

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

АМІРУЛЛОЄВА НАТАЛЯ ВАЛЕРІЇВНА

УДК 541.138

**ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ І ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ
КАТІОНОАКТИВНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ І ЇХ АСОЦІАТИВ З
АЛКІЛСУЛЬФОНАТАМИ НАТРІЮ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Науково-дослідному інституті гальванохімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Дніпропетровськ

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Образцов Володимир Борисович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Калугін Володимир Дмитрович,
Національний університет цивільного захисту України,
професор кафедри спеціальної хімії і
хімічної технології

доктор хімічних наук, професор
Сніжко Любов Олександрівна,
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
завідувач кафедри хімічної технології палива

Захист відбудеться «28» жовтня 2011 року о 10.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою:
49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

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

Автореферат розісланий «16» вересня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

І. Д. Пініелле

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Катіоноактивні поліелектроліти широко використовуються в якості ефективних добавок у гальванотехніці та інгібіторів корозії металів, коагулянтів і флокулянтів у технологіях гідрометалургії і водопідготовки, промоторів адгезії металокорду і гуми в шинній промисловості, стабілізаторів емульсій. В основі їх дії лежить висока адсорбційна здатність на різних межах розділу фаз. Разом з тим, у наукових працях відсутні систематичні експериментальні дані, що дозволяють встановити механізми адсорбції та інгібуючої дії катіоноактивних поліелектролітів на металевих електродах. Крім того, можливість варіювання властивостями і будовою позитивно заряджених олігомерів обмежується складністю синтезу і високою вартістю продуктів. Рішенням цієї проблеми може бути кероване конструювання безпосередньо в розчині асоціатів водорозчинних полімерів з іоногенними поверхнево-активними речовинами (ПАР), так званих поліелектролітних комплексів (ПЕК). Утворення ПЕК може призвести до зростання адсорбційної здатності макромолекул на різних межах розділу фаз і, відповідно, до посилення їх впливу на електродні процеси. Змінюючи природу поліелектроліту і низькомолекулярних ПАР, їх співвідношення і довжину вуглеводневого ланцюга, можна отримати ПЕК з різною структурною організацією, стабільністю і необхідними макроскопічними характеристиками для селективного впливу на окремі стадії електродних реакцій, що протікають в електрохімічних системах при електроосажденні і корозійному руйнуванні металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України «Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітних комплексів» (№ держреєстрації 0106U000250; 2006-2008рр.) «Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфоновими електролітами, які містять добавки ПАР» (№ держреєстрації 0109U1001259; 2009-2011рр.).

Мета і завдання дослідження

Мета роботи – на підставі систематичних експериментальних досліджень встановити закономірності електродних процесів в умовах адсорбції катіоноактивних поліелектролітів, натрій алкілсульфонатів та їх асоціатів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

– встановити механізм адсорбції катіоноактивних поліелектролітів, натрій алкілсульфонатів та ПЕК на різних межах розділу фаз;

– визначити склад і константи утворення поліелектролітних комплексів;

– встановити механізм інгібуючої дії катіоноактивних олігомерів, натрій алкілсульфонатів та ПЕК при розряді іонів цинку, кадмію та іонізації заліза;

– розробити рекомендації зі створення на основі ПЕК нових вискоефективних інгібіторів кислотної корозії сталі.

Об'єкт дослідження – електродні процеси в умовах адсорбції катіоноактивних олігомерів та їх асоціатів з натрій алкілсульфонатами.

Предмет дослідження – адсорбція та інгібуюча дія катіоноактивних поліелектролітів і їх асоціатів з натрій алкілсульфонатами на амальгамних, полікристалічних цинковому і залізному електродах.

Методи дослідження – постійнострумова вольтамперометрія, кулоноста-тичний метод, імпедансометрія, метод Кучери, метод Вільгельмі (дослідження адсорбції органічних речовин і кінетики електрохімічних процесів); фотокалориметрія (аналіз складу електролітів); оптична емісійна спектроскопія (аналіз якісного і кількісного складу металевих електродів), метод рівноважного діалізу, кондуктометрія (визначення складу і констант утворення органічних асоціатів); капілярна віскозиметрія (вимірювання відносної в'язкості водних розчинів).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

– встановлено механізм адсорбції катіоноактивних поліелектролітів і натрій алкілсульфонатів, який пов'язано зі взаємодією гідрофобних частин молекул з розчинником і взаємодією функціональних груп з поверхнею полікристалічних електродів;

– доведено, що в системах, які містять катіоноактивні олігомери і натрій алкілсульфонати, формуються нестехіометричні асоціати з високими значеннями констант утворення, які збільшуються при зростанні довжини вуглеводневого ланцюга низькомолекулярного інгредієнта ПЕК;

– встановлено значне збільшення констант адсорбційної рівноваги ПЕК порівняно з базовими олігомерами в результаті збільшення гідрофобності макрочастинок при агрегації і посиленям їх виштовхування розчинником на межу розділу фаз;

– показано, що в умовах постійного заповнення поверхні катіоноактивні поліелектроліти і ПЕК проявляють високу інгібуючу дію при перенесенні заряду на амальгамних електродах, яка декілька зменшується на полікристалічних електродах через зниження електростатичної взаємодії між органічним адсорбатом та іонами, що розряджаються.

– запропоновано новий спосіб посилення адсорбційної здатності і інгібуючої дії катіоноактивних поліелектролітів, який полягає у формуванні

безпосередньо в розчині поліелектролітних комплексів олігомерів з алкілсульфонат-аніонами.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано новий підхід до створення ефективних композицій для гальванотехніки, інгібування корозії, очищення вод і посилення адгезійних властивостей наповнювачів гуми, який засновано на спрямованому формуванні безпосередньо в розчині асоціатів катіоноактивних поліелектролітів і натрій алкілсульфонатів. Здійснено комплекс робіт з дослідження технологічних властивостей високоефективних інгібіторів кислотної корозії сталей на основі ПЕК. Вибрано оптимальний склад інгібітора корозії на основі ПЕК, який перевершує наявні аналоги за технологічними та екологічними показниками.

Особистий внесок здобувача. Аналіз наукових даних, отримання експериментальних результатів та їх обробку виконано безпосередньо автором. Постановка завдань досліджень, обговорення і узагальнення результатів роботи, формулювання висновків, підготовку публікацій до друку здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Образцовим В.Б. за активною участю здобувача.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи були оприлюднені на 11 конференціях, а саме V Українському електрохімічному з'їзді (Чернівці, 2008); V, VI Міжнародних конференціях «Корозія» (Львів, 2008, 2010); Міжнародній конференції «Прикладна фізична хімія і нанохімія» (Судак, 2009); IV Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2009); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії та електрохімії розчинів» (Харків, 2009); VIII Всеукраїнській конференції молодих учених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, 2010); IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів та аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2009); Науково-технічній конференції МЕФ-2010 (Харків, 2010); XIII конференції молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України (Одеса, 2010); V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 19 працях: 9 статтях, з них 8 у фахових наукових журналах та 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з переліка умовних позначень, вступу, літературного огляду, п'яти експериментальних розділів досліджень, висновків, списку використаних джерел. Дисертаційна робота викладена на 146 сторінках друкованого тексту, включаючи 64 рисунка, 40 таблиць і список використаних джерел з 179 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведено основні положення, які виносяться на захист.

