висновок про адсорбційну природу інгібуючого ефекту поліелектролітів. Залежність коефіцієнтів гальмування корозії від ступеня заповнення поверхні адсорбтом має гіперболічний характер. Показано, що рівень інгібуючого ефекту корозії сталі за рахунок блокування поверхні електрода пов'язаний з різною конформацією макромолекул та наявністю активаційної складової інгібування реакції перенесення заряду.

У *п'ятому розділі* наведено результати дослідження впливу похідних полігексаметиленгуанідину на процеси відкладення карбонатних солей.

Показано, що поліелектроліти утворюють комплекси з іонами кальцію, при цьому комплекси ПГ і ПГК з кальцієм є більш міцними, ніж з цинком, а в разі ПГФ більш міцними є цинкові комплекси.

Встановлено, що зі збільшенням концентрації поліелектролітів їх інгібіторна дія до солевідкладення посилювалася (максимальна для ПГФ). При цьому цинкові комплекси поліелектролітів в порівнянні з олігомерами знижували солевідкладення більш ефективно.

Подібний до ізотерм адсорбції характер залежностей солевідкладення від концентрації похідних ПГ дозволив автору зробити висновок про те, що ефекти інгібування значною мірою пов'язані з адсорбцією, тобто з блокуванням центрів зростання кристалів, що приводить до зміни швидкості утворення і структури осаду.

Автором докладно вивчений вплив поліелектролітів на морфологію поверхні, структуру і фазового складу карбонатних осадів. Так, встановлено, що зміни цих параметрів пов'язані зі специфічною адсорбцією

поліелектролітів на сформованих гранях кальцій карбонату, а рівень адсорбційної взаємодії та кінцевої поліморфної форми карбонатних осадів обумовлений природою поліелектроліту.

В шостому розділі досліджені біоцидні властивості поліелектролітів і їх цинкових комплексів.

Показано, що поліелектроліти та їх цинкові комплекси проявляли різний рівень біоцидних властивостей. Так, з переходом від ПГ до ПГК та ПГФ, а також для цинкових комплексів ПГ та ПГК бактерицидна дія збільшувалася, проте, як для цинкового комплексу з ПГФ зменшувалася до всіх мікроорганізмів, які було досліджено, за винятком *E. Coli* K-12.

У сьомому розділі представлені результати лабораторних досліджень нового комплексного інгібітору корозії і солевідкладення з біоцидними властивостями (КІКС-Б). Показано, що експериментальний зразок інгібітору володіє високою біоцидною дією по відношенню до широкого спектра мікроорганізмів, а при концентрації 30 г/м³ знижує швидкість корозії сталі СтЗпс в нейтральному середовищі в 9 разів і зменшує солевідкладення на 42%.

7. Зауваження

Але, не дивлячись на в цілому позитивну оцінку роботи, варто зробити деякі зауваження.

1. Механізм інгібування модифікованими ПГ електрохімічної корозії сталі в нейтральних середовищах, представлений у висновках роботи, дещо неповний і враховує та обґрунтовує лише вплив адсорбційного характеру ПГ та конформаційного фактору їх будови. При цьому практично відсутні висновки стосовно впливу модифікованих ПГ на електрохімічну поведінку сталі в анодній та катодній областях, а саме:

- в роботі не зроблені дослідження по визначенню контролюючої стадії електрохімічного процесу. Оскільки корозія в нейтральних середовищах контролюється саме кисневою деполяризацією, то дисертанту варто було зняти повноцінні катодні криві, в тому числі з визначенням дифузійного струму, та провести розрахунок поляризації для катодної кривої в кінетичній області.
- під час опису результатів електрохімічних досліджень (розділ 4) автор дисертації допускає не зовсім коректні висловлювання про механізм дії вивченого інгібітору (анодного або катодного типу) на основі факту зсуву стаціонарного потенціалу в анодну чи катодну області (стор.84). На жаль для визначення типу антикорозійної дії інгібітору необхідно мати не абсолютні значення потенціалу, а розрахункові значення поляризації ($\Delta E = E_{\text{екс}} - E_{\text{стац}}$) в катодній та анодній областях.
- інколи автор декларує про збільшення поляризації електроду, проте значень поляризації не наводиться.

– приведені в роботі значення констант Тафеля b_a (табл. 4.1) мало інформативні, а їх зміна лише вказує на зміну механізму анодного розчинення.

Таким чином, урахування вказаних зауважень дозволили б автору більш глибоко та ґрунтовно представити в роботі висновок щодо механізму інгібування корозії сталі в нейтральних середовищах модифікованими ПГ.

2. В роботі автор посилається на встановлений синергетичний ефект в системах з Zn^{2+} ПГК та Zn^{2+} ПГФ, проте цей ефект лише задекларований та розрахунками не підтверджений.
3. Із результатів четвертого розділу не зрозуміло, які з них отримані масометричним методом дослідження ефективності інгібіторів корозії.
4. У висновках до роботи відсутнє узагальнення результатів та формулювання задачі, на вирішення якої були спрямовані дослідження даної дисертації.
5. По тексті роботи є деякі неточності та описки. Так, всі посилання на додатки некоректні, оскільки зсунуті на одну позицію (посилання на додаток А, а потрібно Б і т.д.); у підписі до рис. 3.1 присутній варіант «е», а на рисунку є лише «ж»; на рис. 3.18 вказана помилкова розмірність концентрації. Не зрозумілим є те, що частина досліджень адсорбції виконана при температурі 293 К, а частина – при 290 К, (наприклад табл. 3.14, та 3.15, рис. 4.1, табл. 4.1).

8. Висновки

Дисертаційна робота Рубльової Є.Д. „Похідні полігексаметиленгуанідину – комплексні інгібітори електрохімічних і супутніх процесів на низьковуглецевій сталі в нейтральному середовищі ” є завершеною працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати досліджень закономірностей впливу на процеси електрохімічної корозії, фазоутворення та біообростання модифікованих полігексаметиленгуанідинів та їх комплексів, що в сукупності є суттєвим для розвитку хімічної галузі науки в напрямку розробки ефективних інгібіторів корозії та солевідкладення з біоцидними властивостями в нейтральних середовищах.

Зроблені зауваження мають рекомендаційний характер і не впливають на високий науковий та практичний рівень роботи.

З урахуванням вище викладеного, вважаю, що дисертаційна робота Рубльової Єлизавети Дмитрівни на тему "Похідні полігексаметиленгуанідину – комплексні інгібітори електрохімічних і супутніх процесів на низьковуглецевій сталі в нейтральному середовищі " відповідає вимогам пп. 9, 11 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання

старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут»



О.Е.Чигиринець

Підпис підтверджую

Вчений секретар НТУУ «КПІ»




А.А.Мельниченко

*Відгук надійшов до спеціалізованої вченої ради 29 січня 2016 року.
Вчений секретар спец. вченої ради*

