

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Воробйова Вікторія Іванівна**



УДК 620.197.3

**ІНГІБИТОРИ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ НА ОСНОВІ  
ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Спеціальність 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Офіційні  
опоненти:**

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

**Зінь Іван Миколайович**

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка  
НАН України, провідний науковий співробітник  
доктор технічних наук, професор

**Сиза Ольга Іллівна**

Національний університет «Чернігівський  
колегіум» імені Т.Г. Шевченка, МОН України,  
професор кафедри хімії, технологій та фармації  
доктор технічних наук, професор

**Татарченко Галина Олегівна**

Східноукраїнський національний університет  
імені Володимира Даля, МОН України,  
завідувач кафедри будівництва, урбаністики та  
просторового планування

Захист відбудеться «05» жовтня 2023 р. о «14.00» годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»: 03056, м. Київ, пр-т Берестейський, 37, корп. 1, ауд. 05.

З матеріалами дисертації можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (03056, м. Київ-56, пр-т Берестейський, 37).

Захист транслюватиметься на КППмедіа — офіційному youtube-каналі КПП ім. Ігоря Сікорського:

<https://www.youtube.com/playlist?list=PLj5NByUcaAvYN-FHLzm-nKnhvxYISr7V0>

Автореферат розіслано «        » серпня 2023 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Д 26.002.24

Наталія ДОРОГАНЬ

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Питання корозії, протикорозійного захисту металів і забезпечення надійності та довговічності металоконструкцій є актуальним для всіх економічно розвинених країн. Світові витрати на боротьбу з корозією оцінюються у 2,5 трлн. доларів США, що перевищує 3% світового ВВП. За даними Global Industry Analysts, Inc. (2021 р.), світовий попит на засоби протикорозійного захисту зростає швидкими темпами і прогнозується збільшення сукупного середньорічного темпу на 8,6 % вже до 2023 року, що складатиме 1,2 млрд. доларів. Основними факторами, які стимулюють світовий і вітчизняний ринок до розробки та впровадження новітніх підходів до підвищення хімічного опору металів, є зростання економічних втрат внаслідок корозії застарілої інфраструктури підприємств, необхідність захисту від корозійного руйнування обладнання технологічних операцій, протикорозійного захисту виробів металообробної промисловості на стадії зберігання та транспортування у кризові етапи, що обумовлено епідеміологічною ситуацією, воєнними конфліктами і циклічністю потреб. Найбільш вагомими є непрямі збитки, пов'язані із руйнуванням техніки та металоконструкцій. За результатами досліджень американської компанії (Global Organic Corrosion Inhibitors Market Growth 2021-2026) одним з превалюючих методів підвищення хімічного опору матеріалів у різних сферах промисловості залишається використання інгібіторів корозії, що використовуються для підвищення корозійної стійкості поверхонь металів при їх експлуатації у корозійно агресивних водних та атмосферних умовах.

Однак проблематичним є селективність протикорозійної дії традиційних інгібіторів корозії у певному корозійному середовищі, а також невідповідність екологічним та економічним вимогам сьогодення. Відповідно до стратегії ЄС нормативні регулювання, що пов'язані з використанням токсичних розчинників, постійне здорожчання сировини, стимулює розробки сучасних, екологічно безпечних засобів протикорозійного захисту. Інноваційні технології направлені на економічний розвиток суспільства і передбачають ефективне використання інноваційних, «зелених» хімічних технологій на основі вторинних природних ресурсів. Незважаючи на стрімкий світовий розвиток досліджень у векторі отримання «зелених» інгібіторів корозії на основі рослинної сировини, абсолютна більшість з них направлена на селективну дію у певному корозійному середовищі, а натомість майже відсутні систематичні, науково обґрунтовані та узагальнені дані щодо встановлення параметрів технології отримання рослинних екстрактів, їхнього впливу на компонентний склад і захисну дію. У той же час, відходи харчової/рослинної промисловості є джерелом широкого спектру органічних сполук, що при цілеспрямованому доборі розчинника/системи розчинників може забезпечити протикорозійний захист у різних корозивних середовищах, а комбінація рослинних екстрактів із добавками-

синергістами вирішити класичну проблему нестабільності їхньої захисної дії та стати основою для розробки нових високоефективних інгібіторів корозії. Найбільш промислово затребуваним та водночас науково невирішеним та актуальним питанням є розробка інгібіторів корозії комплексної дії з високою захисною здатністю як у корозійно-агресивних водних, так і повітряних/атмосферних середовищах. Цілеспрямоване створення «зелених» інгібіторів корозії такого типу повинно бути засноване на вилученні з рослинної сировини суміші широкого спектру речовин, що належать до різних класів органічних сполук із різними фізико-хімічними властивостями, на встановленні механізму їхньої захисної дії, з урахуванням процесів хімічного перетворення складових екстрактів, дослідженні ефектів синергізму, які виникають у процесі інгібування корозії.

Отже, валоризація агропромислових відходів у розробці інгібіторів комплексної дії з високою ефективністю інгібування у корозійно-агресивних водних і атмосферних середовищах є вельми важливим науковим та технічним завданням, що вирішує питання створення «зелених» та екологічно безпечних засобів протикорозійного захисту та матеріалів на їхній основі для потреб значного сегменту промисловості.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та мала зв'язок з науково-дослідними держбюджетними темами МОН України: №2719п «Розроблення, вдосконалення, керування і оцінювання екологічної сталості та безпеки промислових і територіальних утворень як систем із замкненими циклами» (номер державної реєстрації 0114U002578, 2014-2015 рр.); №2044 «Високоефективна модифікація поверхні металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей» (номер державної реєстрації 0117U003854, 2017-2019 рр.); № 2223 «Нові нанодисперсні та наноструктуровані металовмісні оксидні матеріали поліфункціонального призначення» (номер державної реєстрації 0119U00137, 2019-2021рр.); №2403 «Створення селективно реакційних металічних та композитних наноматеріалів з використанням екологічних іонних рідин нового покоління» (номер державної реєстрації 0121U100409, 2021-2023 рр.)

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи полягала у розробці високоефективних інгібіторів корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук, екстрагованих із рослинних відходів і їхніх комбінаційних сумішей з триалкоксисиланами, встановленні механізму захисної дії, закономірностей формування захисних плівок у корозійно-агресивному водному та атмосферному середовищах.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні **завдання:**

1) З використанням корозійних, електрохімічних, спектральних досліджень, квантово-хімічних розрахунків дослідити та науково обґрунтувати вибір і цільове вилучення основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини (терпенові сполуки, фенольні сполуки, сульфур та нітрогенвмісні) для створення інгібіторів корозії комплексної дії. Встановити зв'язок між групою природних органічних сполук, властивостями їх адсорбційних шарів, що формуються у водному нейтральному та атмосферному середовищі і інгібуючою дією.

2) Обґрунтувати наукові підходи до створення і розробити інгібітори корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук рослинної сировини з високою ефективністю інгібування в атмосферному та водних нейтральних середовищах. Запропонувати методіку прогнозування оцінки інгібувальної здатності рослинних екстрактів. Здійснити обґрунтований вибір багатотоннажних відходів харчової промисловості/агропромислового комплексу України для її подальшої валоризації в галузі хімічної технології засобів протикорозійного захисту.

3) Обґрунтувати наукові принципи розробки оптимального екстрагенту/системи екстрагентів для жомів плодово-ягідної сировини з метою отримання інгібіторів корозії металів комплексної дії. Встановити якісний склад і кількісний вміст підкласів та індивідуальних представників основних груп природних органічних сполук рослинних екстрактів.

4) Провести комплексну оцінку інгібувальної дії рослинних екстрактів як інгібіторів корозії комплексної дії. Встановити механізм, закономірності протикорозійної дії, процес формування на поверхні сталі захисних шарів рослинними екстрактами в атмосферному та водних нейтральних середовищах. Визначити склад захисних плівок, що формуються рослинними екстрактами на поверхні сталі.

5) Розробити високоефективні комбінаційні суміші широкого спектру захисної дії на основі природних органічних сполук і речовин синергістів, які можна використовувати для запобігання корозії сталей, кольорових металів у водних нейтральних розчинах та як леткі інгібітори для тимчасового протикорозійного захисту від атмосферної корозії, інгібіторні присадки до засобів протикорозійного захисту.

6) Встановити закономірності, механізм захисної дії інгібіторних сумішей із синергістами з урахуванням компонентного складу та адсорбційних процесів рослинних екстрактів при формуванні захисних шарів на поверхні сталі у нейтральних водних і атмосферних середовищах.

7) Провести дослідно-виробничі та промислові випробування запропонованих інгібіторів корозії комплексної дії. Запропонувати технологічну схему виробництва інгібіторів корозії.

**Об'єкт дослідження.** Інгібування корозії металів в атмосферних умовах та у нейтральну водному середовищі природними органічними сполуками отриманих із продуктів переробки плодово-ягідних культур.

**Предмет дослідження.** Закономірності, механізм дії, хімічні перетворення складових сполук рослинних екстрактів на поверхні металу і у корозійному середовищі та їх вплив на протикорозійну ефективність, створення інгібіторів корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук та їх синергетичних комбінаційних сумішей з триалкоксисиланами.

**Методи дослідження.** Для визначення протикорозійної дії інгібіторів використовували методи корозійних та електрохімічних досліджень (масометрія, метод поляризаційного опору та прямої поляризації), морфологію захисних плівок досліджували використовуючи скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) з енергодисперсійним аналізатором та атомно-силову мікроскопію (АСМ). Ідентифікацію компонентного складу рослинних екстрактів, кількісний вміст сполук визначали за допомогою: газової (ГХ-МС) та рідинної хромато-мас-спектрометрії (РХ-МС), вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), ультрафіолетової (УФ) та інфрачервоної спектроскопії (ІЧ)). Методом твердо фазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією досліджено вміст летких сполук рослинних екстрактів і кінетику їхнього випаровування. Дослідження структурних та адсорбційних характеристик органічних сполук, структурних фрагментів проводили на основі квантово-хімічних розрахунків за допомогою програми HyperChem. Статистичну обробку результатів експериментальних досліджень проводили з використанням Microsoft Excel та пакета прикладних програм «Statistika».

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

У роботі здійснено дослідження, які спрямовані на розробку інгібіторів корозії комплексної дії на базі природних органічних сполук, розвиток та поглиблення наукового обґрунтування фізико-хімічних закономірностей захисту металів від корозії при їхньому застосуванні в корозійно-агресивному повітряному та водних нейтральних середовищах, під час яких:

1) Розроблено науково обґрунтований підхід до створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук і прогнозування їхніх інгібуючих властивостей, який базується на дослідженні широкого спектра органічних сполук рослинної сировини та використанні комбінованого розчинника для їх вилучення, оцінюванні антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої дії та встановленні зв'язку їхніх захисних властивостей з хімічними перетвореннями сполук на поверхні сталі та у корозійному середовищі.

2) Уперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено концептуальний підхід до використання трикомпонентного розчинника  $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}$  для отримання екстрактів жомів плодово-ягідних культур комплексної інгібуючої дії, що базується на застосуванні системи компонентів з варіативним індексом полярності 5,9–6,3, який є

критеріальним параметром для вилучення речовин, що належать до двох груп природних органічних сполук: терпенових та поліфенольних. Оптимальним є використання трикомпонентного розчинника  $i$ -PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O із відсотковим співвідношенням складових у діапазонах 50–40%:25–30%:15–25%, відповідно.

3) На основі квантово-хімічно розрахованих параметрів електронної структури сполук теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено зв'язок між антиоксидантною активністю та інгібуючою здатністю терпенових та поліфенольних груп сполук. Уперше запропоновано використання антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої дії рослинних екстрактів.

4) Уперше встановлено якісний склад та кількісний вміст основних класів сполук, що екстрагуються з екстрактів жомів плодово-ягідних культур, отриманих комбінованим розчинником  $i$ -PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O/45:30:25 альдегідів (14,34–29,19%), кетонів (1,07–7,7%), спиртів (1,5–8,4%), терпенів/монотерпенових фенолів (8,06–12,34%) поліфенольних сполук — флавоноїдів, фенольних кислот (16,59–21,12%), антоціанів (10,7–17,75%), флавонолів (9,9–14,75%). Уперше виявлено, що леткими сполуками отриманих екстрактів є альдеїди (гексаналь, гептаналь, бутаналь, (*E,E*)-2,4-гексادیеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), естер (гексилацетат), спирт (1-гексанол), кетони ( $\beta$ -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен,  $\beta$ -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол,  $\alpha$ -терпеніол).

5) Уперше встановлено ефективність використання екстрактів жому винограду, абрикосу, персика та томату, отриманих трикомпонентним розчинником  $i$ -PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O/45:30:25 як інгібіторів корозії вуглецевих сталей, міді та її сплавів в атмосферному та водних нейтральних середовищах ( $Z = 98$ –99%).

6) Уперше виявлено, що у водному середовищі закономірністю формування захисних плівок компонентами екстрактів жомів плодово-ягідних культур є пролонгований процес формування продуктів реакції конденсації, а саме флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів, що, як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу і обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів до 98%. На основі квантово-хімічно розрахованих параметрів електронної структури флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів уперше встановлено, що поєднання в них реакційноздатних фрагментів, які просторово розташовані у різних площинах зі збільшеною кількістю гідроксильних груп, підвищує їхню адсорбційну активність і, як наслідок, інгібуючу здатність. Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, який формує бар'єрний адсорбційно-полімеризаційний шар на сталевій поверхні.

7) Розвинуто та поглиблено сучасні наукові уявлення щодо закономірностей формування на поверхні сталі захисних плівок леткими сполуками рослинних екстрактів у атмосферному середовищі. Доведено, що пролонгований процес утворення на поверхні металу захисної плівки леткими сполуками екстрактів, зумовлений кінетикою їхнього випаровування і утворенням адсорбованих шарів, хімічними та структурними перетвореннями на поверхні сталі (в адсорбованих шарах). Процес фазового переходу летких сполук описується екстремальною залежністю із закономірною послідовністю: 12 годин спирти та альдегіди (< аліфатичні); 24–48 години — альдегіди (< ароматичні), кетони та терпенові феноли; 48–72 — терпеноїди. Встановлено формування бар'єрного адсорбційно-полімеризаційного шару леткими сполуками екстрактів і продуктами їхньої конденсації та полімеризації, що супроводжується ростом товщини захисної плівки (від 25 до 40 нм).

8) Встановлено синергічний ефект підвищення інгібувальних властивостей рослинних екстрактів у атмосферному ( $K_c = 3-24$ ) та водних нейтральних середовищах ( $K_c = 1,5-3,5$ ) при сумісному використанні з 3-амінопропілтриетоксисиланом. Підвищення інгібувальної дії відбувається внаслідок перебігу хемосорбційних процесів з утворенням силоксанових (Si-O-Si), (Si-O-C) та метал-силоксанових (Si-O-Fe) зв'язків, що сприяє формуванню на поверхні металу полімерподібної плівки, яка складається із молекул рослинного екстракту та сполук їхнього хімічного перетворення, а також продуктів їхньої сополімеризації з 3-амінопропілтриетоксисиланом.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано підходи щодо вибору системи розчинників для цілеспрямованого отримання рослинних екстрактів із широким спектром органічних сполук комплексної інгібуючої дії. Досліджувані рослинні екстракти мають високу ефективність у корозійно-агресивних водних середовищах в інтервалі температур 20–50 °С у статичних умовах та у потоці, а також при їх використанні як летких інгібіторів атмосферної корозії при постійній вологості повітря і температури без конденсації вологи на зразках і в умовах впливу різних кліматичних факторів. Розроблено комбінаційні інгібітори корозії сталі на основі екстрактів рослинної сировини (4 види рослинних екстрактів) та триалкоксисилану, що забезпечують синергетичний ефект протикорозійної дії (Патент № 152897). Інгібіторні композиції можна використовувати для запобігання корозії вуглецевих сталей, міді і сплавів на її основі у водно-сольових розчинах та як засоби протикорозійного захисту (леткі інгібітори) атмосферної корозії.