У першому розділі зроблено огляд наукових праць за темою дисертації, розглянуто специфіку адсорбції поліелектролітів. Показано, що асоціація поліелектролітів з іншими органічними речовинами призводить до істотних змін практично всіх фізико-хімічних властивостей макромолекул. Викладено різні аспекти сучасного стану теорії дії поверхнево-активних органічних речовин на кінетику і механізм електродних реакцій. У завершальній частині огляду сформульовано невирішені вузлові проблеми.

У другому розділі описано методи експериментальних досліджень, реактиви і вимірювальна апаратура. В якості органічного адсорбату використовувалися водорозчинні катіоноактивні поліелектроліти (полідиметилдіаліламонійхлорид (ПДП); полімер на основі четвертинних амонієвих солей морфоліну (ПЧАСМ); полігексаметиленгуанідингідрохлорид (ПГ) і його модифікації, отримані шляхом взаємодії з монохлороцтовою кислотою (ПГ-К) і фталевим ангідридом (ПГ-Б)), аніоноактивні натрій алкілсульфонати (натрій бутилсульфонат (БС) і натрій гептилсульфонат (ГС)) і їх асоціати (ПЕК₁, ПЕК₂, ПЕК₃, ПЕК₄, ПЕК₅ – асоціати ПЧАСМ, ПДП, ПГ, ПГ-К, ПГ-Б з ГС і ПЕК₆, ПЕК₇, ПЕК₈, ПЕК₉, ПЕК₁₀ – з БС).

У якості твердих електродів використовувався запресований у тефлон дріт з цинку і заліза Армко, поверхня яких оновлювалася зрізанням безпосередньо в розчині. Установку для оновлення полікристалічних електродів зрізанням виготовлено в ІХТТІМС СВ РАН (м. Новосибірськ). Амальгами досліджених металів готувалися шляхом електролізу з відповідних насичених розчинів у середовищі інертного газу. Для приготування амальгами використовувалася ртуть марки Р-0 ТУ 48-14-24-78. У якості електрода порівняння використовувався насичений хлоросрібний електрод.

Для отримання кінетичних і адсорбційних параметрів кулоностатичним методом використано спеціально розроблену компактну установку на базі комбінованого приладу АСК-4106 (фірми «Актаком», м. Москва, Росія). Постійнострумові вольтамперограми і вимірювання реактивної складової імпедансу, а також періоду капання ртуті (ємнісні та електрокапілярні виміри) було отримано з використанням полярографа ПУ-1, його фазочуттєвого детектора і інтерфейсного блоку Графіт-2 (НТФ «Вольта», м. Санкт-Петербург, Росія) в комплекті з персональним комп'ютером. Для дослідження адсорбції на межі розчин/повітря використано метод Вільгельмі, який реалізовано за допомогою цифрових аналітичних вагів Vibra НТ (компанія Shinko denshi, Японія) і платинової пластини з параметрами: 59,7×0,3×7,4 мм. Шорсткість

поверхні зразків із сталей виміряно профілеметром «Hommel Tester T-500». Механічні властивості сталей визначено на машині НГ-1-2 за кількістю перегинів зразків до появи тріщин (ГОСТ 14.019-80). Якісний і кількісний склад металевих електродів визначено оптичним емісійним спектрометром марки «Spectrolab L / N 7218/95» (фірма «Spectro», Німеччина).

У дослідженнях застосовано реактиви марок о.с.ч. і х.ч., які додатково очищувалися дворазовою перекристалізацією з відповідного розчинника, фракційною перегонкою під вакуумом і в середовищі інертного газу. Неорганічні солі після перекристалізації прожарювали при відповідних температурах. Усі розчини приготовлено з використанням тридистильованої води.

У **третьому розділі** досліджено закономірності адсорбції катіоноактивних поліелектролітів і аніоноактивних натрій алкілсульфонатів на межі розділу фаз розчин/повітря, ртутному, цинковому і залізному електродах. Попередньо для оцінки динаміки адсорбції катіоноактивних олігомерів було отримано залежності ступеня заповнення (θ) ртутного електрода від часу адсорбції при потенціалі максимальної адсорбції ($-0,6$ В). Аналіз отриманих даних свідчить про те, що в усіх випадках для великих концентрацій адсорбційна рівновага встановлювалася до четвертої секунди від початку формування ртутної краплі. На основі електрокапілярних вимірювань доведено, що всі поліелектроліти виявляють властивості катіонних поверхнево-активних речовин: знижують поверхневий натяг ртуті в області негативно зарядженого електрода і зміщують максимум в сторону більш позитивних потенціалів.

З використанням імпедансного і кулоностатичного методів отримано залежності ємності подвійного електричного шару від концентрації органічних речовин, обробка та аналіз яких засвідчили, що адсорбція катіоноактивних поліелектролітів на різних межах розділу фаз описується ізотермою Ленгмюра (рис. 1).

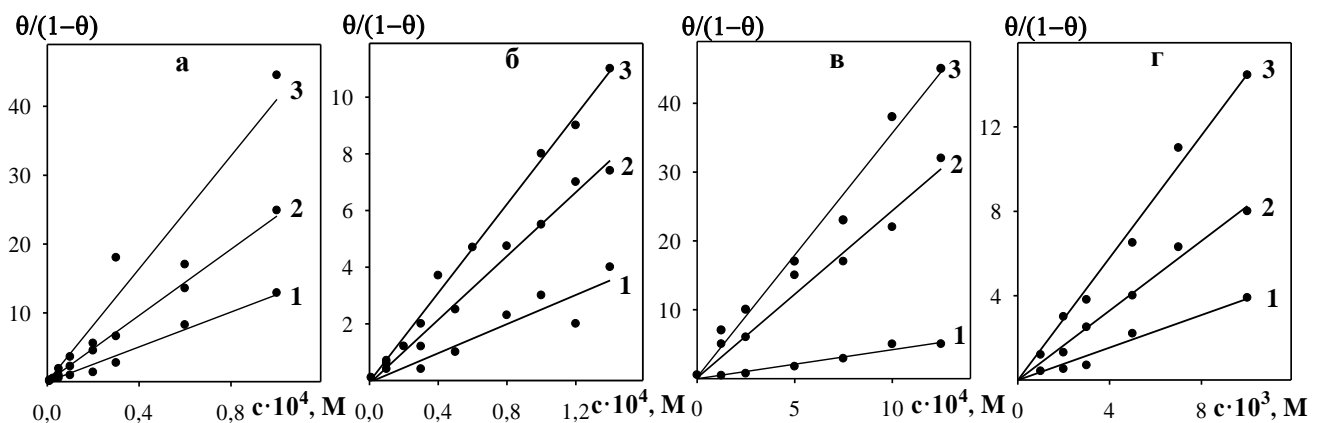


Рис.1. Ізотерми адсорбції ПДП (1), ПЕК₁ (3) и ПЕК₆ (2) на ртутному (а), цинковому (б), залізному (в) електродах і на межі розчин/повітря (г) (0,5 М Na₂SO₄, T= 298К)

Подані в табл. 1 дані свідчать про високі значення констант адсорбційної рівноваги для всіх досліджених олігомерів. Адсорбційна здатність поліелектролітів на різних електродах збільшувалася в ряду ПДП, ПЧАСМ, ПГ, ПГ-К, ПГ-Б. Це може бути пов'язано як з природою функціональних груп олігомерів, які по різному взаємодіють з поверхнею електродів, так і з вуглеводневими фрагментами макромолекул, що сприяють їх виштовхуванню розчинником на межу розділу фаз.

Таблиця 1

Значення констант адсорбційної рівноваги ($B \cdot 10^{-5}$, л/моль) при адсорбції поліелектролітів на різних межах розділу фаз (0,5 М Na₂SO₄, T = 298 К)

Електрод	ПЧАСМ	ПДП	ПГ	ПГ-К	ПГ-Б
Hg	1,7	1,3	5,7	6,3	8,2
Zn	0,4	0,3	3,7	7,0	8,4
Fe	0,4	0,2	3,3	7,2	11,3
P/П	2,1	1,0	6,5	5,5	5,9

Для оцінювання природи адсорбційних сил доцільно скористатися підходом, в рамках якого формула для вільної енергії адсорбції олігомерів на електроді ($\Delta \bar{G}^0$) має вигляд:

$$\Delta \bar{G}^0 = \Delta \bar{G}_{A/Me}^0 + \Delta \bar{G}_{A/P}^0 - \Delta \bar{G}_{P/Me}^0 \approx \Delta \bar{G}_{A/Me}^0 + \Delta \bar{G}_{A/B}^0 - \Delta \bar{G}_{P/Me}^0, \quad (1)$$

де $\Delta \bar{G}_{A/P}^0$ – енергія взаємодії органічного адсорбату з розчинником, яка приблизно відповідає $\Delta \bar{G}_{A/B}^0$ – вільній енергії адсорбції ПАР на межі розчин/повітря; $\Delta \bar{G}_{A/Me}^0$; $\Delta \bar{G}_{P/Me}^0$ – енергії взаємодії адсорбату і розчинника з металом, відповідно.

Для розрахунку складових вільної енергії Гіббса за рівнянням (1) необхідні відомості про адсорбцію олігомерів на межі розчин/повітря ($\Delta \bar{G}_{A/P}^0$), які були отримані на підставі залежності поверхневого натягу від концентрації поліелектролітів. Виявилось, що адсорбція макрочастинок на цій межі розділу фаз адекватно описується ізотермою Ленгмюра (рис. 1), а подані в табл. 1 дані свідчать про збільшення констант адсорбційної рівноваги олігомерів у ряду ПДП, ПЧАСМ, ПГ-К, ПГ-Б, ПГ. З використанням цих даних і з урахуванням значень $\Delta \bar{G}_{P/Me}^0$, рівних на ртутному, цинковому і залізному електродах відповідно $-2,5$, $-7,9$ і $-57,8$ кДж/моль (за даними Афанас'єва Б.М. і співр.), розраховано значення $\Delta \bar{G}_{A/Me}^0$ (табл. 2), які суттєво зростали при переході від ртутного до полікристалічних електродів. Очевидно, олігомери адсорбуються на ртутному електроді в основному за рахунок виштовхування розчинником гідрофобних частин макромолекул поліелектролітів на межу розділу фаз. У той же час, при адсорбції цих поліелектролітів на твердих електродах істотно зростає значення взаємодії макромолекул з поверхнею металів, особливо у випадку електрода із заліза Армко (табл. 2).

Значення енергії взаємодії поліелектролітів з електродами
 $-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ (кДж/моль) (0,5 М Na₂SO₄, T = 298 К)

Електрод	ПЧАСМ	ПДП	ПГ	ПГ-К	ПГ-Б	ПЕК ₁	ПЕК ₂	ПЕК ₃	ПЕК ₄	ПЕК ₅
Hg	2,0	3,1	2,2	2,8	3,3	1,3	1,2	1,8	2,4	2,9
Zn	3,5	4,4	6,5	8,5	8,8	3,4	2,7	6,3	8,0	8,7
Fe	53,7	53,5	56,1	58,5	59,4	51,6	53,4	56,0	58,3	59,2

Ця взаємодія має більше значення при наявності в будові макромолекули гуанідинових груп і збільшується при модифікації ПГ карбоксильними та ароматичними групами.

При дослідженні адсорбції натрій алкілсульфонатів за результатами електрокапілярних вимірювань встановлено, що вони демонструють властивості аніонних ПАР: знижують поверхневий натяг ртуті в області позитивно зарядженого електрода і зміщують максимум у бік більш негативних потенціалів. На основі імпедансних вимірювань отримано залежності ємності подвійного електричного шару від концентрації натрій алкілсульфонатів і розраховано ступені заповнення ртутного і цинкового електродів. Адсорбція натрій алкілсульфонатів на цих межах розділу фаз описувалась ізотермою Фрумкіна. Аналіз поданих у таблиці 3 даних свідчить про слабку адсорбцію натрій бутилсульфонату на ртутному і цинковому електродах.

Таблиця 3

Параметри адсорбції натрій алкілсульфонатів на різних межах розділу фаз
 (0,5 М Na₂SO₄, T = 298 К)

Електрод	C ₄ H ₉ SO ₃ Na				C ₇ H ₁₅ SO ₃ Na			
	C _d мкФ/см ²	-a	B л/моль	$-\Delta\bar{G}^0$, кДж/моль	C _d мкФ/см ²	-a	B л/моль	$-\Delta\bar{G}^0$, кДж/моль
Hg	6,0	0,94	2,8	12,5	7,7	0,45	95,3	21,2
Zn	6,8	0,96	1,0	9,9	8,9	0,48	33,4	18,6
p/p	–	–	4,4	13,6	–	–	173,0	22,7

Зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга органічного аніона константа адсорбційної рівноваги збільшується відповідно до правила Траубе ($k_T \approx 3,2$). Негативна величина атракційної сталої свідчить про домінування відштовхування між частинками алкілсульфонатів у поверхневому шарі, яке зменшується в міру зростання довжини вуглеводневого ланцюга. При адсорбції органічних аніонів на цинку спостерігається різке зменшення констант адсорбційної рівноваги порівняно з ртутним електродом, пов'язане з підвищеною гідрофільністю полікристалічного електрода (табл. 3). З цієї ж причини зростало значення граничної адсорбційної ємності цинкового електрода.

У четвертому розділі досліджено склад і фізико-хімічні властивості асоціатів на основі катіоноактивних поліелектролітів і натрій алкілсульфонатів. Методом рівноважного діалізу отримано залежності зворотних значень числа молей зв'язаних алкілсульфонат-аніонів (ρ) від їх рівноважного вмісту в розчині (c_p) (рис. 2) та розраховано константи утворення ПЕК (K) і число молей зв'язуючих центрів на моль ланок поліелектроліту (L).

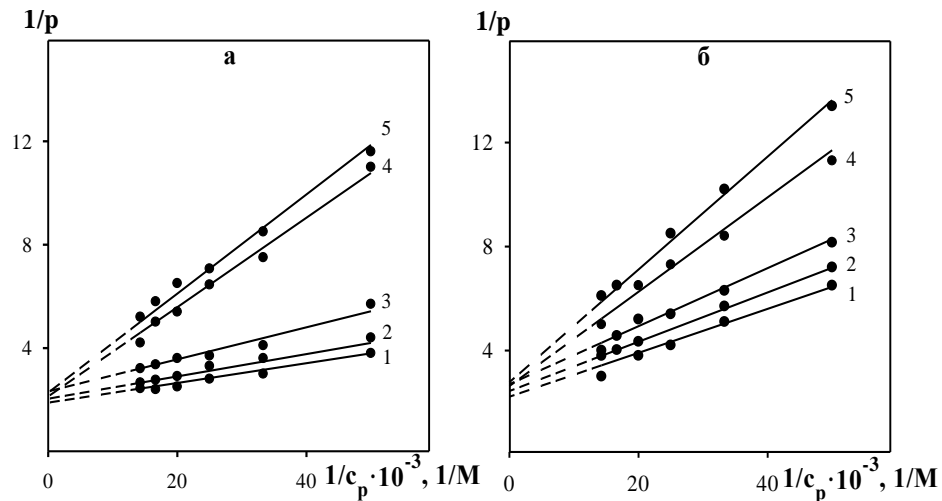


Рис.2. Залежність зворотних значень концентрації зв'язаних бутилсульфонат– (а) і гептилсульфонат–аніонів (б) від їх рівноважного вмісту в розчині при асоціації з 1 – ПГ, 2 – ПГ-К, 3 – ПГ-Б, 4 – ПДП, 5 – ПЧАСМ