Проведено промислові випробування протикорозійної ефективності розроблених інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту складових металургійного обладнання в умовах різної корозійної агресивності (Акти випробувань ПАТ «ДГМ ГРУП», м. Дніпро). Дослідно-промисловими випробуваннями спільно з АТ «ДНІПРОТЯЖМАШ»



(м. Дніпро) та ТОВ «ПКФ «СТАНКОГИДРОСЕРВИС» (м. Дніпро) доведено високу протикорозійну ефективність розроблених інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту обладнання із чорних та кольорових металів в умовах складу без коливання вологості повітря і температури. Проведені промислові випробування ефективності дії інгібіторів у закритій оборотній охолоджувальній системі обладнання збору молочної продукції в умовах ПАТ «Ковельмолоко» (м. Луцьк). Спільно із ТОВ «KRON» за разовим технологічним регламентом проведено промисловий випуск партії інгібітору корозії комплексної дії. Апробовано використання інгібіторів у складі змащувально-охолоджуючих рідин (ЗОР) і лакофарбових покриттів (ЛКП) промислової продукції ТОВ «KRON» (м. Дніпро), що дозволило підвищити короткостроковий захист після технологічних операцій із використанням ЗОР та надійність захисту ЛКП. Інгібітори апробовано для короткострокового захисту замкнутих об'ємів та внутрішніх порожнин обладнання із виготовлення промислової хімії (в період простою); як добавка до миючих засобів внутрішніх порожнин обладнання (статичні умови). Спільно із ТОВ науково-виробниче підприємство «КНП-Технологія» (м. Дніпро) використано результати роботи у технологічному процесі валоризації відходів технічних/рослинних культур та отриманні інгібітору.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, висновки і положення, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. У всіх наукових роботах, опублікованих у співавторстві, здобувач брав участь у постановці задачі, вибору та обґрунтуванні наукових підходів до дослідження, проведенні експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків, аналізі, обговоренні та узагальненні отриманих результатів, оформленні матеріалів і написанні статей. У публікаціях, що написано у співавторстві, вклад автора є основним. Основна частина результатів представлена здобувачем особисто на наукових конференціях. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної хімії КПІ ім. Ігоря Сікорського. Робота є результатом самостійних досліджень Воробйової В.І. Результати досліджень роботи обговорювались із професором кафедри фізичної хімії, д.т.н., проф. Чигиринець О.Е., якій автор вдячний за консультативну допомогу і цінні поради. Автор висловлює подяку за участь в обговоренні результатів досліджень співавторам публікацій д.т.н., проф. О.В. Лінючевій, к.х.н., доц. Ю.Ф. Фатееву.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові результати та положення дисертації представлені, доповідалися та обговорені на вітчизняних та закордонних конференціях та симпозіумах: Міжн. Конференція «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» (Львів 2018, 2020, 2022), Міжн. Наук. інтернет-конференції, «Наукова спільнота» (Польща, 2022 р), 3 і 4 ISE

Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kyiv 2018, 2019), International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE 2021, 2019), Науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного Інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України КМН – 2017, (Львів 2017), XXIV Міжн.наук.-практ. конф. «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2021» (Київ, 2021), International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (2019), XXII матеріали міжнар.наук.-техн. конф., Технологія-2019 (м. Сєверодонецьк, 2019), EastWest Chemistry Conference (EWCC2019, 2018), Intern. scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems (CCP-2019)» (Vinnytsia, 2019), Всеукр. наук.-практ. конф «Майбутній науковець – 2018» (м. Сєверодонецьк, 2018), Всеукр. науково-практ. конф. «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, 2017), VIII Міжн. Наук.-технічна конф. студентів, асп. та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2017).

**Публікації.** За результатами досліджень опубліковано 50 наукових праць, у тому числі 4 розділи у співавторстві в колективних монографіях, 28 статей у наукових фахових виданнях з них 22 статті в періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, серед яких, відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports 10 статей відносяться до першого та другого квартиля Q1-Q2 та 11 статей до третього квартиля (Q3), 6 у виданнях України, що включено до категорії «Б» Переліку наукових фахових видань України, 1 патент України на корисну модель, тези 17 доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, семи розділів, висновків по розділах та загальних висновків, списку використаних джерел (387 найменувань) на 39 сторінках та додатків на 28 сторінках. Робота викладена на 472 сторінках (з яких 275 сторінок машинописного тексту), містить 150 рисунків, 91 таблицю.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено стан проблеми корозійного руйнування, тенденції розвитку технологічних рішень інгібіторного захисту металів, обґрунтована актуальність виробництва інгібіторів корозії комплексної дії, сформульовано мету й основні задачі роботи, визначено об'єкт і предмет дослідження. Наведено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, вказано особистий внесок здобувача, представлено відомості про апробацію роботи і структуру дисертації.

У **першому** розділі наведено огляд літературних джерел, присвячених тенденціям розвитку, сучасному стану виробництва та

застосування “зелених” інгібіторів корозії сталі. Підкреслена концепція екологізації при розробці нових інгібіторів, що базується на вилученні “зелених” органічних сполук з відходів харчової промисловості або перероблення рослинної сировини та подальшого одержання засобів протикорозійного захисту на їх основі. Наведено основні підходи щодо цілеспрямованого отримання рослинних екстрактів із заданим компонентним складом, а також наголошено на ефективності проведення прогнозування оцінки інгібувальної дії за використання теоретичних квантово-хімічних розрахунків індексів інгібувальної здатності, встановленні експериментальних кореляційних залежностей із кількісними показниками антиоксидантної здатності екстрактів, сумарним вмістом фенольних сполук, флавоноїдів. Висвітлена результативність інгібувальної дії екстрактів рослинної сировини/продуктів переробки для запобігання корозійних процесів у різних агресивних середовищах.

У **другому розділі** дисертаційної роботи представлено об’єкти та методи досліджень. Випробування проведені на вуглецевих сталях 3, 20, 08кп, міді М2 та її сплаву латуні Д63. Для оцінки ефективності протикорозійної дії інгібіторів як летких інгібіторів атмосферної корозії проведено випробування при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією вологи на поверхні металів. У якості модельних електролітів атмосферної корозії для створення періодичної конденсації вологи використовували дистильовану воду та корозивні розчини різної мінералізації відповідно до ASTM 1384. Швидкість корозії металів визначено гравіметричним та електрохімічними методами. Кінетика формування захисних плівок і зміна швидкості корозії у часі досліджена методом поляризаційного опору із використанням двох видів давачів — для корозійних процесів в об’ємі електроліту та в атмосферних умовах (прилад Р-5126, ДСТУ 3895-99). Для оцінки захисної дії інгібіторів у водних нейтральних середовищах використано модельні водно-сольові розчини різної мінералізації. Корозійно-електрохімічну поведінку сталі досліджено за допомогою потенціостата в потенціодинамічному режимі (швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с). Якісний та кількісний склад екстрактів рослинної сировини визначали методом ІЧ-, газової та рідинної хромато-мас-спектроскопії, високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Методом твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією (HS-SPME-GC-MS) встановлено леткі сполуки для екстрактів рослинної сировини. Морфологію захисних шарів та їхній склад досліджували методом скануючої електронної (СЕМ) і атомно-силової мікроскопії (АСМ). Розрахунок параметрів реакційної здатності та індексів розчинності сполук проведено квантово-хімічними розрахунками із використанням комп’ютерного моделювання за допомогою програми HyperChem 7.0 та COSMO-RS.

У **третьому розділі** проаналізовано та обґрунтовано наукові аспекти вибору і цільового вилучення основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини для створення інгібіторів корозії комплексної дії, питання зв'язку адсорбційних, інгібуючих, антиоксидантних властивостей і параметрів поверхні металу з молекулярними параметрами органічних сполук, що дозволяють прогнозувати їх ефективність. Досліджено вплив розчинника на екстракцію цільових груп сполук, встановлено оптимальні умови екстрагування сировини, наведено результати дослідження якісного складу і кількісного вмісту основних груп сполук широкого переліку продуктів переробки плодово-ягідних культур та підтверджена перспективність її подальшої валоризації в галузі хімічної технології засобів протикорозійного захисту.

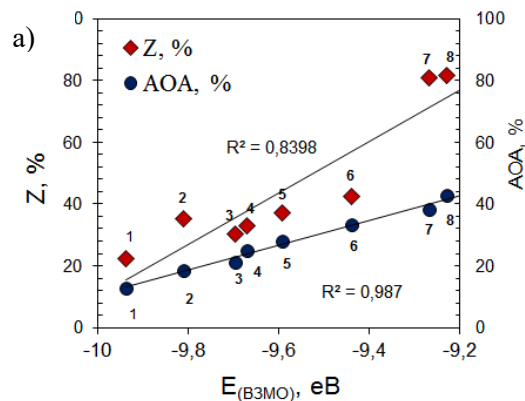
З метою обґрунтування вибору груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини, що підлягають вилученню, встановлено взаємозв'язок між протикорозійною дією і отриманими на основі квантово-хімічного моделювання електронних характеристиками/дескрипторів, широкого переліку індивідуальних модельних сполук представників їх основних груп: терпенів, фенольних, сульфур- та нітрогенвмісних сполук, що дозволяє прогнозувати їх адсорбційну, і як наслідок, інгібуючу здатність. Застосування загальноприйнятих для індивідуальних сполук прогностичних параметрів (потенціалу іонізації (I), електронегативності, жорсткості, м'якості, індексу електрофільності і т.д.) оцінки адсорбційної здатності і, як наслідок, їхніх інгібуючих властивостей не дозволяє коректно прогнозувати ефективність захисної дії рослинних екстрактів, що є сумішшю природних органічних сполук. Тому в роботі запропоновано використання показника антиоксидантної активності/здатності (АОА, %), що також корелює із електронними характеристиками (дескрипторами) молекул, як додаткового прогностичного та порівняльного параметру інгібуючої дії. Ступінь захисту (Z, %) представлена як функція досліджуваних дескрипторів (рис.1). Кореляційні залежності ефективності інгібування та основних дескрипторів прогнозованої ефективності носять лінійний характер, коефіцієнт кореляції  $R=0,95-0,96$ , і мають наступні закономірності, які прослідковуються для порівняння 3 груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини між собою, а також в межах підгруп їх представників:

1. При збільшенні значень енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі молекул ( $E_{ВЗМО}$  від -9,8 до -8,0 eV) спостерігається підвищення їх інгібуючої ефективності (Z = 20–80%) та антиоксидантної здатності (АОА = 40–85%) (рис.1);

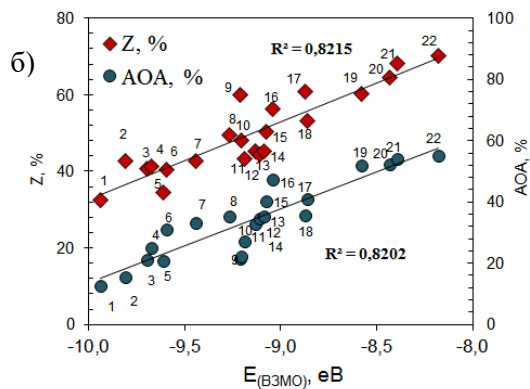
2. Зменшення відносної різниці ( $\Delta\Pi$ ) між потенціалом іонізації (від 23 до 8) молекули та «резонансним потенціалом» металу/оксиду металу призводить до підвищення їхньої інгібуючої дії (Z = 20–70 %);

3. Зі збільшенням значення антиоксидантної активності/здатності спостерігається підвищення їх інгібуючої ефективності. Це дало

можливість прогнозувати протикорозійні властивості рослинних екстрактів, що є сумішшю органічних сполук, базуючись на визначенні антиоксидантної дії.



- 1- йонон; 2-терпеніол, 3 – гераніол;  
4 – 1-метил-4-ізопропенілциклогексен-1;  
5 – (3,7-диметил-1,6-октадієн-3-ол);  
6 – (2S)-(2-пропіл)-(5R)-метил-(1R)-  
циклогексанол; 7 – карвакрол;  
8 – 2-ізопропіл-5-метилфенол.



- 1-йонон; 2-терпеніол, 3-гераніол;  
4-1-метил-4-ізопропенілциклогексен-1;  
5-галова кислота; 6-3,7-диметил-1,6-октадієн-  
3-ол; 7-(2S)-(2-пропіл)-(5R)-метил-(1R)-  
циклогексанол; 8- карвакрол; 9-2-ізопропіл-5-  
метилфенол; 10-*n*-кумарова кислота;  
11-протокатехінова кислота; 12-катехін;  
13-ферулова кислота; 14-хлорогенова  
кислота; 15-нарінгенін, 16-проціанідин В1;  
17-кемпферол; 18-кавова кислота;  
19-кверцетин, 20-мальвідин-3-О-глюкозид,  
21-дельфенідін, 22-ціанідин-3-О-глюкозид

Рисунок 1 – Взаємозв'язок ступеня захисту сталі  $Z$  ( $\%$ ) в умовах періодичної конденсації вологи (а) та у водному розчині (б), антиоксидантної активності (АОА,  $\%$ ) і квантово-хімічно розрахованим значенням  $E_{\text{вЗМО}}$

З'ясовано закономірності утворення захисних шарів на поверхні металу та роль основних груп сполук у механізмі інгібування. На основі комплексу досліджень встановлено, що групи сполук вторинних метаболітів рослинної сировини за фізико-хімічними властивостями, особливостями корозійно-електрохімічної поведінки і механізму захисної дії у повітряному та корозійному водному середовищі можна класифікувати на дві категорії:

Перша — проявляють інгібуючу дію у повітряному (38–90%) та водному середовищі (20–70%). Представлені терпеновими сполуками, альдегідами та кетонами. Ефективність захисту суттєво не змінюється (30–50%) зі збільшенням часу формування плівки (24–72 години) або має пролонгований характер і з часом суттєво підвищується 69–99% (монотерпенові феноли).

Вузловим моментом у виявленні механізму дії останніх є зв'язок підвищення інгібуючої дії із адсорбційно-полімеризаційним процесом на поверхні металу або/та у розчині. Виходячи з можливості перетворення, групи сполук можна розділити на дві категорії:

- зазнають полімеризаційних перетворень на поверхні сталі — монотерпенові феноли (тимол, карвакрол). Інгібуюча дія підвищується від 60 до 99 % при збільшенні тривалості формування плівки від 24 до 48 годин.

- зазнають хімічного перетворення (окиснення на поверхні сталі/в об'ємі

розчину) — монотерпенові спирти (ліналоол), терпени ( $C_{10}$ – $C_{15}$ ), альдегіди. Ефективність захисної дії суттєво не змінюється при збільшенні тривалості формування плівки від 24 до 96 годин.

Друга — проявляють інгібуючу дію лише у водному середовищі (10–45 %). Представлені всіма групами модельних сполук вторинних метаболітів рослинної сировини. Ступінь захисту сталі суттєво не підвищується зі збільшенням часу формування плівки від 24 до 96 годин. Встановлено, що фенольні кислоти є ефективними лише при достатній концентрації у водному розчині ( $\geq 3,5$ – $5,0$  г/л).

Із використанням індивідуальних представників основних груп сполук встановлено, що пролонгована хімічна трансформація сполук в корозійному середовищі та на поверхні сталі забезпечує унікальність захисних властивостей суміші сполук і, вірогідно, буде ключовим моментом у виявленні закономірностей механізму дії рослинних екстрактів.

Отримані результати корозійно-електрохімічної поведінки в атмосферному і водному середовищах, мікроскопічний та ІЧ-спектральний аналіз сформованих плівок на поверхні сталі представників основних груп сполук, стали підґрунтям формування наукових основ створення інгібіторів корозії комплексної дії, згідно з якими цільовому виділенню з сировини підлягають переважно терпенові та поліфенольні сполуки, а вплив кінетики формування плівки на її протикорозійну ефективність є вузловим моментом при оцінці інгібуючих властивостей рослинних екстрактів.

З метою встановлення оптимального екстрагенту для вилучення декількох груп сполук вторинних метаболітів із рослинної сировини досліджено вплив розчинника на ефективність виділення терпенових сполук, поліфенольних сполук та алкалоїдів. Концептуальний підхід до використання індивідуальних та/або систем розчинників для отримання екстрактів базується на використанні індексу полярності (ІП) як критеріального параметру підбору екстрагенту (табл. 1). Досліджено вплив екстрагентів індекс полярності (ІП) яких поступово збільшується: ізопропанол (*i*-PrOH) (ІП–3,9), етилацетат (EtOAc) (ІП–5,2), етанол (EtOH), метанол (MeOH) (ІП–5,1), ацетон (Acetone) (ІП–4,4), дистильована вода ( $H_2O$ ) (ІП–10,2). Досліджено широкий перелік відходів агропромислового комплексу України, а саме продукти перероблення плодово-ягідних культур: жом винограду, абрикосу, персику, томату із яких отримано екстракти, що далі за текстом вказані скороченнями ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ. Зокрема, увагу було приділено екстракції рослинної сировини новітніми низькотемпературними евтектичними розчинниками (НЕР): НЕР–1 — бетаїн-молочна кислота, НЕР–2 — пролін-молочна кислота, НЕР–3 — холін хлорид – 1,2-пропандіол, НЕР–4 — холін хлорид-молочна кислота.