Виявилось, що при асоціації катіоноактивних олігомерів з аніоноактивним натрій бутилсульфонатом в об'ємі розчину формувалися нестехіометричні поліелектролітні комплекси, в яких кожна друга або третя функціональна група олігомера пов'язувала алкілсульфонат-аніон (табл. 4). Значення константи утворення на кілька порядків більше, ніж аналогічні значення при утворенні комплексів з органічними речовинами молекулярного типу. В міру зростання довжини вуглеводневого ланцюга органічного аніона відбувається збільшення константи утворення і зменшення ступеня стехіометричності ПЕК. Із залежностей еквівалентної електропровідності розчину від концентрації ПЕК визначено значення граничної еквівалентної електропровідності і розраховано величини коефіцієнтів дифузії, які мали приблизно в 2,5 рази менші значення порівняно з базовими олігомерами (табл. 4).

На основі імпедансних даних отримано залежності ступенів заповнення ртутного електрода від часу при адсорбції ПЕК, на підставі яких з використанням дифузійного співвідношення Корити розраховано величини граничної адсорбції різних асоціатів. Виявилось, що цей параметр для ПЕК значно нижче, ніж відповідні значення для базових поліелектролітів через збільшення розмірів мікрочастинок (табл. 4).

Склад і фізико-хімічні властивості асоціатів на основі катіоноактивних поліелектролітів і натрій гептилсульфонату

Параметр	ПЕК ₁	ПЕК ₂	ПЕК ₃	ПЕК ₄	ПЕК ₅
L	0,38	0,36	0,45	0,41	0,37
K, (м ³ /моль) ^{Δv}	14,49	12,76	5,62	4,98	4,12
Γ _∞ ·10 ⁸ , моль/м ²	0,97	1,02	0,16	0,13	0,11
D·10 ¹³ , м ² /с	8,80	9,81	0,63	0,48	0,40

Таким чином, сукупність отриманих даних дає підстави стверджувати про наявність асоціації в досліджених системах, що призводить до зміни фізико-хімічних властивостей розчинів: величин граничної адсорбції, швидкості масоперенесення і відносної в'язкості. Ці ефекти пов'язані як зі зміною конформації макромолекул в об'ємі розчину при асоціації, так і їх розмірів. У зв'язку з цим у разі ПЕК слід очікувати відмінних від вихідних компонентів адсорбційних властивостей на різних межах розділу фаз.

Аналіз адсорбційних даних, отриманих на різних межах розділу фаз, дозволяє зробити однозначний висновок про істотне збільшення константи адсорбційної рівноваги ПЕК (табл. 5) порівняно з вихідними олігомерами (табл. 1).

Таблиця 5

Значення констант адсорбційної рівноваги ($B \cdot 10^{-5}$, л/моль) при адсорбції ПЕК на різних межах розділу фаз (0,5 М Na₂SO₄, T = 298 К)

Електрод	ПЕК ₁	ПЕК ₂	ПЕК ₃	ПЕК ₄	ПЕК ₅
Hg	3,3	2,9	12,3	13,1	17,1
Zn	0,9	0,6	8,6	14,3	20,8
Fe	1,0	0,4	8,0	16,4	26,3
P/П	5,3	4,9	16,2	13,5	14,8

Константа адсорбційної рівноваги ПЕК на основі натрій гептилсульфонату збільшується приблизно у 2,5 рази порівняно з базовими олігомерами. Розрахунок енергії взаємодії ПЕК з поверхнею різних металів з використанням рівняння (1) засвідчив, що при асоціації ця взаємодія слабо зменшується порівняно з вихідними поліелектролітами (табл. 2). Таким чином, основний внесок у збільшення адсорбції ПЕК порівняно з вихідними олігомерами вносить зростання взаємодії асоціатів з розчинником за рахунок зміни гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул.

У **п'ятому розділі** розглянуто інгібування перенесення заряду поліелектролітами і їх асоціатами з алкілсульфонат-аніонами. Отримано

комплекс кінетичних даних для реакцій розряду іонів Zn(II) та Cd(II) на амальгамних і полікристалічних електродах, а також при іонізації Fe в присутності катіоноактивних олігомерів, натрій алкілсульфонатів та їх асоціатів. Ці дані засвідчують, що катіоноактивні олігомери значно зменшують швидкість перенесення заряду і, таким чином, виявляють високу інгібуючу дію на різних електродах (рис. 3, 4).

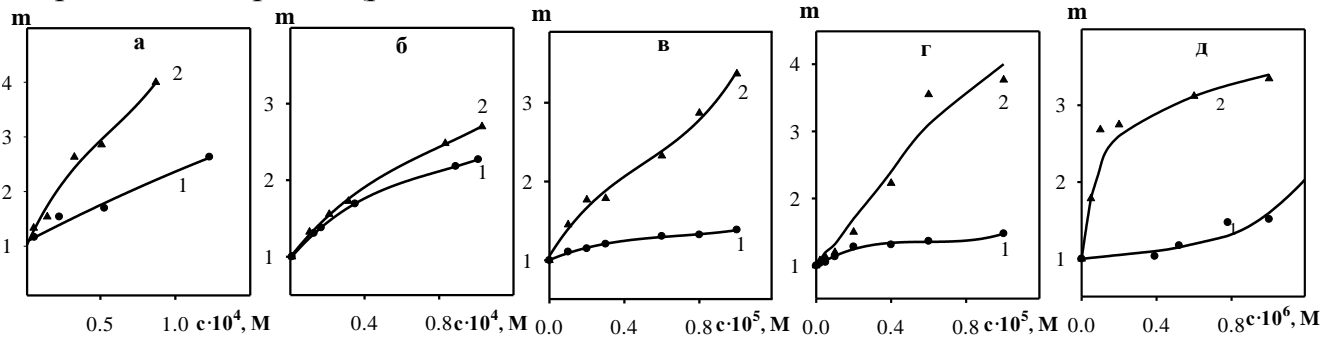


Рис. 3. Залежність коефіцієнта гальмування розчинення цинку від концентрації поліелектролітів (1) і ПЕК (2): а – ПЧАСМ і ПЕК₁; б – ПДП і ПЕК₂; в – ПГ і ПЕК₃; г – ПГ-К і ПЕК₄; д – ПГ-Б і ПЕК₅

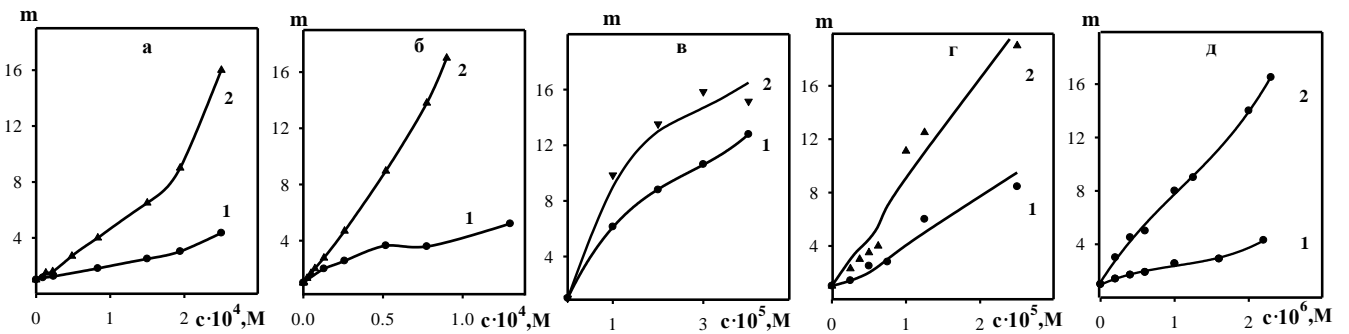


Рис. 4. Залежність коефіцієнта гальмування іонізації заліза від концентрації поліелектролітів (1) і ПЕК (2): а – ПЧАСМ і ПЕК₁; б – ПДП і ПЕК₂; в – ПГ і ПЕК₃; г – ПГ-К і ПЕК₄; д – ПГ-Б і ПЕК₅

Виявлено, що за однакових концентрацій поліелектролітні комплекси мають значно більший коефіцієнт гальмування (m), ніж базові олігомери. Цей ефект пов'язаний з підвищеною адсорбційною здатністю ПЕК.

Для оцінювання механізму інгібуючої дії олігомерів та їх асоціатів кінетичні дані доцільно порівняти в умовах постійного заповнення поверхні електрода (рис. 5 (а, б)). В цих умовах максимальну інгібуючу дію мають катіоноактивні олігомери. Адсорбція ПЕК призводить до зниження ефекта гальмування за рахунок зменшення позитивного заряду макрочастинок при асоціації. Наведені дані свідчать, що натрій алкілсульфонати при малих ступенях заповнення прискорюють розряд іонів металів, а при високих інгібують процес перенесення заряду. Ефект прискорення зменшується в міру зростання довжини вуглеводневого ланцюга органічних аніонів. Встановлено, що при протіканні однакових процесів на твердих електродах інгібуючий ефект

органічних речовин в умовах постійного заповнення поверхні електрода виявляється значно нижчим, ніж на амальгамних електродах.

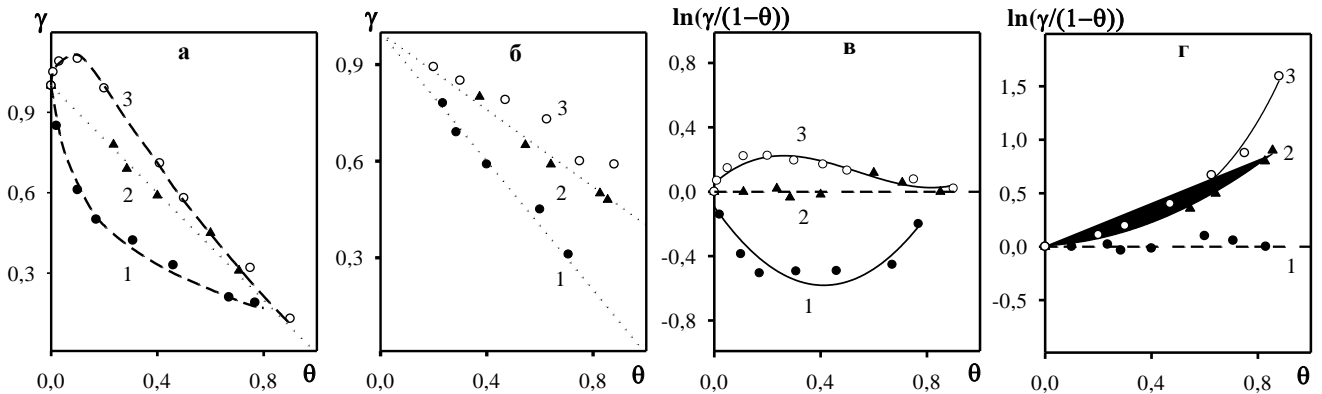


Рис 5. Залежність відносної константи швидкості (а, б) і активаційного фактора інгібування (в, г) при розряді Zn(II) на амальгамному (а, в) і полікристалічному (б, г) цинкових електродах від ступеня заповнення поверхні молекулами: 1 – ПДП, 2 – ПЕК₂, 3 – ГС (0,5 М Na₂SO₄, T = 298 К)

Можливо, ефекти, які спостерігаються, пов'язані з впливом активаційного фактора інгібування. У загальному випадку, якщо розряд іонів металів перебігає тільки на вільній від органічного адсорбату поверхні і лімітується перенесенням заряду, то залежність ступеня інгібування електродної реакції органічним адсорбатом (γ) від ступеня заповнення (θ) містить два члени:

$$\ln \gamma = r \ln(1 - \theta) - f(\theta), \quad (2)$$

де $r \ln(1 - \theta) = \Delta(\Delta S^\#)/R$ – функція, пов'язана зі зміною конфігураційної ентропії активації (стеричний фактор), а $f(\theta)$ – член рівняння, що враховує зміни в енергії активації процесу, пов'язані з можливими взаємодіями реагенту в поверхневому шарі і зміною потенціалу в площині локалізації активованого комплексу (активаційний фактор інгібування); r – коефіцієнт заміщення розчинника електроактивним компонентом на поверхні електрода; $\gamma = k_\theta/k_0 = 1/m$, де k_θ , k_0 – константи швидкості при θ і $\theta = 0$, відповідно.

Наведені на рис. 5 (в, г) залежності активаційного фактора інгібування від ступеня заповнення поверхні електродів органічним адсорбатом дають підставу стверджувати, що на амальгамних електродах цей фактор має істотне значення і сприяє зростанню інгібуючої дії катіоноактивних олігомерів. У випадку алкілсульфонатів електростатичні ефекти сприяють прискоренню реакції розряду іонів металів при малих ступенях заповнення електрода органічними аніонами, а при високих домінують значення має стеричний фактор гальмування. При адсорбції ПЕК значення електростатичної складової інгібуючої дії трохи знижується через зменшення позитивного заряду макромолекул при асоціації. Однак, за рахунок суттєвого зростання адсорбції

ПЕК порівняно з базовими олігомерами збільшується загальний інгібуючий ефект асоціатів.

У шостому розділі вивчено вплив катіоноактивних поліелектролітів на корозію сталі різних марок у кислому середовищі. Отримано вольтамперограми при розчиненні сталі в хлористоводневих і сірчаноокислих середовищах у присутності поліелектролітів та ПЕК на їх основі (рис. 6). Згідно з цими даними у присутності поліелектролітів поляризація анодного і катодного процесів збільшується, що свідчить про гальмування анодної реакції іонізації металу і катодного процесу виділення водню. Ефекти, що спостерігаються, характеризують поліелектроліти як інгібітори змішаного анодно-катодного типу. У присутності ПЕК поляризація анодного і катодного процесів додатково збільшувалася порівняно з базовими олігомерами. Аналогічні дані отримано для всіх досліджених катіоноактивних поліелектролітів та їх асоціатів з натрій алкілсульфонатами. На підставі отриманих даних визначено найбільш ефективну композицію для інгібування кислотної корозії сталі.