Таблиця 1 – Влив типу розчинника на екстракцію загального вмісту основних груп сполук з жомів плодово-ягідної сировини.

Розчинник	Загальний вміст фенольних сполук, мг еквівалент галової кислоти/100 г екстракту	Загальний вміст флавоноїдів, мг еквівалент кверцетину/100 г екстракту	Загальний вміст терпеноїдів, %	АОА, % Радикал-поглинальна ефективність	
				ДПФГ, %	АБТС, %
Жом винограду					
<i>i</i> -PrOH	120,1 ± 0,05	11,2 ± 0,02	2,25 ± 0,02	69,13	56,12
EtOAc	134,0 ± 0,01	17,1 ± 0,02	1,8 ± 0,01	41,12	58,11
MeOH	190,8 ± 0,02	6,3 ± 0,02	1,6 ± 0,01	54,36	58,13
Acetone	180,3 ± 0,01	14,5 ± 0,02	0,7 ± 0,01	55,11	58,12
EtOH	198,6 ± 0,1	31,5 ± 0,02	1,6 ± 0,01	77,21	58,42
H <sub>2</sub> O	264,2 ± 0,01	18,6 ± 0,02	0,3 ± 0,06	67,63	55,73
HEP-1	92,15 ± 0,1	51,36 ± 0,1	-	61,23	80,21
HEP-2	80,75 ± 0,1	47,41 ± 0,1	-	60,12	74,64
Жом томату					
<i>i</i> -PrOH	81,2 ± 0,05	5,7 ± 0,03	3,14 ± 0,02	43,36	30,32
EtOAc	85,5 ± 0,05	11,5 ± 0,03	1,63 ± 0,01	44,84	33,65
MeOH	110,9 ± 0,05	3,1 ± 0,03	1,0 ± 0,01	64,56	40,12
Acetone	86,7 ± 0,05	7,2 ± 0,03	0,4 ± 0,01	52,33	39,56
EtOH	178,9 ± 0,1	10,5 ± 0,03	1,4 ± 0,01	64,15	43,23
H <sub>2</sub> O	146 ± 0,03	5,8 ± 0,03	0,1 ± 0,06	48,25	40,12
HEP-3	39,10 ± 1,15	21,15 ± 1,20	-	74,21	64,50
HEP-4	51,75 ± 1,15	17,31 ± 1,20	-	70,11	65,80

Загальний вміст поліфенольних сполук та флавоноїдів, терпенових сполук обрані критеріальними параметрами ефективності застосування розчинника. Встановлено, що ефективність екстракції залежить від індексу полярності розчинників, і для всіх досліджуваних типів сировини встановлено спільні закономірності:

1. Ефективність виділення поліфенольних сполук збільшується, а терпенових сполук зменшується із підвищенням полярності екстрагенту у напрямку: *i*-PrOH < EtOAc < EtOH < MeOH < Acetone < H<sub>2</sub>O.

2. Антиоксидантна активність підвищується зі збільшенням в екстракті загального вмісту поліфенольних сполук, флавоноїдів та терпенів.

Встановлено, що ефективність виділення із досліджуваної сировини фенольних сполук вище у більш полярних розчинниках: етанолі, метанолі, ацетоні, воді та їх помірно полярних водних розчинів (IP 5,79–6,7). Для вилучення терпенових сполук найбільш ефективним є використання *i*-PrOH та EtOAc. Встановлено, що основними компонентами екстрактів на основі HEP є флавоноїди (17,31–51,36 мг КВ/100 г екстракту). HEP не вилучають леткі сполуки рослинних екстрактів, а отже їх використання для створення інгібіторів комплексної дії не доцільно.

Із врахуванням концепції створення «зелених» інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук, надалі із переліку досліджуваних розчинників близьких за фізико-хімічними та екстракційними

властивостями обрано більш екологічно безпечні, а саме *i*-PrOH, EtOH, H<sub>2</sub>O, а для ефективного вилучення декількох групи сполук вторинних метаболітів, що забезпечать вилучення широкого спектру речовин, доцільно подальше їх поєднання у трикомпонентну систему екстрагентів. За допомогою методик ідентифікації та кількісного визначення органічних сполук досліджено вплив індивідуальних розчинників на якісний компонентний склад екстрактів рослинної сировини. Встановлена спільна закономірність, що для всіх досліджуваних видів рослинної сировини: *i*-PrOH є найбільш ефективним у вилученні групи терпенових сполук вторинних метаболітів рослинної сировини (9,59–30,31%) та супутніх природних органічних сполук: альдегіди (18,5–52,15%), кетони (2,67–8,28%), естери, спирти (2,8–10,8%), жирні кислоти (9,85–11,48%). EtOH забезпечує екстрагування переважної більшості фенольних кислот (37–48,4%), антоціанів/антоціанідинів, флавонолів та суттєво зменшену сумарну кількість альдегідів, кетонів, терпенових сполук. При екстракції водою відсутні сполуки групи терпенових сполук, натомість присутній значний вміст та широкий перелік флавоноїдів із групи поліфенольних сполук.

На основі визначених методом комп'ютерного моделювання COSMO-RS значень індексів розчинності основних представників групи сполук та експериментальних досліджень встановлено, що для більш ефективної екстракції флавоноїдів та фенольних кислот у групі поліфенольних сполук ефективне використання бінарних систем: 50–60%:*i*-PrOH:H<sub>2</sub>O, EtOH:H<sub>2</sub>O (табл. 2). Значення із зеленим кольором, вказують на те, що ці розчинники мають вищий індекс розчинності (від 0 до -1), порівняно з іншими системами етанол/ізопропанол:вода; жовтий колір — середній індекс розчинності (-1 до -4), червоний колір — низький індекс розчинності (> -4).

Таблиця 2 – Розраховані індекси розчинності (log<sub>10</sub>(X<sub>RS</sub>)) сполук, визначених методом комп'ютерного моделювання COSMO-RS.

Сполука	log 10(X <sub>RS</sub> )	% EtOH у EtOH:H <sub>2</sub> O								
		0	20	40	50	60	70	80	100	
Кавова кислота	0	-1,4567	-1,0774	-0,5565	-0,4053	-0,3601	-0,2642	-0,1567	0,00	
Протокатехінова кислота	-1	-1,4616	-0,9833	-0,6037	-0,4230	-0,4603	-0,3081	-0,2246	0,00	
Катехін	-2	-2,7149	-1,9934	-1,3541	-1,0035	-0,8908	-0,6694	-0,4045	0,00	
Нарінгєнін	-3	-4,3570	-3,0333	-1,7861	-1,5235	-1,2282	-0,8686	-0,4580	0,00	
Кверцєтін	-4	-3,4578	-2,5780	-1,6087	-1,5670	-1,0942	-0,7916	-0,5380	0,00	
Цианїдин-3-О-глюкозид	-5	-9,2155	-6,8623	-4,3655	-3,8089	-3,0668	-2,2131	-1,4761	0,00	
Мальвідин-3-О-глюкозид	-6	-8,0736	-6,0159	-4,4288	-3,0253	-2,8482	-2,0096	-1,3013	0,00	
Сполука	log 10(X <sub>RS</sub> )	% <i>i</i> -PrOH у <i>i</i> -PrOH:H <sub>2</sub> O								
Сполука	log 10(X <sub>RS</sub> )	0	20	40	50	60	70	80	100	
Кавова кислота	0	-1,5876	-1,1157	-0,5852	-0,5553	-0,3421	-0,2587	-0,1457	0,00	
Протокатехінова кислота	-1	-1,5635	-0,8673	-0,5546	-0,4413	-0,4866	-0,3081	-0,2157	0,00	
Катехін	-2	-2,8455	-2,3564	-1,9399	-1,1235	-0,7808	-0,6589	-0,4045	0,00	
Нарінгєнін	-3	-4,3570	-3,0333	-1,7861	-1,6435	-1,2112	-0,8016	-0,4699	0,00	
Кверцєтін	-4	-3,4578	-2,5780	-1,6087	-1,5770	-1,0942	-0,6716	-0,5898	0,00	
Цианїдин-3-О-глюкозид	-5	-9,2155	-6,8623	-4,8655	-3,8589	-3,0918	-2,0013	-1,5061	0,00	
Мальвідин-3-О-глюкозид	-6	-8,1354	-7,1159	-4,5288	-3,0004	-2,9882	-2,0055	-1,4452	0,00	



За результати визначення впливу типу екстрагенту на кількісний загальний вміст фенольних сполук, флавоноїдів, терпенових сполук та загальної антиоксидантної здатності проведено оптимізацію трикомпонентного складу системи екстрагенту методом симплекс-градкового планування з побудовою концентраційних трикутників (рис. 2). Встановлено, що оптимальним є використання системи екстрагентів *i*-PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O із відсотковим співвідношенням розчинників у діапазонах 50–40%; 25–30%; 15–25%, відповідно. Розрахований індекс полярності знаходиться у межах 5,87–6,37 і є критеріальним параметром для системи екстрагентів відносно досліджуваної сировини.



Рисунок 2 – Ізолінії на симплексному трикутнику залежності загального вмісту поліфенольних (а) та терпенових сполук (б) від складу розчинника *i*-PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O обраного для екстракції жому винограду (ЕЖВ)

Співставленням областей оптимумів із побудовою симплекс трикутників, де як функцій відгуку обрано ступінь захисту, (рис. 3) встановлено, що критеріальними параметрами компонентного складу екстрактів для їх використання як інгібіторів комплексної дії є загальний вміст фенольних сполук на рівні 90–150 мг екстракту, флавоноїдів 22–56 мг екстракту та 70–96 мг терпенових сполук на 100 г екстракту.

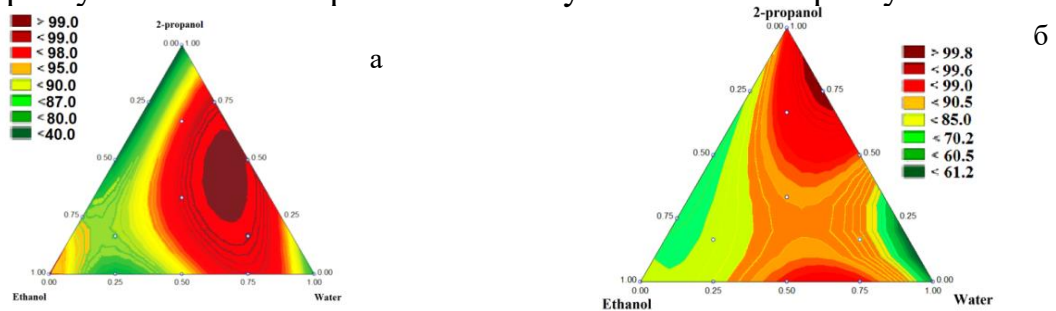


Рисунок 3 – Ізолінії на симплексному трикутнику залежності ступеня захисту сталі 3 у водному розчині 0,5 М NaCl (а) та в умовах періодичній конденсації вологи (б) від складу розчинника *i*-PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O обраного для екстракції жому винограду

Система екстрагентів у співвідношенні 45:30:25 (індекс полярності 6.37) надалі використана як розчинник для екстракції продуктів переробки плодово-ягідних культур та оцінки їх інгібуючої ефективності у різних корозійних середовищах.

На основі результатів ГХ-МС, РХ-МС та ВЕРХ встановлено, що система розчинників *i*-PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O/45:30:25 забезпечує отримання екстрактів із широким спектром та збалансованим вмістом органічних сполук: альдегідів (14,34–29,19%), кетонів (1,07–7,7%), спиртів (1,5–8,4%), терпенів/монотерпенових фенолів (8,06–12,34 %) поліфенольних сполук — флавоноїдів, фенольних кислот (16,59–21,12%), антоціанів (10,7–17,75%), флавонолів (9,9–14,75%) (рис.4).

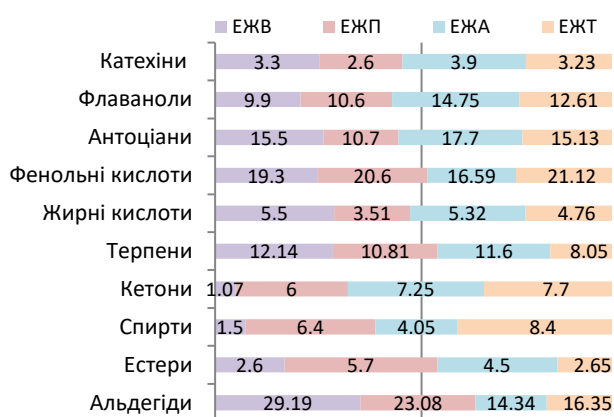


Рисунок 4 – Відносний вміст основних груп сполук екстрактів за результатами ГХ-МС та РХ-МС (гексилацетат), спирт, 2 кетони ( $\beta$ -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та 7 терпенових сполук (ліналоол, лімонен,  $\beta$ -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол,  $\alpha$ -терпеніол). На основі результатів досліджень запропоновано методику розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук потенційно перспективних агропромислових відходів (рис. 5).

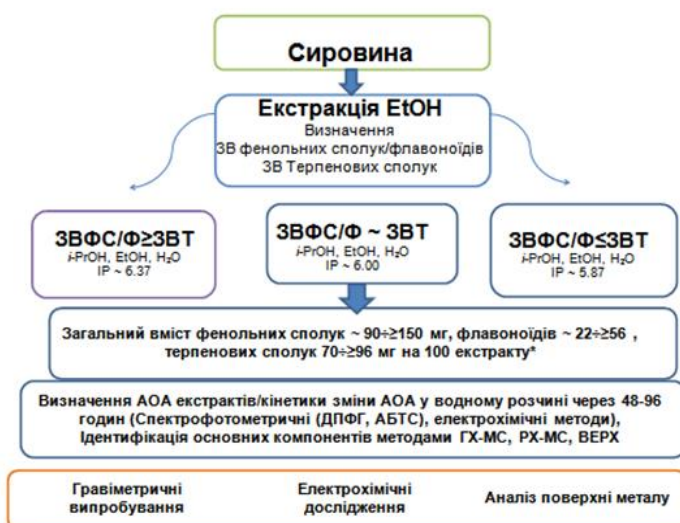


Рисунок 5 – Методика/алгоритм розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук агропромислових відходів

Методом твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією доведено, що саме леткими сполуками для екстрактів жомів винограду, абрикосу, персика та томату, отриманих оптимізованим екстрагентом, є 10 альдегідів (гексаналь, гептаналь, бутаналь, (*E,E*)-2,4-Гексادیеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), 1 естер

Згідно з концепцією порівняльний аналіз трьох основних показників, які прийняті як основні — загального вмісту поліфенольних сполук (ЗВФС), флавоноїдів (ЗВФ) та терпенових сполук (ЗВТ), є критеріальними параметрами подальшого вибору розчинника. Умовно прийнято три варіативні співвідношення ЗВФС/Ф та ЗВТ при отриманні результатів, згідно з якими рекомендовано використання системи екстрагентів із

різним індексом полярності (ПІ 5,87–6,37). Із урахуванням оцінки інгібуючої дії рекомендовані діапазони загального вмісту сполук для ефективного використання екстрактів як інгібіторів комплексної дії: поліфенольних сполук — 90–150 мг, флавоноїдів — 22–56 мг, терпенових сполук — 70–96 мг/ 100 г екстракту. Подальші кроки з оцінки перспективності використання рослинних екстрактів як інгібіторів корозії передбачає проведення таких заходів: аналіз компонентного складу, АОА екстракту та корозійного розчину із його вмістом через 48–96 годин для подальшого врахування у кінетиці формування захисної плівки.

Даний підхід щодо застосування системи розчинників було використано для екстракції широкого переліку жомів переробки плодово-ягідних культур, суміші агропромислових відходів і таніновмісної сировини (рис. 6). Підтверджено високу ефективність інгібування отриманими екстрактами у двох досліджуваних корозійних умовах ( $Z = 98\text{--}99\%$ , 21 доба випробувань). Підтверджено зв'язок інгібуючої здатності та антиоксидантної активності екстрактів.

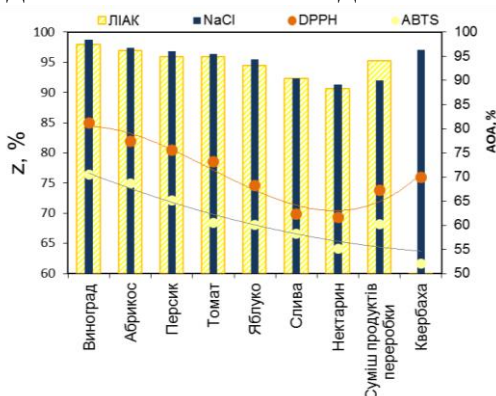


Рисунок 6 – Антиоксидантна здатність (АОА, %) екстрактів та їх ступінь захисту (%) при дослідженні як інгібіторів корозії сталі 3 комплексної дії.