Для оцінювання відповідності інгібітора на основі ПЕК вимогам галузевих стандартів здійснено комплексні дослідження його технологічних властивостей у розчинах хлористоводневої та сірчаної кислот. Аналіз даних на рис. 7 свідчить, що в міру зростання концентрації інгібітора ПЕК збільшується коефіцієнт гальмування, який перевищує мінімально допустиму величину ($m \geq 15$) при концентраціях ПЕК більших, ніж 1 г/л.

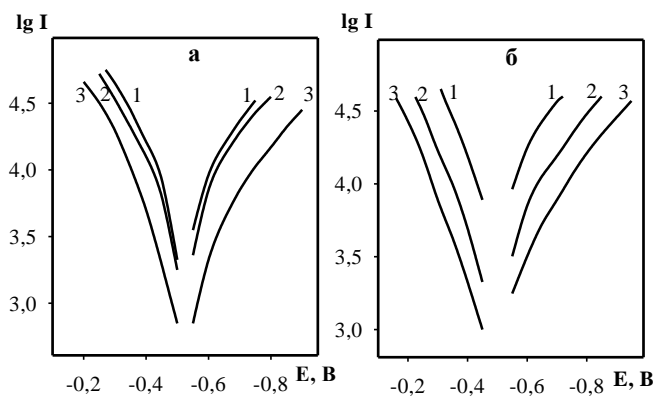


Рис. 6. Поляризаційні криві при корозії сталі Ст.3 у 5% H_2SO_4 (а) та 5% HCl (б): 1 – фон; 2 – ПГ; 3 – ПЕК (1 г/л)

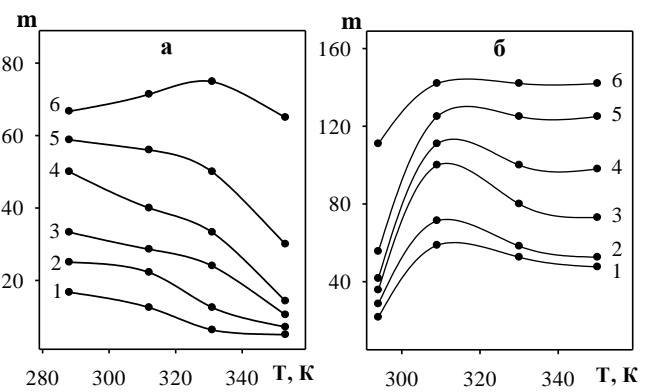


Рис. 7. Залежність коефіцієнта гальмування від температури (Ст.3 у 20% H_2SO_4 (а), HCl (б)). $c_{інг}$: 1–0,3; 2–0,5; 3–1,0; 4–1,5; 5–2,0; 6–3,0 (г/л)

При концентраціях інгібітора вище, ніж 2 г/л, ступінь захисту сталі слабо залежить від температури і трохи збільшується при травленні в сірчаній кислоті в міру підвищення температури. Відповідно до класифікації за ступенем захисту сталі інгібітор ПЕК належить до 3 групи з доброю ефективністю (бал 4) і не погіршує своїх властивостей з підвищенням температури. Встановлено відсутність впливу концентрації кислоти на

швидкість розчинення сталі в інгібованому ПЕК середовищі. Спостерігається зниження ступеня захисту сталі в міру вироблення кислоти, що пов'язано зі зменшенням швидкості корозії металу в неінгібованій кислоті. Показано, що накопичення солей заліза в процесі травлення сталі не впливає на ефективність дії інгібітора ПЕК. Встановлено екстремальна залежність швидкості розчинення сталі в міру збільшення вмісту вуглецю (табл. 6). При цьому ступінь захисту досліджених марок сталей інгібітором ПЕК залишається досить високим і перевищує мінімально допустиме значення за галузевим стандартом.

Таблиця 6

Швидкість корозії і ступінь захисту різних марок сталі інгібітором ПЕК
($c_{\text{інг}} = 2,0$ г/л, 20% H_2SO_4 , $T = 333$ К)

Параметр	Марка сталі				
	08кп	ОМ	Ст.20	Ст.45	Ст.70
I_0 , г/(м ² ·ч)	239,0	543,0	850,0	945,0	375,0
$I_{\text{інг}}$, г/(м ² ·ч)	2,8	7,5	18,9	25,4	7,2
Z, %	98,8	98,6	97,7	97,3	98,1

Оцінювання числа перегинів зразків сталей до появи тріщин свідчить про незначну втрату пластичності після травлення сталі в інгібованій ПЕК кислоті порівняно з властивостями вихідного металу (13–15%). Механічні характеристики зразків сталі, протравлених в інгібованій кислоті, були аналогічними до властивостей металу, обробленого з використанням найбільш ефективного інгібітора ХОСП-10 (табл. 7).

Таблиця 7

Число перегинів зразків сталей до появи тріщин

Середовище	Марка сталі		
	СВ08	СВ08Г2С	ОМ
повітря	16	15	20
20% H_2SO_4	8	8	8
20% H_2SO_4 + 2г/л ХОСП-10	14	13	17
20% H_2SO_4 + 2г/л ПЕК	14	13	17

Шорсткість поверхні сталі Ст.3 після оброблення зразків в інгібованій ПЕК кислоті зменшується в два рази.

Оцінювання санітарно-токсикологічних властивостей інгібіторів кислотної корозії сталі відповідно до ГОСТ 12.1.007-76 свідчить, що інгібітор ПЕК має низький 4 клас безпеки. Порівняння ефективності дії різних інгібіторів свідчить про те, що при травленні сталі в хлористоводневих і сірчанокислих середовищах інгібітор ПЕК значно перевершує аналоги.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що висока поверхнева активність катіоноактивних поліелектролітів пов'язана з виштовхуванням розчинником гідрофобних частин макрочастинок на межу розділу фаз та істотною взаємодією їх функціональних груп з поверхнею цинкового і залізного електродів.

2. Адсорбція натрій алкілсульфонатів на різних межах розділу фаз обумовлена взаємодією вуглеводневих ланцюгів з розчинником. У поверхневому шарі домінує відштовхування однойменно заряджених частинок, що зменшується при переході від ртутного до полікристалічних електродів через підвищену гідрофільність останніх.

3. При асоціації катіоноактивних олігомерів та алкілсульфонатних аніонів утворюються нестехіометричні поліелектролітні комплекси з високими значеннями констант утворення. В міру зростання довжини вуглеводневого ланцюга органічного аніона збільшуються значення константи утворення і зменшується ступінь стехіометричності поліелектролітних комплексів.

4. Виявлено суттєве зростання значень констант адсорбційної рівноваги ПЕК порівняно з базовими олігомерами, яке пов'язане зі зміною гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул при асоціації і посиленням їх виштовхування розчинником на межу розділу фаз.

5. Катіоноактивні олігомери та ПЕК виявляють високу інгібуючу дію при перенесенні заряду на амальгамних електродах, яка знижується на полікристалічних електродах в умовах постійного заповнення поверхні через зниження електростатичної взаємодії між органічним адсорбатом та іонами, що розряджуються.

6. Інгібітори на основі поліелектролітних комплексів мають високу ефективність при кислотному травленні сталі, стійкі до накопичення солей заліза, не змінюють властивостей при виробленні кислоти і володіють низькою токсичністю.

Основний зміст дисертації відображено у наступних публікаціях:

1. Образцов В. Б. Ингибирующее действие четвертичных аммониевых солей на основе морфолина при коррозии железа в кислой среде / В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №3. – С. 125–128.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження з вивчення інгібуючої дії ПЧАСМ при корозії заліза в кислому середовищі. Здійснено обробку експериментальних даних.

2. Образцов В. Б. Закономерности образования и физико-химические свойства полиэлектролитных комплексов как ингибиторов коррозии / В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева, А. В. Балиоз // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – №6. – С.35–40.

Здобувачем здійснено всі експериментальні дослідження з вивчення закономірностей утворення ПЕК кондуктометричним методом, визначено можливість застосування досліджених об'єктів у якості інгібіторів корозії. Здійснено обробку експериментальних даних. Брала участь у написанні статті.

3. Адсорбция и ингибирующее действие производных морфолина на железе в нейтральной среде / Е. В. Образцов, Н. В. Амируллоева, О. С. Свердликовская, В. Х. Шапка, В. Б. Образцов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – №6. – С.190–194.

Здобувачем здійснено експериментальні дослідження з вивчення адсорбції похідних морфоліну на залізі в нейтральному середовищі. Оброблено експериментальні дані.

4. Амируллоева Н. В. Адсорбция бутилсульфоната натрия на ртути / Н. В. Амируллоева, В. В. Пивонос, В. Б. Образцов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 166–168.

Здобувачем здійснено експериментальні дослідження з вивчення адсорбції натрій бутилсульфонату на ртутному електроді. Здійснено обробку експериментальних даних.

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

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментів, вивченні закономірностей утворення і застосуванні у якості інгібіторів корозії ПЕК на основі ПЧАСМ та ПДП. Здійснено обробку експериментальних даних.

6. Адсорбція та інгібіторні властивості комплексів на основі водорозчинних полімерів і ПАР / В. Б. Образцов, Н. В. Аміруллоєва, Г. В. Баліоз, С. В. Данілов // Науковий вісник Чернівецького університету (хімічні науки). – 2008. – №401. – С.35–37.

Здобувачем здійснено експериментальні дослідження з вивчення адсорбції на ртутному, цинковому і залізнму електродах ПДП та натрій бутилсульфонату, а також їх асоціатів. Здійснено обробку та аналіз експериментальних даних.

7. Вплив природи замісників на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів / В. Б. Образцов, Н. В. Аміруллоєва,

О. Г. Судак, Ф. Й. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – №8. – С.423–428.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження з вивчення адсорбції ПГ та його похідних на різних електродах. Здійснено обробку та аналіз експериментальних даних.

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

Здобувачем проведено експериментальні дослідження асоціації, реологічних властивостей ПЕК, кінетики адсорбції та інгібуючої дії олігомерів. Здійснено обробку та аналіз експериментальних даних.

9. Адсорбционные и ингибиторные свойства гептилсульфоната натрия на различных электродах / Н. В. Амируллоева, И. Г. Ткач, Р. Г. Старов, В. Б. Образцов // Вестник ХНУ. – 2010. – № 932, вып. 19(42). – С. 124–128.

Здобувачем отримано адсорбційні та кінетичні дані при адсорбції натрій гептилсульфонату на межах розподілу фаз: розчин-повітря, розчин-ртуть, розчин-цинк. Здійснено обробку та аналіз експериментальних даних.

10. Авраמידы В. И. Ингибиторные свойства модифицированных полигексаметиленгуанидинов / В. И. Авраמידы, В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева // Хімія і сучасні технології: IV міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 22–24 квітня 2009 р. : тези доповідей – Д. : Український державний хіміко-технологічний університет, 2009. – С. 81.

Здобувачем сплановано експериментальні дослідження. Здійснено обробку результатів та написання тез.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження по вивченню модифікованих полігуанідинів у якості інгібіторів корозії у кислому середовищі. Здійснено обробку результатів та написання тез.

11. Образцов В. Б. Физико-химические свойства наноразмерных полиэлектролитных комплексов и их практическое применение / В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева, Ф. И. Данилов // Прикладная физическая химия и нанохимия: всеукраїнська конференція з міжнародною участю, 10–14 октября 2009 р. : тези доповідей. – Сімферополь, 2009. – С. 28–29.

Здобувачем методом рівноважного діалізу визначено склад і константи утворення ПЕК, досліджено адсорбційні та інгібіторні властивості макрочастинок. Здійснено обробку результатів.

12. Амируллоева Н. В. Электрохимические методы в исследовании физико-химических свойств наноразмерных полиэлектролитных комплексов / Н. В. Амируллоева, В. Б. Образцов, Д. А. Удовиченко // Прикладная физическая химия и нанохимия : всеукраїнська конференція з міжнародною участю, 10–14 октября 2009 р. : тези доповідей. – Сімферополь, 2009. – С. 47–48.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей ПЕК вольтамперометричним і кулоностатичним методами. Здійснено обробку результатів та написання тез.

13. Адсорбционные и ингибиторные свойства олигомеров на основе полигексаметиленгуанидина / В. Б. Образцов, В. А. Головенко, Н. В. Амируллоева, В. С. Кутянина // Современные проблемы физической химии : IV міжнародна конференція, 31 августа – 3 сентября 2009 р. : тези доповідей. – Донецьк, 2009. – С. 186–187.

Здобувач приймав участь у експериментальних дослідженнях адсорбційних та інгібіторних властивостей модифікованих полігуанідинів. Приймала участь у написанні тез.

14. Амируллоева Н. В. Определение констант образования полиэлектролитных комплексов кондуктометрическим методом / Н.В. Амируллоева, И. Г. Ткач, В. Б. Образцов // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов : міжнародна конференція, 1–4 грудня 2009 р. : тези доповідей. – Х. : Харківський національний університет, 2009. – С. 70.

Здобувачем сплановано експериментальні дослідження по визначенню констант утворювання ПЕК кондуктометричним методом. Здійснено обробку результатів та написання тез.

15. Образцов В. Б. Влияние ассоциации катионоактивных полиэлектролитов на их адсорбционные свойства / В. Б. Образцов, Н. В. Амируллоева, Ф. И. Данилов // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов : міжнародна конференція, 1–4 грудня 2009 р. : тези доповідей. – Х. : Харківський національний університет, 2009. – С. 48.

Здобувачем досліджено вплив асоціації катионоактивних поліелектролітів на їх адсорбційні властивості. Здійснено обробку результатів та написання тез.

16. Амируллоева Н. В. Адсорбция модифицированных полигуанидинов на ртути / Н. В. Амируллоева, И.Г. Ткач // VIII всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 11–14 травня 2010 р. : тези доповідей. – Х. : Харківський національний університет, 2010. – С. 116.

Особистий внесок здобувача полягає у проведені експериментальних досліджень адсорбційних властивостей модифікованих полігуанідинів на ртутному електроді. Здійснено обробку результатів та написання тез.

17. Амируллоева Н. В. Закономерности адсорбции и ингибирующего действия модифицированных полиэлектролитов на основе четвертичных аммониевых солей / Н. В. Амируллоева, В. Б. Образцов // Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ-2010) : науково-технічна конференція,

21–24 вересня 2010 р. : тези доповідей. – Х. : Харківський політехнічний університет, 2010. – С. 47.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження адсорбції та інгібуючої дії поліелектролітів та їх асоціатів з аніоногенними ПАВ на амальгамних та полікристалічних електродах. Здійснено обробку результатів та написання тез.