Умови досліджень: водне середовище 3 % NaCl,  $C = 1,5$  мл/л,  $T = 20$  °C; атмосферна корозія — періодична конденсація вологи, формування плівки 72 години.

захисних плівок утворених леткими сполуками екстрактів на поверхні сталі. Уперше встановлена спільна закономірність у зміні складу екстрактів продуктів переробки плодово-ягідних культур (рис. 7).

У четвертому розділі наведено результати корозійно-електрохімічних досліджень інгібуючих властивостей екстрактів жомів плодово-ягідних культур. Прискореними випробуваннями доведена ефективність ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП та ЕЖТ ( $Z = 90\text{--}99\%$ ) як легких інгібіторів атмосферної корозії сталі при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією вологи на поверхні, а також при конденсації слабо агресивної та мінералізованої плівки вологи. Масометричним і методом поляризаційного опору встановлено, що сформовані плівки забезпечують високий рівень протикорозійного захисту як при низькій (43–60%) відносній вологості повітря ( $\gamma = 9,0\text{--}21$ ), так і при її збільшенні (85–95%) ( $\gamma = 9,0\text{--}19$ ).

Вивчено процес формування, механізм захисної дії та структура

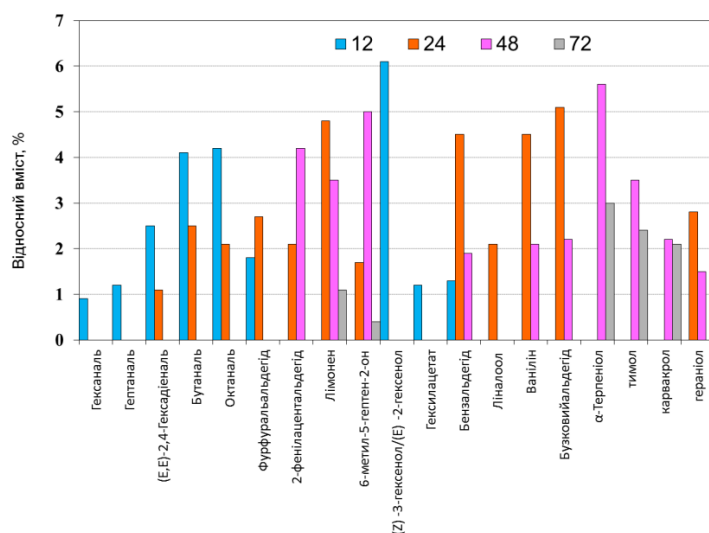


Рисунок 7 – Зміна відносного вмісту летких сполук ЕЖВ впродовж 12–72 годин самочинного переходу у газову фазу сполук визначений методом твердофазної мікроекстракції з подальшою газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією.

Процес фазового переходу летких сполук описується екстремальною залежністю із закономірною послідовністю: 12 годин — спирти та альдегіди (< аліфатичні) (23%); 24–48 години — альдегіди (< ароматичні), кетони та терпенові феноли (36–40%); 48–72 — терпеноїди (5–7%).

Оцінку інгібуючої дії сформованих плівок та дослідження кінетики їх формування було проведено із урахуванням впливу на парціальні реакції корозії в залежності від часу формування плівки протягом 24–72 години (рис. 8). Співставлення результатів електрохімічних досліджень свідчить про типовість впливу сформованих плівок на парціальні реакції корозійного процесу. Екстракти відносяться до летких інгібіторів корозії змішаного катодно-анодного типу ( $\gamma_k = 1,23\text{--}2,15$ ;  $\gamma_a = 1,03\text{--}1,18$ ), які підвищують поляризацію катодних ( $-\Delta E = 0,09\text{--}0,12$  В) та анодних ( $\Delta E = 0,05\text{--}0,08$  В) реакцій корозійних процесів, а інгібувальна дія обумовлена формуванням на поверхні бар'єрної плівки ( $I_{\text{кор}} = 2,23\text{--}1,03 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Методом скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії встановлено зміну морфології поверхні сталі в процесі формування плівки протягом 24–48 годин, що за структурою є подібною до полімерної.

Середньоарифметична ( $R_a$  нм) та середньоглибинна шорсткість ( $R_z$  нм) зменшуються із збільшення часу формування плівки і підтверджує, що процес формування захисної плівки супроводжується приростом її товщини від 25 до 40 нм (рис. 9). Методом ІЧ-спектроскопії проаналізовано зміни смуг поглинання рослинних екстрактів, та спектри з поверхні сталі після 48 годин формування плівки.

Формування аддуктів конденсації та продуктів полімеризації органічних сполук підтверджено наявністю, положенням та інтенсивністю в ІЧ-спектрах смуг поглинання, що: 1) відповідають коливанням основних класів летких сполук, що ідентифіковано у екстрактах: альдегіди, кетони, естери, спирти та терпенові сполуки; 2) смуги притаманні  $\nu$  (C=C) групам в області 1700–1800 см<sup>-1</sup>.

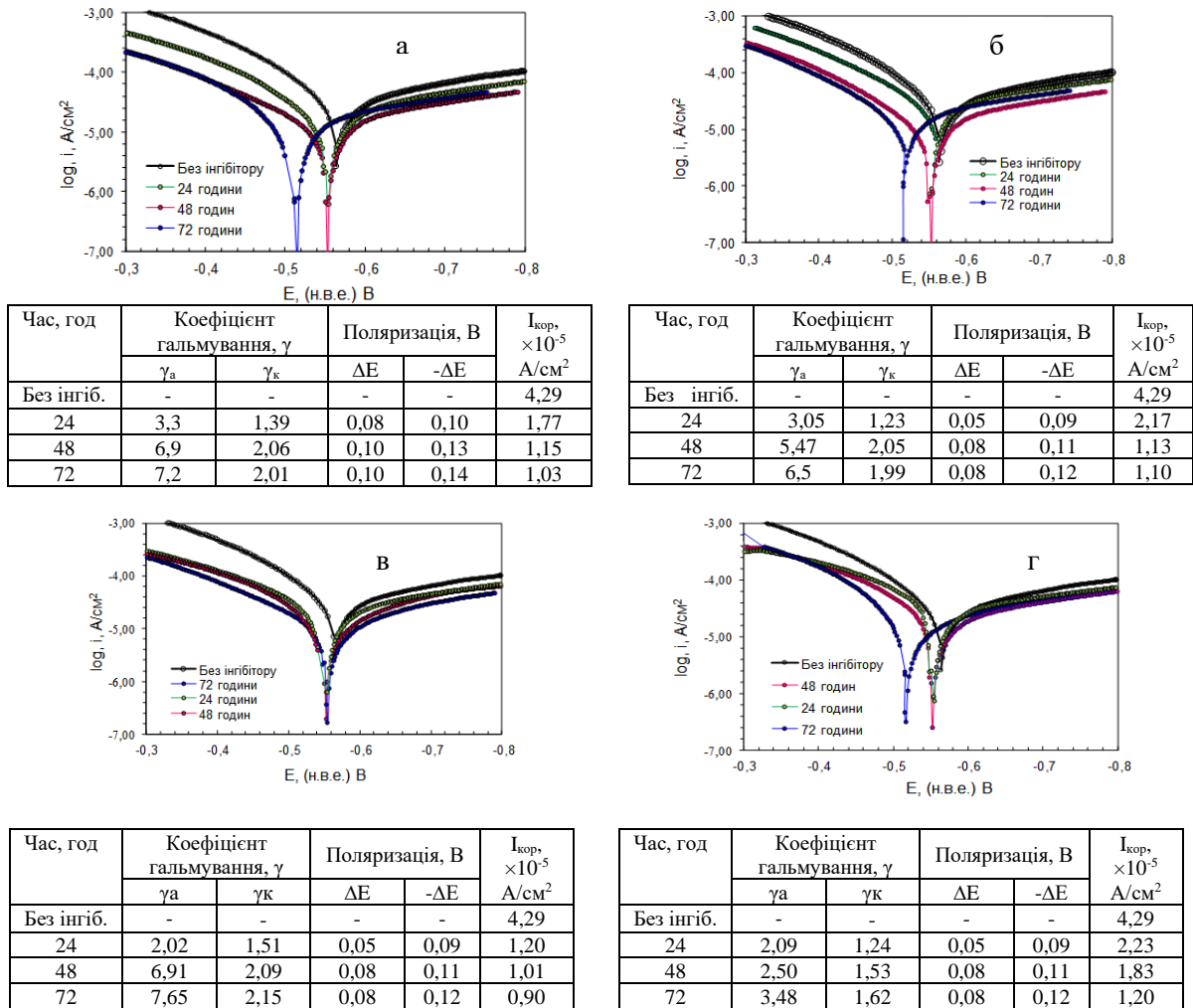
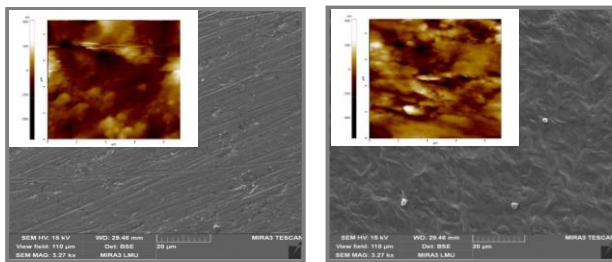


Рисунок 8 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 3 в розчині (30 мг/дм<sup>3</sup> NaCl та 50 мг/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і з плівкою, отриманою після 24–72 годин формування в паровій фазі ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в), ЕЖТ (г).

Додатковим підтвердженням є результати вивчення компонентного складу змивів з поверхні сталі, попередньо оброблених інгібіторами, що свідчать про присутність більш високомолекулярних сполук складної

будови: складові продуктів полімеризації монотерпенових фенолів — полі(пара-ізопропілфенол), ваніліну. Тобто формування захисної плівки легкими сполуками екстрактів відбувається за більш складним адсорбційно-полімеризаційним механізмом, що обумовлює хемосорбційний тип взаємодії сполук із поверхнею та ефект блокування поверхні. На основі комплексу досліджень сформульований механізм протикорозійної дії та



24 години

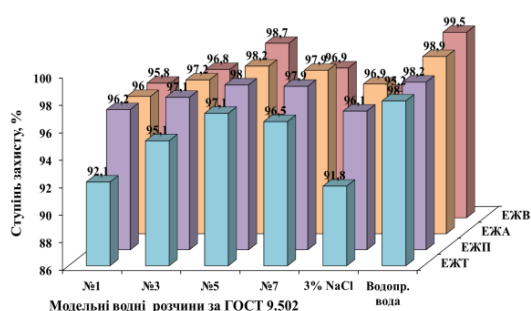
48 годин

$R_a=111,07-145,21$  нм     $R_a=92,23-101,73$  нм

Рисунок 9 – СЕМ та АСМ поверхні сталі 3 після формування плівки легкими сполуками ЕЖВ.

закономірності формування на поверхні сталі захисних плівок леткими сполуками рослинних екстрактів у атмосферному середовищі. Пролонгований процес утворення на поверхні металу захисної плівки леткими сполуками екстрактів, зумовлений кінетикою їхнього випаровування і утворенням адсорбованих шарів, хімічними та структурними перетвореннями на поверхні сталі (в адсорбованих шарах). Основні стадії є такими: 1 етап (1–24 години) адсорбція на сталі з природним мономолекулярним шаром продуктів окиснення металу більш легких компонентів екстрактів — спирти, ненасичені альдегіди, монотерпенові сполуки — лімонен, ліналоол,  $\beta$ -циклоцитраль, гераніол; 2 етап (48 годин) супроводжується адсорбцією кетонів, монотерпенових фенолів та інших терпенових сполук ( $\alpha$ -терпеніол, лімонен), ароматичних альдегідів і залишкової частини кетонів (переважно 6-метил-5-гептен-2-он) і частковим хімічним перетворенням/полімеризацією/поліконденсацією адсорбованих компонентів рослинного екстракту на поверхні сталі та формуванням аддуктів, що утворюють тонкий адсорбційно-полімеризаційний шар з полішеними інгібувальними властивостями. Третій етап до 72 годин, протягом якого відбувається потовщення сформованої захисної плівки шляхом додаткової адсорбції залишкової частини терпенових сполук (тимол, карвакрол,  $\alpha$ -терпеніол, лімонен).

У п'ятому розділі представлено результати досліджень, спрямованих на оцінку інгібуючої дії рослинних екстрактів відносно сталі у корозійно-агресивних водних розчинах, та встановлення особливостей механізму захисної їхньої дії і закономірностей процесу формування плівок за участі рослинних екстрактів. Масометричним та електрохімічним методом визначення швидкості корозії сталі за поляризаційним опором встановлено, що інгібітори забезпечують ефективний протикорозійний захист сталі у модельних водних розчинах різної мінералізації (рис. 10).



№ Розчину	Масова концентрація, мг/дм <sup>3</sup> , компоненту					
	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1	243,0	25,0	192,0	8,0	5,0	-
3	-	-	213,0	138,0	333,0	-
5	82,0	-	74,0	80,0	-	82,0
7	30,0	-	70,0	-	-	-

Рисунок 10 – Ефективність інгібування сталі 3 у водно-сольових розчинах (5 мл/л, T=25 °C).

Стабільність інгібуючої дії при використанні 5 мл/л екстракту зберігається тривалий час (42 доби). Встановлено, що екстракти є ефективними інгібіторами корозії сталі за підвищених температур (20–50 °C) ( $Z=77$ –65%), а також проявляють ефект післядії у корозійно-агресивних водних середовищах. Екстракти ефективні і в умовах циркуляції водного розчину, а швидкість корозії зменшується і для усіх екстрактів знаходиться у діапазоні 0,04270–0,03365 г/м<sup>2</sup>×год.

Коефіцієнт гальмування складає 3,6–4,61, ступінь захисту 72–78%. При підвищених температурах (40 °С) у динамічних умовах циркуляції розчину досліджувані інгібітори також проявляють достатньо високі інгібуючі властивості ( $\gamma = 3,0\text{--}4,0$ ). Вивчення електрохімічної поведінки сталі при використанні екстрактів рослинної сировини у водних розчинах вказує (рис. 11), що вони є інгібіторами змішаного типу, гальмують як анодну, так і катодну реакції корозійного процесу ( $\gamma_{\text{к}}=1,8\text{--}6,5$ ;  $\gamma_{\text{а}}=1,1\text{--}5,03$ ).

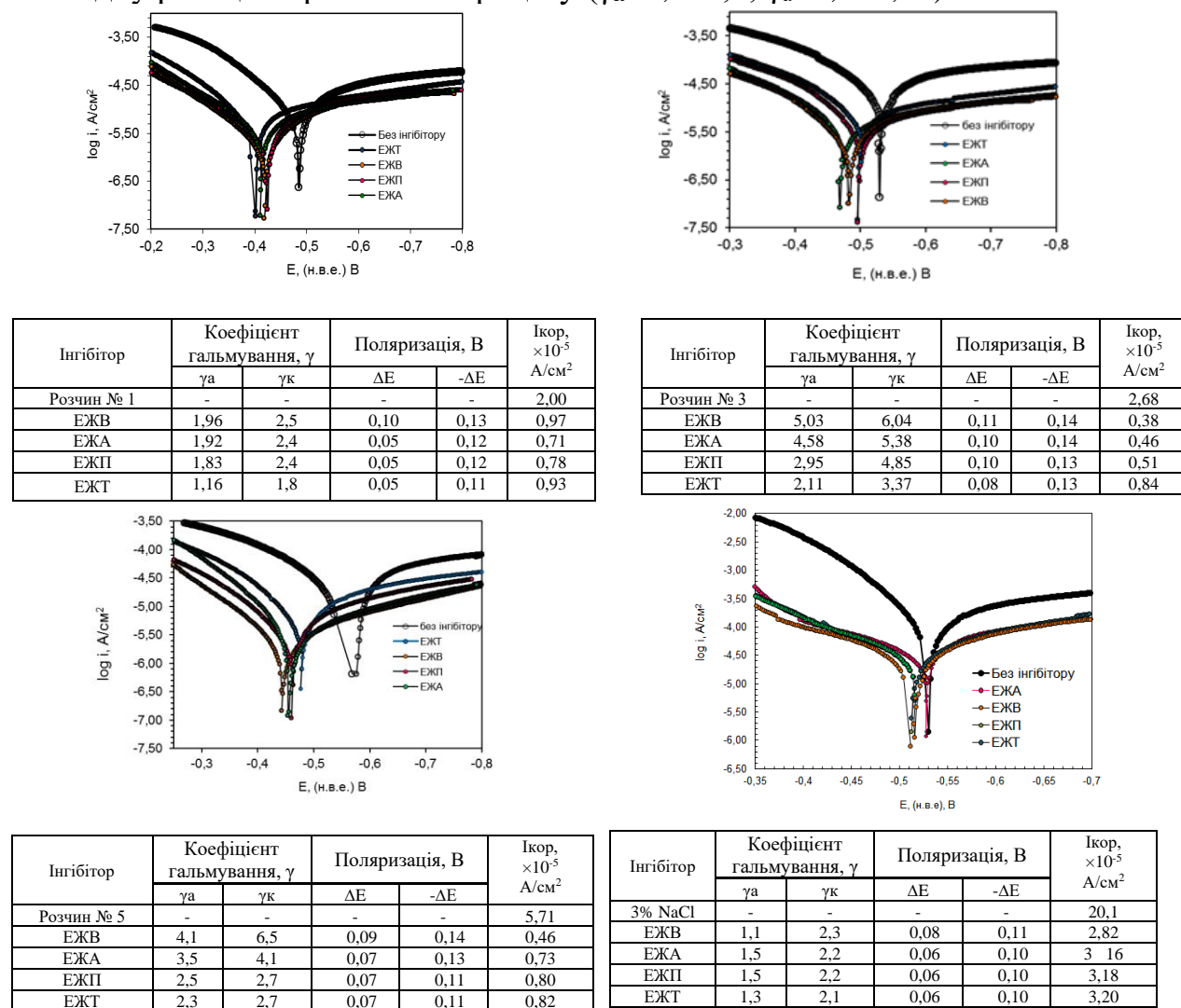


Рисунок 11 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 у водно-сольових розчинах без інгібітору та при використанні екстрактів рослинної сировини 5 мл/л (тривалість витримки у 96 годин).