18. Амируллоева Н. В. Разработка новых экологически чистых ингибиторов кислотной коррозии металлов / Н. В. Амируллоева, Р. Г. Старов // XIII конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, 3–5 листопада 2010 р. : тези доповідей. – Одеса, 2010. – С. 27.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження з розробки інгібітора кислотної корозії сталі. Здійснено обробку результатів та написання тез.

19. Амируллоева Н. В. Адсорбция и ингибиторные свойства катионоактивных полиэлектролитов и их ассоциатов с гептилсульфонатом натрия / Н. В. Амируллоева, Р. Г. Старов, В. Б. Образцов // Хімічні проблеми сьогодення : п'ята всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14–17 березня 2011 р. : тези доповідей. – Донецьк, 2011. – С. 58.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження адсорбції та інгібуючої дії похідних ПП та їх асоціатів з гептилсульфонатом натрію на електроді із заліза Армко. Здійснено обробку результатів та написання тез.

АНОТАЦІЯ

Аміруллоева Н.В. Закономірності адсорбції і інгібуючої дії катионоактивних поліелектролітів і їх асоціатів з алкілсульфонатами натрію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за фахом 02.00.05 – електрохімія. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2011.

На підставі сукупності фізико-хімічних даних встановлено, що в розчині, який містить катионоактивні олігомери і низькомолекулярні речовини, утворюються поліелектролітні комплекси (ПЕК). Їх склад, будова і стійкість визначаються співвідношенням і природою вихідних інгредієнтів. Показано, що *in situ* сформовані ПЕК мають значно більшу адсорбційну здатність на різних межах розділу фаз порівняно з вихідними олігомерами. Це зумовлено збільшенням гідрофобності макрочастинок при асоціації і посиленням їх виштовхування розчинником на межу розділу фаз, а також зростанням взаємодії функціональних груп ПЕК з поверхнею електродів через

конформаційні зміни в поверхневому шарі. Інгібуюча дія ПЕК при розряді іонів Zn(II) на полікристалічному і Cd(II) на амальгамному електродах значно вища, ніж у вихідних поліелектролітів при рівних концентраціях, що пов'язано, в основному, зі стеричним фактором гальмування. Встановлено, що змінюючи природу поліелектроліту і низькомолекулярних ПАР, їх співвідношення, можна отримати ПЕК з різною структурною організацією, стабільністю і необхідними макроскопічними характеристиками для селективного впливу на окремі стадії електродних реакцій, які протікають в електрохімічних системах.

Ключові слова: адсорбція, кінетика, катионоактивні поліелектроліти, алкілсульфонати, асоціація, поліелектролітний комплекс, константа адсорбційної рівноваги, інгібітори кислотної корозії.

АННОТАЦІЯ

Амируллоева Н.В. Закономерности адсорбции и ингибирующего действия катионоактивных полиэлектролитов и их ассоциатов с алкилсульфонатами натрия. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2011.

Целью работы являлось установление основных закономерностей электродных процессов в условиях адсорбции катионоактивных полиэлектролитов, алкилсульфонатов натрия и их ассоциатов. Определены адсорбционные характеристики и показана высокая поверхностная активность катионоактивных полиэлектролитов, связанная с вытиснением растворителем гидрофобных фрагментов макрочастиц на границу раздела фаз и существенным взаимодействием их функциональных групп с поверхностью цинкового и железного электродов.

При адсорбции алкилсульфонатов натрия, обусловленной взаимодействием углеводородного радикала с растворителем, выполняется правило Траубе, а в поверхностном слое доминирует отталкивание одноименно заряженных частиц органического адсорбата, которое уменьшается при переходе от ртутного к поликристаллическим электродам из-за повышенной гидрофильности последних. При ассоциации катионоактивных олигомеров и алкилсульфонатных анионов имеет место образование нестехиометрических полиэлектролитных комплексов с высокими значениями констант образования. По мере увеличения длины углеводородной цепи органического аниона происходит увеличение константы образования и уменьшение степени стехиометричности полиэлектролитных комплексов.

Обнаружено сверхэквивалентное увеличение значений констант адсорбционного равновесия ПЭК по сравнению с базовыми олигомерами, которое связано с изменением гидрофильно-липофильного баланса макромолекул при ассоциации и усилением их вытеснения растворителем на границу раздела фаз.

Катионоактивные олигомеры и ПЭК проявляют высокое ингибирующее действие при переносе заряда на амальгамных электродах, которое понижается на поликристаллических электродах в условиях постоянного заполнения поверхности из-за снижения электростатического взаимодействия между разряжающимся ионом и органическим адсорбатом.

Показано, что при одинаковых концентрациях полиэлектролитные комплексы имеют значительно больший коэффициент торможения, чем базовые олигомеры. Алкилсульфонаты натрия при малых степенях заполнения ускоряют разряд ионов металлов, а при высоких ингибируют процесс переноса заряда. Установлено, что при протекании одних и тех же процессов на твердых электродах ингибирующее действие органических веществ при $\theta = \text{const}$ значительно ниже, чем на амальгамных электродах. Эти эффекты связаны с влиянием активационного фактора ингибирования.

Предложен новый подход при разработке новых эффективных ингибиторов коррозии и добавок для процессов в гальванотехнике, основанный на направленном формировании непосредственно в растворе ассоциатов катионоактивных полиэлектролитов и алкилсульфонатов натрия, которые имеют повышенную адсорбционную способность. Проведен комплекс работ по исследованию технологических свойств высокоэффективных ингибиторов кислотной коррозии стали на основе ПЭК. Показано, что ингибиторы на основе полиэлектролитных комплексов имеют высокую эффективность при кислотном травлении стали, не теряют своих свойств при накоплении солей железа, не снижают защитной способности при выработке кислоты и обладают низкой токсичностью.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, катионоактивные полиэлектролиты, алкилсульфонаты, полиэлектролитный комплекс, константа адсорбционного равновесия, ингибиторы кислотной коррозии.

SUMMARY

Amirulloeva N.V. Adsorption and inhibiting action of cationic polyelectrolytes and their associates with sodium alkylsulfonate. – Manuscript.

Candidate's thesis, specialization 02.00.05 – electrochemistry. State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Engineering», Dnepropetrovsk, 2011.

It was established on the basis of a set of physico–chemical data that polyelectrolyte complexes (PECs) were formed in a solution containing cation–active oligomers and low–molecular compounds. Herewith, the composition, structure, and stability of PECs depend on the ratio and nature of the initial ingredients. It was shown that the PECs formed in situ showed considerably higher adsorptivity on different interfaces as compared to the initial oligomers. The reason is the increase of the hydrophobicity of macroparticles under association and their enhanced displacement to the interface by the solvent and also an increase in the interaction of the PEC functional groups with the electrode surface due to conformation changes in the surface layer. The inhibiting effect of PECs in the case of Zn(II) ion discharge in polycrystalline electrode and that of Cd(II) on amalgam electrodes is considerably higher than in the case of the initial polyelectrolytes at similar concentrations, which is mainly due to the steric inhibition effect. Thus, one can obtain PECs with different structure, stability, and necessary macroscopic characteristics for selective influence on individual stages of electrode reaction occurring in electrochemical systems by varying the nature of polyelectrolyte and low molecular surfactants and their ratio. This obviously reveals high prospects of such an approach to developing high–performance regulators of the metal electrodeposition rate, corrosion inhibitors, flocculants, emulsifiers, and other compositions with their effect based on their adsorption at the interface.

Key words: polyelectrolyte complex, association, adsorption, inhibition effect, adsorption equilibrium constant