Використання рослинних екстрактів підвищує поляризацію катодних ( $-\Delta E=0,10\text{--}0,14$  В) та анодних ( $\Delta E=0,05\text{--}0,11$  В) реакцій корозійних процесів і зміщують потенціал корозії сталі до більш позитивних значень. Кінетика формування захисних плівок, що досліджено методом поляризаційного опору та із урахуванням впливу на парціальні реакції корозії (рис. 12, 13) в залежності від часу витримки зразків протягом 12–72 години у корозійному розчині за участі екстрактів свідчать, що процес формування адсорбційної плівки має пролонгований характер із зміною

ефективності дії та досягненням максимальних захисних властивостей після 48–50 годин. Співставлення результатів корозійно-електрохімічних досліджень свідчить про подібність впливу рослинних екстрактів на парціальні реакції корозійного процесу зі спільними закономірностями (рис. 12).

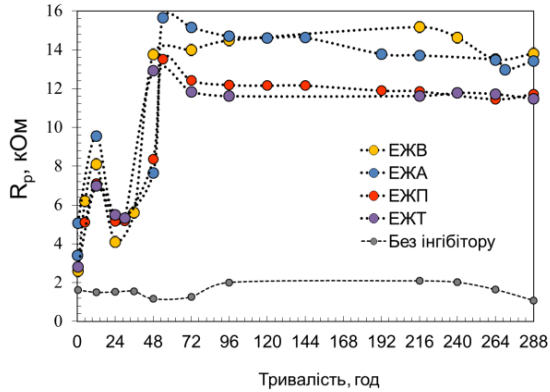


Рисунок 12– Залежності поляризаційного опору ( $R_p$ ) сталевих електродів у 0,5 М NaCl від тривалості експозиції ( $C=5$  мл/л).

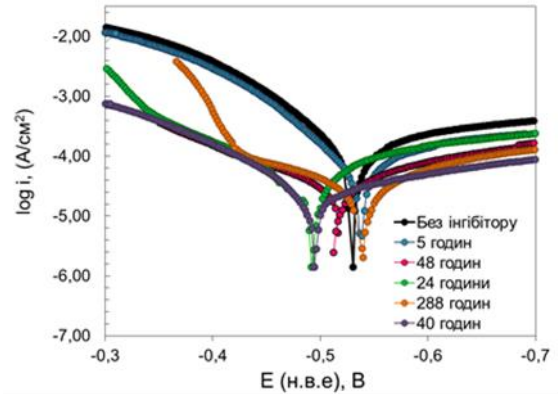


Рисунок 13 - Поляризаційні анодна та катодні криві на сталі 20 у розчині 0,5 М NaCl з додаванням EJА ( $C=5$  мл/л).

При витримці сталевих електродів протягом 40–48 годин в водному розчині, що містять екстракти, відзначається суттєве гальмування анодної ( $\Delta E=0,10-0,11$  В) та катодної реакції корозійного процесу ( $-\Delta E=0,12-0,13$  В) і збільшення сумарної інгібуючої дії сформованих плівок на поверхні електроду, швидкість корозії зменшується до  $2,07-3,35 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Таким чином, інгібування відбувається за рахунок ефекту блокування поверхні плівкою та гальмуванням анодної і катодної парціальних реакцій корозійного процесу. Результати скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії свідчать, що збільшення часу формування плівки на поверхні сталі від 24 до 72 годин супроводжується зміною її морфології (шорсткості) із формуванням структури близької до полімерної (рис. 14).

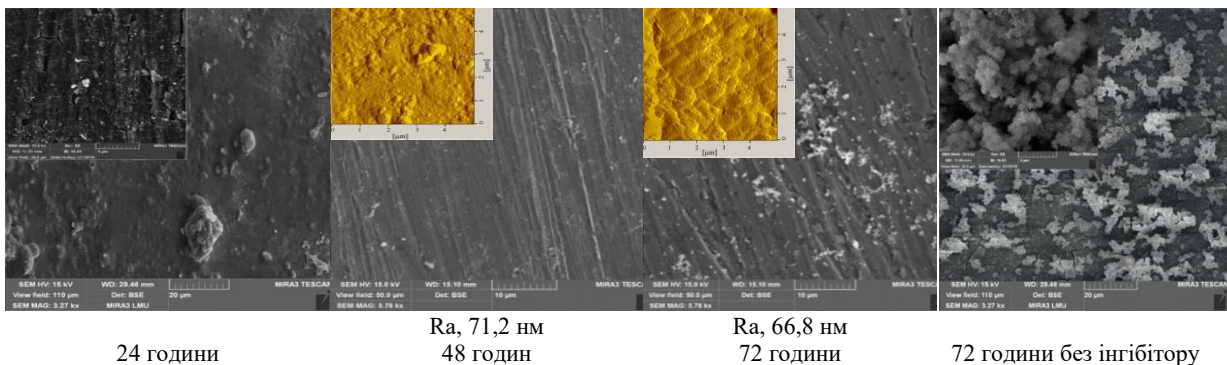


Рисунок 14 – SEM ( $\times 10 \mu\text{m}$ ) та АСМ зображення поверхні сталі 3 залежно від тривалості формування захисної плівки EJВ у 0,5 М NaCl.



Результати ІЧ-спектральних досліджень (рис.15) з поверхні зразків після 24 та 48 годин формування плівки вказують на суттєву їх різницю.

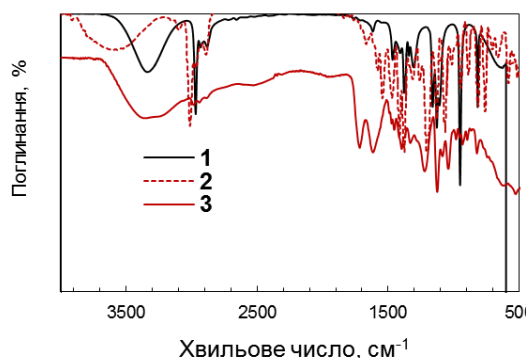


Рисунок 15 – ІЧ-спектри екстракту винограду (1) і з поверхні сталі 3, експонованої 24 години (2) та 48 годин (3) у 0,5 М NaCl із ЕЖВ (концентрація 5 мл/л).

Після 48 годин відзначається присутність смуг поглинання, що: 1) відповідають коливанням основних класів сполук, які ідентифіковано у екстрактах; 2) притаманні  $\nu$  (C=C) групам в області 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні адуктам полімеризації та конденсації органічних сполук; 3) відповідають смугам поглинання, що притаманні для C6-C3-C6 флавоноїдного скелету полімерних флаван-3-олів. Таким чином, можна зробити припущення, що інгібування корозії здійснюється не тільки вихідними сполуками, але й продуктами їх хімічних перетворень. Так, речовини

здатні піддаватися різного роду перетворенням як на електродах, так і/або у водному розчині із послідуною їх адсорбцією, викликаючи вторинне інгібування корозійного процесу, і виступати в ролі його проінгібіторів.

Методом РХ-МС досліджено компонентний склад 0,5 М NaCl, що містив інгібіторів. Ідентифіковано продукти хімічного перетворення: флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів (24–44%) (рис. 16).

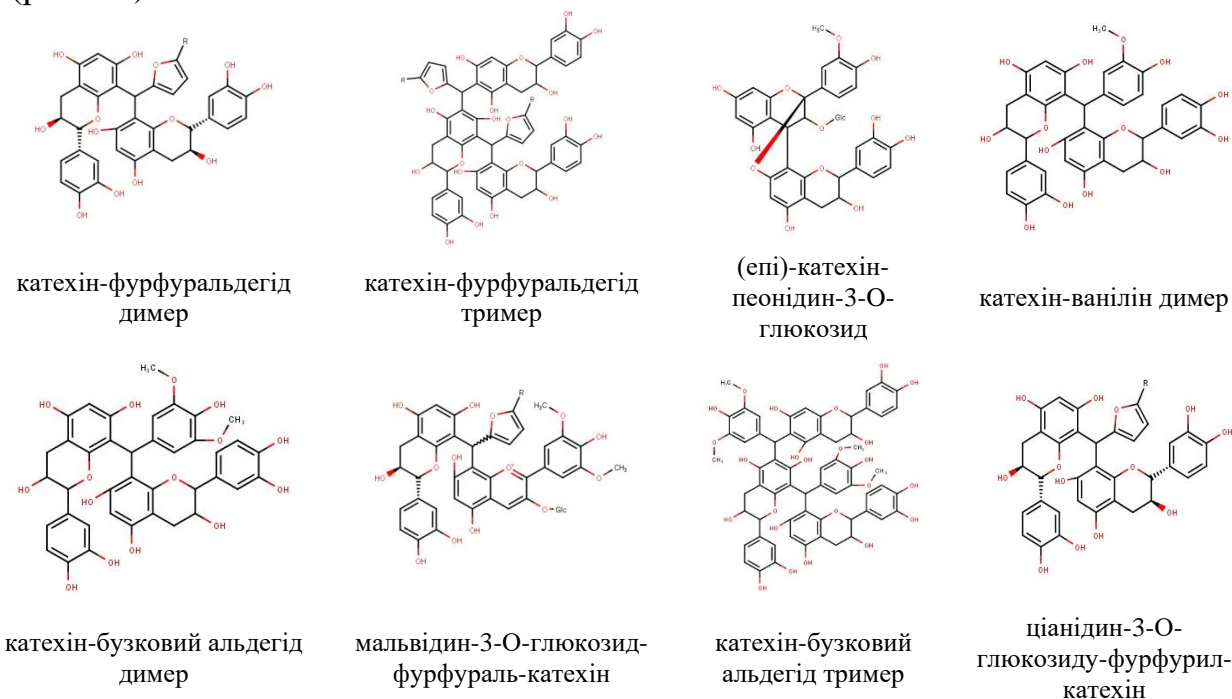


Рисунок 16 – Флаванол-антоціанові та флаванол-альдегідні аддукти.

Ідентифіковано флаванол-антоціанові аддукти: пеонідин-глюкозид-(епі)катехін (2,8–5,2%); пеонідин-глюкозид-8-етил-(епі)катехін (2,8-3,2%);

пеонідин-кумароїлглюкозид-8-етил-(епі) катехін (1,2-3,8%), а також аддукти взаємодії мальвідину-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін (4,1–6,2%) та адукт цианідину-3-О-глюкозиду-фурфурил-катехіну (3,1–9,2%). Флавонол-альдегідні аддукти: процианідин В3-фурфуральдегід (2,1-4,0%), димери і тримери катехін-фурфуральдегіду (4,1–3,5%), катехін-бузкового альдегіду (3,5–6,1%). З метою встановлення здебільшого перетворення у об'ємі розчину, або на поверхні сталі проведено порівняльні дослідження зміни миттєвого значення швидкість корозії за двох різних умов формування плівки (Рис. 17).

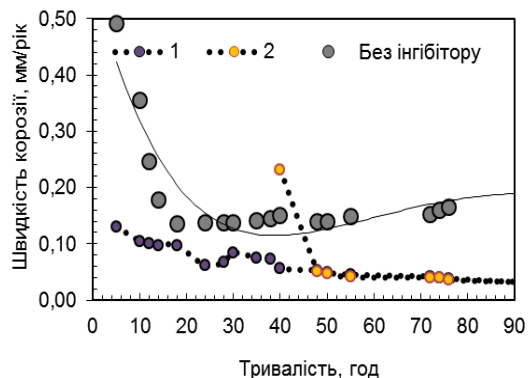


Рисунок 17 – Миттєва швидкість корозії сталі 20, визначеної методом поляризаційного опору в 0,5 М NaCl за різних умов формування плівки:

1 - електроди експоновано 5 годин у розчині, в який попередньо за 48 годин введено інгібітор;

2 – електроди експоновано 53 години у розчині, що одразу містив інгібітор.

підставу вважати, що інгібування корозійного процесу здійснюватися за рахунок адсорбції як вихідних сполук рослинних екстрактів, так і продуктів їх хімічного перетворення. Останні відбуваються переважно в об'ємі електроліту, однак не виключено, що частково і на поверхні електрода, а рослинні екстракти можна вважати проінгібіторами корозійного процесу.

У процесі формування плівки відбувається адсорбція сполук хімічного перетворення, що є додатковим бар'єром для доступу кисню до поверхні сталі. Специфічна адсорбція плівки на поверхні сталі підтверджується наявністю ефекту захисної післядії інгібіторів. Таким чином, встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, який формує бар'єрний адсорбційно-полімеризаційний шар на сталевій поверхні.

Перший варіант — зразок витримували протягом 5 годин у водному розчині, в який попередньо за 48 годин було введено інгібітор (система 1). Другий варіант — давач витримували 53 годин у водному розчині, що містив одразу інгібітор (система 2). Співставлення результатів свідчить про практичну однаковість швидкість корозії вже після 60 годин (0,05 мм/рік). Отриманні дані також узгоджується із результатами масометричних методів визначення ефективності дії. Методом скануючої електронної мікроскопії підтверджено формування захисних плівок із типовою морфологією та елементним складом (Рис. 16). Отже, комплекс досліджень та оцінка впливу інгібіторів на кінетику електродних реакцій корозії дає

На основі квантово-хімічних розрахунків індексів реакційної здатності, електронних і енергетичних характеристик молекул (рис. 18), а також моделюванням міжфазної взаємодії та енергії адсорбції із поверхнею сталі методом обчислювальної молекулярної динаміки підтверджено більш високу адсорбційну активність флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів, порівнюючи із індивідуальними сполуками рослинних екстрактів.

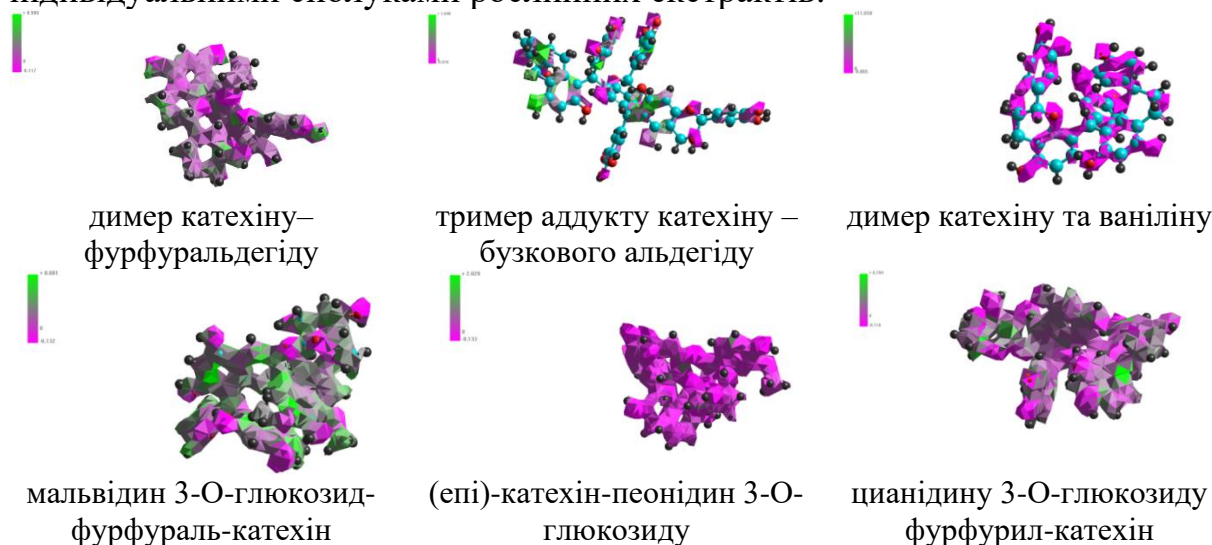


Рисунок 18 – Структура флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів після оптимізації молекул їх геометрії (Hyper Chem 7.0, RHF розрахунок за методом MNDO-PM3), розподіл ESP.

Реакційна здатність функціональних груп, що встановлена також за розрахунками розподілу електронних зарядів в фрагментах аддуктів, є найбільшою на атомах кисню функціональних груп. Поєднання в них реакційно здатних фрагментів, що просторово розташовані у різних площинах із збільшеною кількістю гідроксильних груп, здатні як до  $\pi$ - $\pi$  взаємодії, так і донорно-акцепторного зв'язку із поверхнею металу, підвищує їх адсорбційну активність ( $-\Delta E_{\text{адсорбції}}=380-420$  ккал/моль) і, як наслідок, екрануючу та інгібуючу здатність.

**Шостий розділ** дисертації присвячено розробці та дослідженню захисних властивостей комбінаційних інгібіторів корозії (КІ) на основі природних органічних сполук та 3-амінопропілтриетоксісілану у корозійно-агресивному водному і атмосферному середовищах. Композиції на основі рослинних екстрактів (КІ-ЕЖВ, КІ-ЕЖА, КІ-ЕЖП, КІ-ЕЖТ) характеризуються нададитивністю дії компонентів. Встановлено, що значення коефіцієнтів синергізму  $K_c$  залежать від корозивності середовища та варіюються в діапазоні 1,5–3,5. Застосування комбінаційних інгібіторів збільшує термін інгібуючої дії і забезпечує високий рівень захисту сталі при збільшеній тривалості корозійних випробувань ( $Z=99,5-99,9$  %) до 600 годин у модельних корозійно-агресивних нейтральних водних розчинах ( $\gamma=20-36$ ). Інгібітори є ефективними за підвищених температур (30–50 °C) ( $Z=99,5-99,9$  %) та в умовах потоку рідини ( $Z=98\%$ , 7 діб), а також

проявляють ще більш значний ефект післядії у корозійно-агресивних водних середовищах, порівнюючи із рослинними екстрактами.

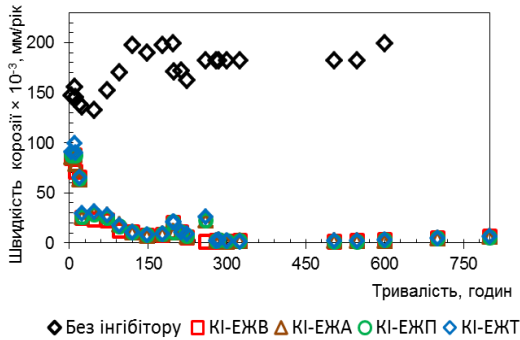
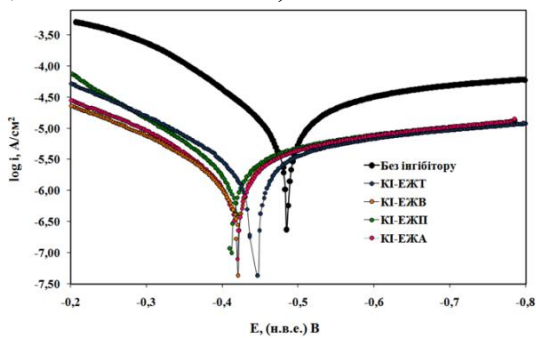


Рисунок 19 – Визначена методом поляризаційного опору швидкість корозії сталі 20 ( $\tau$ , год.) у 0,5 М NaCl з додаванням 0,3 мл/л комбінаційних інгібіторів.

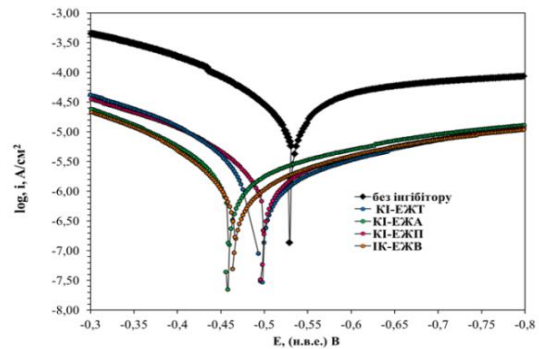
Оцінка інгібуючої дії за миттєвим значенням швидкості корозії, яка визначена методом поляризаційного опору вказує, що при використанні синергічних сумішей після 800 годин корозійних випробувань швидкість корозії становить 0,002–0,004 мм/рік (рис. 19). Дослідження електрохімічної поведінки сталі (рис. 20) при використанні комбінаційних інгібіторів у водних розчинах різної мінералізації вказує, що вони, порівняно із рослинними екстрактами, в більшій мірі впливаючи на катодний процес, підвищують поляризацію катодних

( $\Delta E=0,11-0,16$  В) та анодних реакцій корозійних процесів ( $-\Delta E=0,11-0,13$  В).



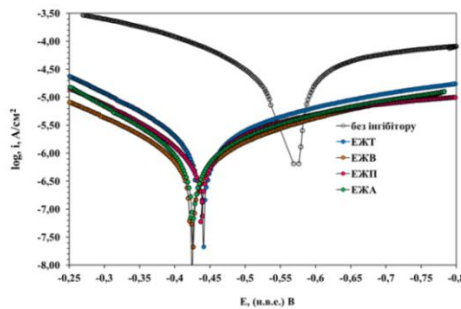
Водно-сольовий розчин № 1

Масова концентрація, мг/дм <sup>3</sup> , компоненту				
NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>
243,0	25,0	192,0	8,0	5,0



Водно-сольовий розчин № 3

Масова концентрація, мг/дм <sup>3</sup> , компоненту					
NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
-	-	213,0	138,0	333,0	-



Водно-сольовий розчин № 5

Масова концентрація, мг/дм <sup>3</sup> , компоненту					
NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
82,0	-	74,0	80,0	-	82,0

Рисунок 20 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 3 у розчинах без та при використанні комбінаційних інгібіторів (витримка у 96 годин).

Використання комбінаційних інгібіторів у цілому призводить до зменшення густини струму корозії ( $I_{кор}$ ) для досліджуваних сумішей у 22–17; 12–10; 19–16 та 19–17 раз для ІК-ЕЖВ, ІК-ЕЖА, ІК-ЕЖП та ІК-ЕЖТ, відповідно у водних розчинах різної мінералізації. Подальші дослідження були спрямовані на встановлення зв'язку між синергізмом і структурними характеристиками, кінетикою формування та складу захисних плівок/поверхневих шарів, утворених на поверхні сталі у водному середовищі.

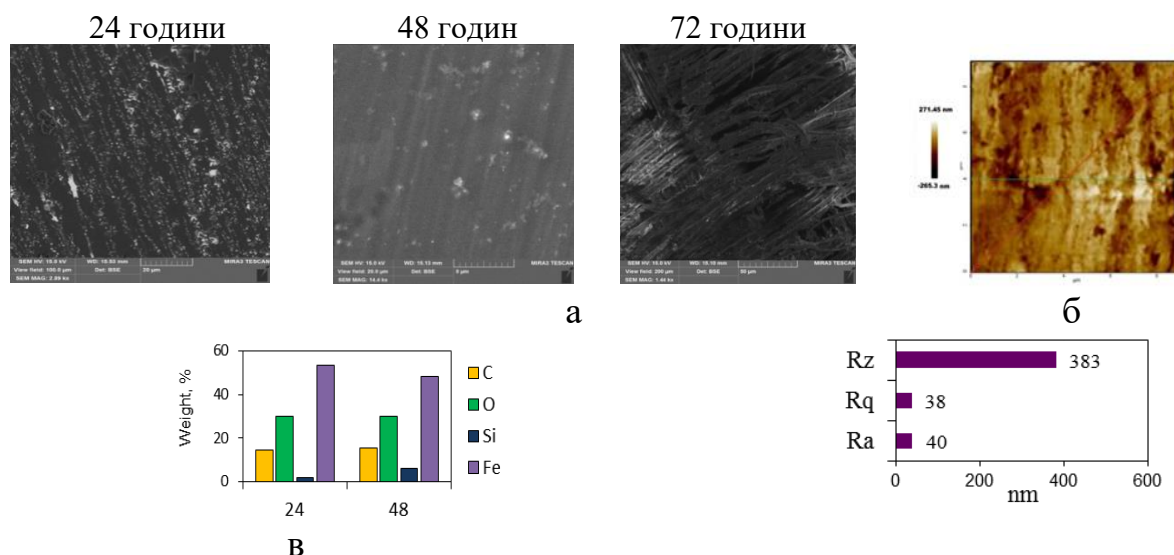


Рисунок 21 – СЕМ (а) та АСМ (б) зображення поверхні сталі 3 та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія точкового спектра (в) залежно від тривалості формування плівки комбінаційним інгібітором КІ-ЕЖВ у розчині 0,5 М NaCl.

Аналогічно до індивідуальних рослинних екстрактів, комбінаційні інгібітори мають пролонгований характер кінетики формування адсорбційної плівки. Методом скануючої електронної мікроскопії сумісно із енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією точкового спектра сталі підтверджено, що формування плівки у водному середовищі супроводжується зміною морфології поверхні зразків та компонентним складом (рис. 21). Так, зі збільшенням тривалості експозиції від 24 до 72 годин відбувається поступове формування більш щільної, полімер подібної плівки зі збільшеним відносним вмістом силіцію  $wt.\% = 1,5–6,1$ . Результати атомно-силової мікроскопії після 48 годин формування свідчать, що товщина сформованих плівок для комбінаційних інгібіторів знаходиться в діапазоні 60–900 нм.

Сукупність експериментальних досліджень і результати проведених ІЧ-спектральних (рис. 22) досліджень дали змогу сформулювати закономірності щодо механізму формування захисного шару та підтвердити, що процес утворення плівки комбінаційними інгібіторами у водному розчині супроводжується їх структурними змінами, які можна

окреслити у спільні закономірності, а саме: - в період перших 24 годин відбувається гідроліз певної частини силану, утворення молекул трисиланолу з подальшою їх взаємодією через реакційні силанольні групи Si-OH з поверхнею металу і формування металсилоксанових ковалентних зв'язків Si-O-Fe, взаємодія між молекулами трисиланів з утворенням валентних коливань зв'язків  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$  та процес сополімеризації сполук екстракту з трисиланом і формування  $\nu_{as}(\text{Si-O-C})$ .

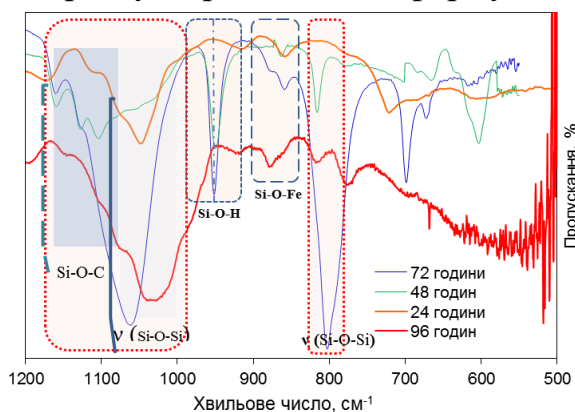


Рисунок 22 – ІЧ-спектри з поверхні сталі 3, експонованої протягом 24-96 годин у 0,5 М NaCl із вмістом KI-ЕЖТ (0,3 мл/л) у деталізованому діапазоні 500–1200  $\text{cm}^{-1}$ .

полімеризованої за будовою плівки. Закономірністю після 48 годин формування є роздвоєння широкого піку в діапазоні 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$ , що вказує на гібридну, сітчасту структуру плівки, яка містить, як валентні коливання  $\nu_{as}(\text{Si-O-Fe})$  та  $\nu_{as}(\text{Si-O-C})$ , так і ковалентні силоксанові зв'язки (Si-O-Si) у складі циклічних силоксанових одиниць та довгих лінійних ланцюгах. На 96 годину формування плівки спостерігається хвилеподібний характер коливань меншої інтенсивності в діапазоні 1100–1200  $\text{cm}^{-1}$ , і суттєве збільшення інтенсивності валентних коливань  $\nu_{as}(\text{Si-O-Fe})$ , що вказує на протікання більш виражених процесів полімеризації. Узагальнюючи результати, можна зробити висновок, що синергетичне підвищення інгібуючої ефективності за сумісної дії комбінацій рослинних екстрактів із органосиланом відбувається внаслідок перебігу хемосорбційних процесів з утворенням силоксанових (Si-O-Si), (Si-O-C) та металсилоксанових (Si-O-Fe) зв'язків, що сприяє формуванню на поверхні металу полімер подібної плівки із сітчастою структурою, яка складається із молекул рослинного екстракту/сполук їх хімічного перетворення та продуктів їх сополімеризації з органосиланом. Зображення морфології поверхні підтверджує сітчасту структуру адсорбційно-полімеризаційної плівки (рис. 23).

Впродовж 24 години відбувається формування плівки, що складається в основному із хемосорбованих молекул рослинного екстракту/сполук їх хімічного перетворення та незначної кількості продуктів їх сополімеризації з органосиланом. Протягом 48-72 годин збільшується інтенсивність коливань, що відповідає Si-OH силанольній групі, та підтверджує спільну закономірність гідролізу алкоксильних груп силану у надлишку після 48 годин та поступовому його включенню у сумісний процес формування

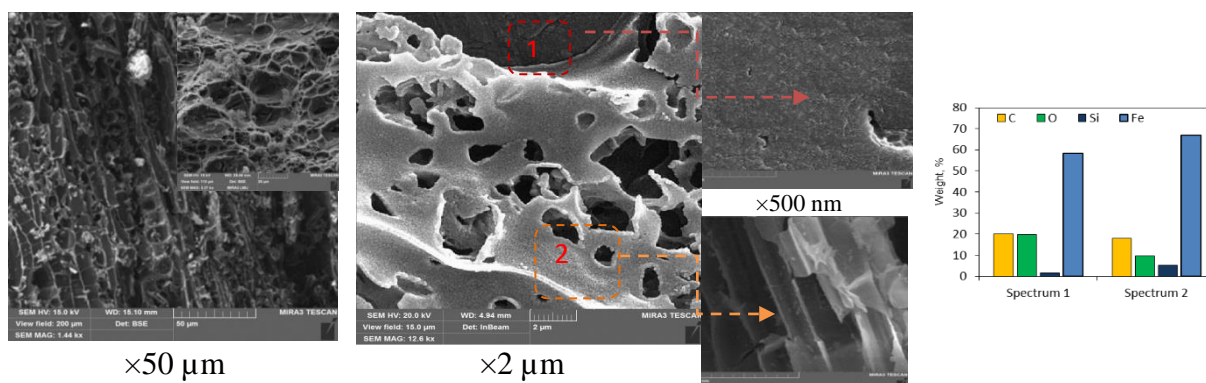


Рисунок 23 – SEM-EDX (енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія точкового спектра ( $\times 2 \mu\text{m}$  та  $500 \text{ nm}$ ) та морфологія поверхні зразка після 560 годин (24 доби) корозійних випробувань комбінаційним КІ-ЕЖВ у розчині  $0,5 \text{ M NaCl}$ .

Чітко прослідковується характерна сітчаста будова та наявності більше ніж одного шарів плівки із різною структурою та елементним складом. Із отриманих знімків SEM-EDX точкового спектра встановлено, що склад поверхні різниться. Внутрішній шар плівки містить меншу відносну кількість Силіцію  $1,9\%$ , в той час як зовнішній збільшену його кількість —  $5,2\%$ .

Застосування розроблених комбінаційних інгібіторів збільшує ефективність та тривалість інгібуючої дії в умовах періодичної конденсації вологи, що моделює умови атмосферної корозії. Значення розрахованих коефіцієнтів синергізму  $K_c$  при конденсації плівки вологи різної мінералізації варіюється в діапазоні 3–24. Результатами електрохімічних вимірювань поляризаційного опору сталевого електрода при періодичній конденсації вологи, на яких попередньо сформовані плівки леткими сполуками комбінаційних інгібіторів, значно вищі протягом періоду корозійних випробувань (1000 годин) і варіюються в діапазоні  $70\text{--}100 \text{ k}\Omega$  (рис.24).

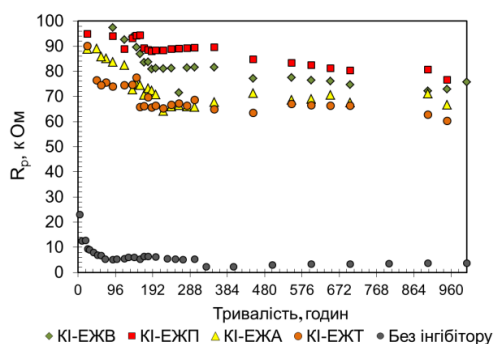


Рисунок 24—Залежність поляризаційного опору сталевих електродів від тривалості експозиції в умовах періодичної конденсації вологи і з плівкою отриманою комбінаційними інгібіторами.

Розраховані коефіцієнти гальмування за значенням поляризаційного опору складають для КІ-ЕЖВ ( $\gamma=31,7$ ), КІ-ЕЖА ( $\gamma=33,3$ ), КІ-ЕЖП ( $\gamma=29,0$ ), КІ-ЕЖТ ( $\gamma=26,1$ ).

Методами поляризаційного опору та вольтамперометрією за впливом на кінетику парціальних реакцій корозії оцінювали адсорбцію комбінаційних інгібіторів на поверхні сталі. Використання комбінацій сумішей із силаном як летких інгібіторів дозволяє більшою мірою

пригнітити реакцію катодного процесу, внаслідок поступового (24–48 год.) формування на поверхні сталі щільної бар'єрної плівки, що призводить до значного підвищення захисної дії (рис. 25).

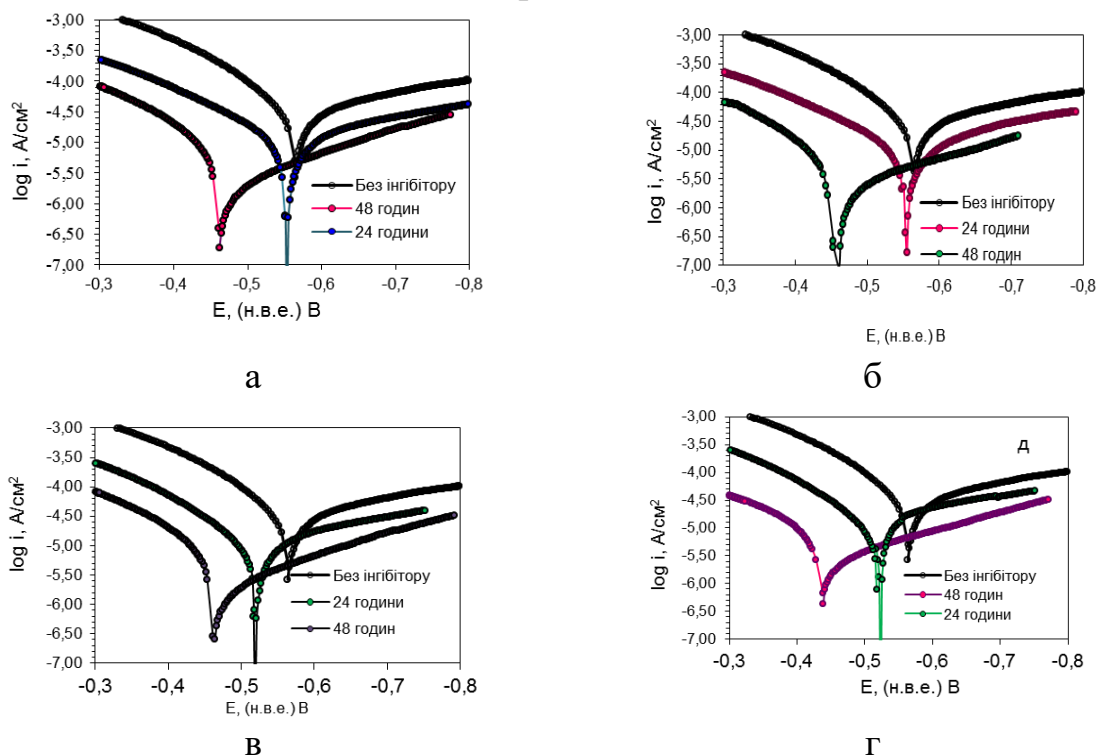


Рисунок 25 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі в розчині  $30 \text{ мг/дм}^3 + \text{NaCl}$  та  $50 \text{ мг/дм}^3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  і з плівкою, отриманою після формування 24 та 48 годин: а - КІ-ЕЖВ, б - КІ-ЕЖА, в - КІ-ЕЖП, г - КІ-ЕЖТ.

Зображення СЕМ та АСМ підтверджують, що після 72 годин формування плівки, шорсткість поверхні збільшується, однак спостерігається утворення щільної структури із високим ступенем полімеризації/поліконденсації (рис. 26). Отже, використання комбінаційних сумішей як легких інгібіторів корозії призводить до формування багат шарової органічної захисної плівки на металі, яка ефективно ізолює його від корозійного середовища. Розраховані за результатами АСМ товщини плівок, сформованих комбінаційними інгібіторами, становлять 30–75 нм і свідчить, що синергізм захисної дії не пов'язаний із суттєвим потовщенням адсорбційних плівок.

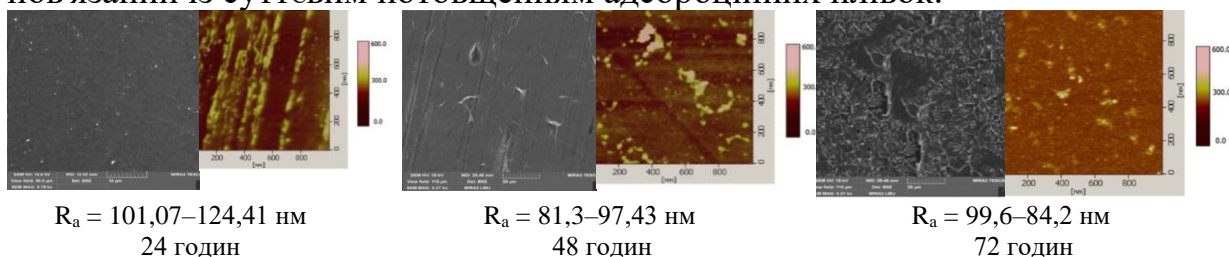


Рисунок 26 – Морфологія поверхні зразків (СЕМ та АСМ зображення) після 24-72 годин формування плівки легкими сполами комбінаційного інгібітору КІ-ЕЖВ.



За 24–48 годин відбувається формування рівномірного шару за зовнішнім виглядом «полімерподібної» структури. Прослідковується кореляція між морфологічними змінами структури та хімічними процесами формування плівки на поверхні сталі за експериментально встановленими характеристичними ІЧ-смугами. Спільна адсорбція летких сполук екстрактів та силану забезпечує поетапне формування декілька шарової адсорбційно-полімеризаційної плівки із закономірностями, що встановлені й описані, у водному розчині.

Отже, розроблені комбінаційні суміші при їх використанні як інгібіторів атмосферної корозії сталі та у корозійно-агресивних водних середовищах проявляють синергетичний ефект дії, що пов'язано з полімеризацією захисного шару в процесі формування і як наслідок утворення плівки з високими екрануючими властивостями. Такі висновки підтверджуються результатами мікроскопічних досліджень плівки після корозійних випробувань, де прослідковується як мінімум двошарова будова із різною структурою та елементним складом (рис. 27).

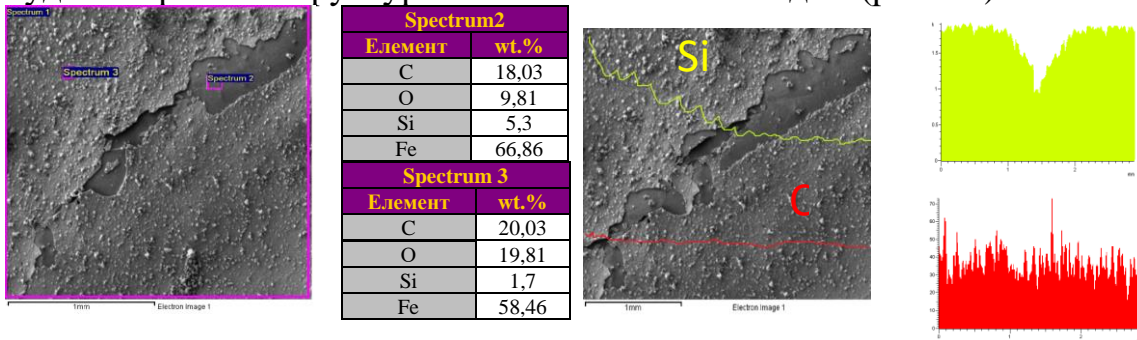


Рисунок 27 – СЕМ поверхні та елементний склад ділянки зразка після 96 годин формування захисної плівки комбінаційним інгібітором КІ-ЕЖВ та 10 діб корозійних випробувань в умовах періодичної конденсації вологи.

Таким чином, в обох корозійних середовищах формування захисної плівки комбінаційними інгібіторами відбувається за складним ступінчастим адсорбційно-полімеризаційним механізмом. Додатково встановлено, що інгібіторні композиції забезпечують захист кольорових металів (мідь, латунь) в умовах атмосферної корозії та у нейтральному водному середовищі ( $Z=99,5\text{--}99,9\%$ ) (рис. 28).

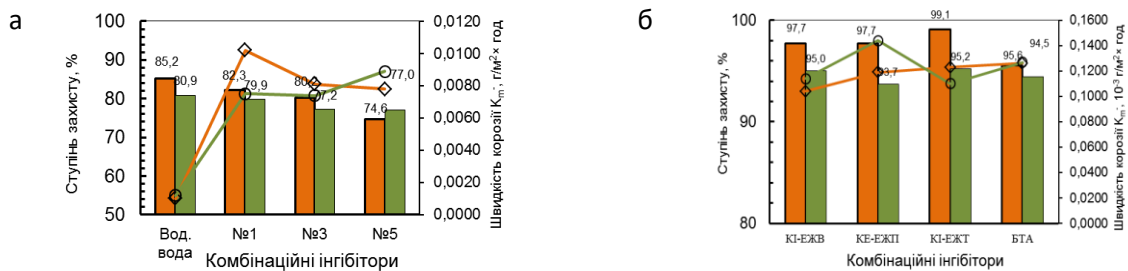


Рисунок 28 – Швидкість корозії та ступінь захисту КІ-ЕЖВ у водних середовищах після 15 діб експонування та в умовах періодичної конденсації вологи при використанні інгібіторів як ЛІАК після 60 діб.

7 розділ присвячено застосуванню розроблених інгібіторів на практиці протикорозійного захисту. Отримано паспорт безпеки для інгібіторів, що підтверджує їх екологічну безпечність при використанні. Представлені результати апробації та дослідно-промислових випробувань розроблених композицій. Порівняння розроблених інгібіторів із промисловими комерційними аналогами свідчать, що вони не поступаються за ефективністю дії інгібіторам корозії для водних середовищ серії ITSWATER™ (CG-717, 719) і Технохімреагент, а відмінними рисами є екологічність та економічність (рис. 28).

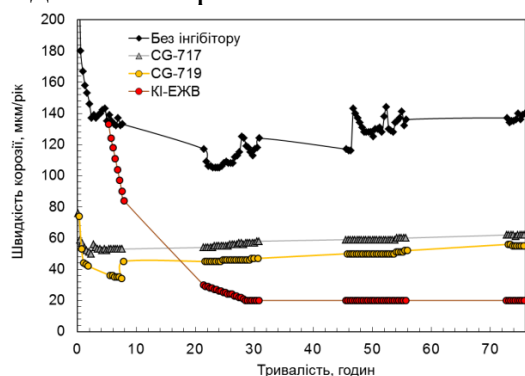


Рисунок 29 – Швидкість корозії стальних електродів у дніпровій воді із вмістом інгібіторів корозії (1,5 мг/л, T=30 °C)

Ефективність використання розроблених інгібіторів корозії комплексної дії сталі та кольорових металів у водних та повітряних середовищах підтверджена дослідно-промисловими випробуваннями спільно із ПАТ «ДГМ ГРУП» (м. Дніпро), ТОВ «КРОН» (м. Дніпро), АТ «Дніпротяжмаш» (м. Дніпро), ВАТ «Ковельмолоко» (м. Луцьк), ТОВ «ПКФ «СТАНКОГИДРОСЕРВИС» (м. Дніпро), ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро).

Підтверджені ефективні параметри для використання у водних нейтральних середовищах: рекомендовані концентрації 0,5 – 0,8 мл/л для водних розчинів різної агресивності (водно-сольові розчини різного ступеня мінералізації); 1,0–1,2 мл/л для систем водоохолодження із відкритим контуром із коефіцієнтом упарювання  $\sim 2$ , та для систем водоохолодження із закритим контуром 0,5 мл/л. Як добавку до МОР/ЗОР синтетичного із вмістом інгібітору рекомендовано використовувати в концентрації 0,75-10%. Підтверджено перспективність використання розроблених композицій (до 5 %) у складі лакофарбового покриття для захисту сталі в умовах атмосферного середовища.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі набуло подальшого розвитку вирішення важливої науково-практичної проблеми підвищення корозійної стійкості металів в атмосферних умовах та водних нейтральних середовищах шляхом використання екологічно безпечних, багатокомпонентних за складом рослинних екстрактів і комбінаційних сумішей на їх основі із триалкоксисиланом

1. На основі комплексу досліджень корозійно-електрохімічної поведінки в атмосферному та корозійному водному середовищі представників основних груп сполук плодово-ягідних культур

запропонована класифікація та обґрунтовано критерії вибору цільового вилучення декількох груп сполук (поліфенольних та терпенових) для створення інгібіторів корозії комплексної дії. Для широкого переліку поліфенольних та терпенових сполук встановлені закономірності зв'язку їхніх захисних властивостей з хімічними перетвореннями на поверхні сталі та у корозійному водному середовищі.

2. Запропоновано підхід до створення «зелених» інгібіторів корозії сталі, що базується на використанні трикомпонентного розчинника  $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}$  для отримання екстрактів жомів плодово-ягідних культур комплексної інгібувальної дії, з варіативним індексом полярності 5,9–6,3, який є критеріальним параметром для вилучення двох груп природних органічних сполук: терпенових та поліфенольних. На основі теоретичних (моделі COSMO-RS, симплекс-гратчастого планування) та експериментальних досліджень встановлено, що оптимальним є використання трикомпонентного розчинника  $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}$  із відсотковим співвідношенням складових у діапазонах 50–40%:25–30%:15–25%, відповідно.

3. На основі квантово-хімічно розрахованих параметрів електронної структури сполук теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено зв'язок між антиоксидантною активністю та інгібуючою здатністю терпенових і поліфенольних груп сполук. Уперше запропоновано використання антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої дії рослинних екстрактів.

4. На основі результатів методів газової та рідинної хромато-мас-спектрометрії, високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) встановлено якісний склад та кількісний вміст основних класів сполук, що екстрагуються з жомів плодово-ягідних культур (винограду, абрикоса, персика та томату) системою розчинників  $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}$ . Визначено, що екстракти містять альдегіди (14,34–29,19%), кетони (1,07–7,7%), спирти (1,5–8,4%), терпенові/монотерпенові феноли (8,06–12,34%), поліфенольних сполуки — флавоноїди, фенольних кислоти (16,59–21,12%), антоціани (10,7–17,75%), флавоноли (9,9–14,75%). Леткими сполуками екстрактів є: 10 альдегідів — гексаналь, гептаналь, бутаналь, ( $E,E$ )-2,4-гексادیеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), естер (гексилацетат), спирт (1-гексанол), кетони ( $\beta$ -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен,  $\beta$ -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол,  $\alpha$ -терпеніол).

5. Прискореними експериментальними та натурними випробуваннями доведена висока протикорозійна ефективність екстрактів жомів плодово-ягідних культур як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією на зразках слабоагресивної ( $Z=99\%$ ) та мінералізованої плівки вологи ( $Z=96\text{--}99\%$ ), а також в умовах різного ступеня вологості атмосфери (40–80%) ( $Z=75\text{--}96\%$ ).

6. На основі комплексу корозійно-електрохімічних, мікроскопічних, спектральних методів аналізу встановлено закономірності формування на поверхні сталі захисних плівок леткими сполуками рослинних екстрактів у атмосферному середовищі. Виявлено пролонгований процес утворення на захисній плівці леткими сполуками екстрактів, зумовлений кінетикою їхнього випаровування і утворенням адсорбованих шарів, хімічними та структурними перетвореннями на поверхні сталі (в адсорбованих шарах). Доведено, що процес фазового переходу летких сполук описується екстремальною залежністю із закономірною послідовністю в часі: 12 годин спирти та альдегіди (< аліфатичні); 24–48 години — альдегіди (< ароматичні), кетони та терпенові феноли; 48–72 — терпеноїди. Встановлено формування бар'єрного адсорбційно-полімеризаційного шару леткими сполуками екстрактів і продуктами їхньої конденсації та полімеризації, що супроводжується збільшенням товщини захисної плівки (від 25 до 40 нм).

7. Виявлено, що рослинні екстракти забезпечують ефективний протикорозійний захист сталі у водних розчинах в статичних умовах при 20–50 °C ( $Z=96-99\%$ ), а також у динамічних умовах циркуляції водного розчину ( $Z=95-84\%$ ) в інтервалі температур 20–40 °C та здатні зберігати ефект захисної післядії, що розширює можливість їх використання у значному сегменті промисловості.

8. На основі комплексу корозійних (гравіметричних, електрохімічних методів дослідження), мікроскопічних та ІЧ-спектральних методів аналізу доведено, що у водному середовищі закономірністю формування захисних плівок компонентами екстрактів жомів плодово-ягідних культур є пролонгований процес формування продуктів реакції конденсації, а саме флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів, що, як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу і обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів до 98%. Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, що формує адсорбційно-полімеризаційний шар із сталевую поверхнею, які знаходиться у водному середовищі.

9. На основі квантово-хімічно розрахованих параметрів електронної структури флавонол-антоціанових та флавонол-альдегідних аддуктів уперше встановлено, що поєднання в них реакційноздатних фрагментів, які просторово розташовані у різних площинах зі збільшеною кількістю гідроксильних груп, здатних до  $\pi-\pi$  взаємодії і донорно-акцепторного зв'язку із поверхнею металу, підвищує їхню адсорбційну активність і, як наслідок, інгібуючу здатність. Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, який формує бар'єрний адсорбційно-полімеризаційний шар на сталі.

10. Розроблено високоефективні інгібіторні композиції на основі природних органічних сполук екстрактів та триалкоксисилану, які можна використовувати для запобігання корозії металів у водно-сольових

нейтральних розчинах і як леткі інгібітори для тимчасового протикорозійного захисту від атмосферної корозії. Синергетичне підвищення інгібувальної ефективності відбувається неслідок перебігу хемосорбційних процесів з утворенням силоксанових (Si-O-Si), (Si-O-C) та метал-силоксанових (Si-O-Fe) зв'язків, що сприяє формуванню на поверхні металу полімерподібної плівки. Остання складається із молекул рослинного екстракту та сполук їхнього хімічного перетворення, а також продуктів сополімеризації з 3-амінопропілтриетоксисиланом.

11. Дослідно-промисловими випробуваннями та апробацією на підприємствах України доведена практична доцільність застосування нових, екологічно безпечних інгібіторів корозії для тимчасового протикорозійного захисту під час зберігання, транспортування в умовах атмосферної корозії та у водних нейтральних середовищах. Отримано паспорт безпеки для інгібіторів, що підтверджую їх екологічну безпечність. Розроблені інгібітори мають комплексну дію і за своєю ефективністю не поступаються або перевищують ефективність відомих вітчизняних селективно діючих інгібіторів корозії металів. Запропоновано та апробовано використання інгібіторів у складі змащувально-охолоджуючих рідин та лакофарбових покриттів, що дозволило підвищити короткостроковий захист після технологічних операції з їхнім використанням. Застосування отриманих результатів дисертаційної роботи сприяє розвитку шляхів вирішення важливої науково-практичної проблеми захисту від корозії металів у корозійно-агресивних водних та атмосферному середовищах, що має значний позитивний ефект, сприяє збереженню металофонду країни та економії ресурсів країни.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані наукові результати, представлені у дисертації:

1) Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія / Трус І.М., **Воробйова В.І.**, Галиш В.В., Скиба М.І. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 216 с. ISBN 978-617-8052-78-2. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 із 4 розділів.*

2) Розділ у монографії. Characterising the phytochemical, antioxidant and inhibition properties of the apricot pomace extract (*Prunus armeniaca L.*). **Vorobyova V.**, Skiba M., Shakun A. Innovations in science: The challenges of our time. ISBN 978-77192-422-1. Accent Graphics Communications and Publishing, 1807-150, Charlton st. East, Hamilton, Ontario, Canada., – 2018. – P. 508–514. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні підрозділу 4.1 у 4 розділі.*

- 3) Розділ у монографії. Development of Green Vapor Phase Corrosion Inhibitors. Corrosion Protection of Metals and Alloys Using Graphene and Biopolymer Based Nanocomposites. **Vorobyova V.**, Chygyrynets O., Skiba M. Taylor & Francis Ltd. London, United Kingdom. ISBN10 1138046655. – 2020. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.*
- 4) Розділ у монографії. Zhuk T., **Vorobyova V.**, Skiba M. By-products of apricot processing as a source of functional compounds: antioxidants and inhibitor of corrosion. Scientific development and achievements: monograph. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 4, P. 209–221. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу.*
- 5) **Vorobyova V.** Agri-food wastes extract as sustainable-green inhibitors corrosion of steel in sodium chloride solution: A close look at the mechanism of inhibiting action / **V. Vorobyova**, M. Skiba, E. Gnatko // South African Journal of Chemical Engineering. – 2023. – № 43. – P. 273–295. (Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок — ідея роботи, проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*
- 6) **Vorobyova V.** Quebracho tannin as corrosion inhibitor in neutral media and novel rust conversion agent for enhanced corrosion protection / **V. Vorobyova**, O. Sikorsky, M. Skiba, G. Vasyliiev // South African Journal of Chemical Engineering. – 2023. – 44. – P. 68–80. (Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок — ідея роботи, проведення експериментальних досліджень з корозійно-електрохімічних властивостей інгібітору у водному середовищі, написання статті.*
- 7) **Vorobyova V.** Evaluating the synergistic effect of peach pomace extract and organosilane on corrosion inhibition of steel in industrial water media / **V. Vorobyova**, M. Skiba, V. Dzhyndzhoian, O. Linucheva. Inorganic Chemistry Communications. – 2023. – 153. – P. 110773. (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — ідея роботи, проведення експериментальних досліджень з корозійно-електрохімічних властивостей інгібітору, написання статті.*
- 8) **Vorobyova V.** Green extraction of phenolic compounds from grape pomace by deep eutectic solvent extraction: physicochemical properties, antioxidant capacity / **V. Vorobyova**, G. Vasyliiev, M. Skiba, S. Frolenkova, J. Zaporozhets, O. Gnatko, O. Linyucheva // Chemical Papers. – 2023. – 77. – P. 2447–2458. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
- 9) **Vorobyova V.** Corrosion Protective Performance of "Green" Organic Compounds and Organosilane Films on Steel / **V. Vorobyova**, M. Skiba, J. Zaporozhets et al. // Silicon. – 2022. – №14. – P. 12733–12752. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — визначення напрямку дослідження, аналіз результатів, написання статті.*
- 10) **Vorobyova V.I.** Potential of tomato pomace extract as a multifunction inhibitor corrosion of mild steel / **V.I. Vorobyova**, M.I. Skiba // Waste and

Biomass Valorization. – 2022. – Vol.337. – 13(7). – P. 3309–3333. (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — ідея роботи, проведення досліджень, аналіз даних, написання статті.*

11) **Vorobyova V.I.** Tomato pomace extract as a novel corrosion inhibitor for the steel in neutral media: the role of chemical transformation of the extract and proinhibition effect / **V.I. Vorobyova**, M.I. Skiba, A.O. Kushko // Journal of Molecular Structure. – 2022. – P. 133155 (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — гіпотези механізм формування плівки, захисні властивості інгібіторів, проведення корозійних дослідженнях, підготовка та написання статті.*

12) **Vorobyova V.I.** Extraction of phenolic compounds from tomato pomace using choline chloride-based deep eutectic solvents / **V.I. Vorobyova**, M.I. Skiba, G.S. Vasyliiev // Journal of Food Measurement and Characterization. – 2022. – Vol. 16(2). – P. 1087–1104. (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, аналіз компонентного складу, написання статті.*

13) **Vorobyova V.I.** Inhibition of mild steel corrosion in sodium chloride solution by apricot waste extract obtained from different solvent systems / **V.I. Vorobyova**, M.I. Skiba // Pigment & Resin Technology. – 2022. – Vol. 51(2). – P. 178–185. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

14) **Vorobyova V.** Peach pomace extract as novel cost-effective and high-performance green inhibitor for mild steel corrosion in NaCl solution: experimental and theoretical research / **V. Vorobyova**, M. Skiba // Waste Biomass Valor. – 2021. P. 1–19. (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — гіпотези про механізм захисної дії інгібіторів, написання статті.*

15) **Vorobyova V.** Enhanced phenolic compounds extraction from apricot pomace by natural deep eutectic solvent combined with ultrasonic-assisted extraction / **V. Vorobyova**, M. Skiba, Y. Miliar // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – №56. – 5. – P. 919–931. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

16) **Vorobyova V.** Peach pomace extract as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion / **V. Vorobyova**, M. Skiba // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. – 2021. – Vol. 7:11. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок — Вибір напряму дослідження, аналіз результатів, написання статті.*

17) **Vorobyova V.** Component composition and antioxidant activity of the blackcurrant (*Ribes nigrum L.*) and apricot pomace (*Prunus armeniaca L.*) extracts / **V. Vorobyova**, M. Skiba, G. Vasyliiev, O. Chygyrynets // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – 56. – 4. – P. 710–719. (Q3,

індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

18) **Воробйова В.І.** Екстракція жмиху томату «зеленим» розчинником та оцінка антиоксидантних властивостей / **В.І. Воробйова**, М.І. Скиба, І.М. Трус, Г.С. Васильєв // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2021. – №2. – С. 59–65. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

19) Vasyliiev G.S. Evaluation of Reducing Ability and Antioxidant Activity of Fruit Pomace Extracts by Spectrophotometric and Electrochemical Methods / G.S. Vasyliiev, **V.I. Vorobyova**, O.V. Linyucheva // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2020. – Vol. 2020. – ID8869436. – P. 1–16. (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

20) Shakun A.S. Influence of solvent on the component composition and antioxidant properties of apricot cake (*Prunus armeniaca L.*) Extracts / A.S. Shakun, **V.I. Vorobyova**, O.E. Chygyrynets, M.I. Skiba // Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 2020, 2913454. (Q2, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

21) **Vorobyova V.I.** Surface modification of the mild steel by multifunctional self-assembling nanolayers from the natural organic compounds of apricot pomace extract / **V.I. Vorobyova**, M.I. Skiba // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2020. – Vol. 700 (1). – P. 63–76. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

22) **Vorobyova V.** Apricot pomace extract as natural corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution: A combined experimental and theoretical approach / **V. Vorobyova**, M. Skiba // Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – Vol. 55. – 1. – P. 210–222. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

23) **Vorobyova V.** Experimental and theoretical investigations of anti-corrosive properties of thymol / **V. Vorobyova**, O. Chygyrynets, M. Skiba // Chemistry & Chemical technology. – 2019. – Vol. 13. – №. 2. – P. 261–268. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

24) **Vorobyova V.** Apricot cake extract as corrosion inhibitor of steel: chemical composition and anti-corrosion properties / **V. Vorobyova**, M. Skiba // Chemistry journal of Moldova. – 2019. – Vol. 14 (1). – P. 77–87. (Q4, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок – узагальнення наукових підходів, проведення експериментальних досліджень, написання статті.*



- 25) **Vorobyova V.** A novel eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor of mild steel / **V. Vorobyova**, M. Skiba, O Chygyrynets' // *Pigment & Resin Technology*. – 2018. – Vol. 48. – №2. – P. 137–147. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
- 26) **Vorobyova V.** Grape pomace extract as green vapor phase corrosion inhibitor / **V. Vorobyova**, O. Chygyrynets', M. Skiba, I. Trus, S. Frolenkova // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2018. – Vol. 12. №3. – P. 410–418. (Q3, індексується базою даних Scopus і Web of Science). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
- 27) **Vorobyova V.** 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde as a volatile inhibitor on the atmospheric corrosion of carbon steel / **V. Vorobyova**, O. Chygyrynets, M. Skiba // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2018. – Vol. 53. 2. – P. 336–345. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
- 28) **Воробйова В.** Вивчення компонентного складу та протикорозійної ефективності продуктів переробки абрикосу (*Prunus armeniaca L.*) / **В. Воробйова**, А. Шакун, І. Трус, О. Сердюк, В.Ткачук, О. Чигиринець // *Технічні науки та технології : науковий журнал / Чернігів. нац. технол. ун-т. – Чернігів : ЧНТУ, – 2018. – №3 (13). – С. 240–250. (фахове видання категорії Б). Особистий внесок полягає у проведенні експериментальних досліджень, написання статті.*
- 29) **Воробйова В.І.** Порівняльна характеристика компонентного складу ізопропанольного та водно-ізопропанольного екстрактів вичавків винограду сорту *Vitislabrusca × Vitisvinifera* / **В.І. Воробйова**, О.Е. Чигиринець, А.С. Шакун // *Технічні науки та технології : науковий журнал / Черніг. нац. технол. ун-т. – Чернігів : Чернігів. нац. технол. ун-т. – 2017. – № 1 (7). – С. 187–189. (фахове видання категорії Б). Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, аналізі результатів, написання статті.*
- 30) Чигиринець О.Е. Формування протикорозійного покриття на поверхні сталі із парової фази силоксанів / О.Е. Чигиринець, **В.І. Воробйова**, М.І. Скиба // *Міжвузівський збірник. “НАУКОВІ НОТАТКИ”*. Луцьк. – 2017.– № 59. – С. 322–325. (фахове видання). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
- 31) **Воробьева В.И.** Противокоррозионная эффективность терпеновых соединений / **В.И. Воробьева**, Е.Э. Чигиринец, М.И. Скиба, Т.Н. Пилипенко, И.Н. Трус // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2016. – №5. – С. 75–80. (фахове видання категорії Б). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
- 32) **Воробйова В.І.** Теоретичні дослідження адсорбційної здатності органічних сполук екстракту відходів переробки винограду / **В.І. Воробйова**, О.Е. Чигиринець, М.І. Скиба // *Технічні науки. Праці*

Чернігівського Державного Технологічного Університету. – 2015. – №.2(25). – С. 215–222. (фахове видання категорії Б). *Особистий внесок — проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

33) Патент на корисну модель № 152897. України. С23F11/00. Спосіб отримання інгібіторів корозії сталі для корозійно-агресивних повітряних та водних середовищ / **Воробйова В.І.**; заявник і власник КПІ ім. Ігоря Сікорського. – u202201939; заявл. 08.06.2022. опубл. 26.04.2023.

34) **Vorobyova V.I.** Estimation of the solubility of polyphenols based on theoretical determined by the COSMO-RS computer modeling method // Матеріали Міжнародної наукової інтернет-конференції, (м. Тернопіль, Україна, м. Переворськ, Польща, 22–23 вересня 2022 р.)/[редкол.: О. Патряк та ін.] ; ГО “Наукова спільнота”; WSSG w Przeworsku.–Тернопіль: ФО-П Шпак В.Б.– С. 39.

35) **Vorobyova V.** Chyhyrynets O. Multifunctional inhibitory compositions based on "green" organic compounds and organosilane. XVI International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials“ (Corrosion-2022). November 15–17, 2022, Lviv, Ukraine: Book of Abstract / Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine; S. Korniy, M.O. Danyliak, Yu. Rizun. – Lviv, 2022. – P. 82.

36) **Vorobyova V.I.,** Skiba M.I., Chygyrynets’ O.E., Pylypenko T.M., Motronyuk T.I. Inhibition efficiency of apricot pomace extract as a “green” corrosion inhibitor. Materials Today: Proceedings. 4th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine–Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry–2019. 2022. Vol. 50. – P. 456–462. (Іноземне видання, Scopus, Web of Science).

37) **Воробйова В.,** Чигиринець О. Дослідження протикорозійної ефективності екстракту жмиха абрикосу як поліфункціонального інгібітору корозії сталі. XV International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials“ (Corrosion-2020). October 15–16, 2020, Lviv, Ukraine: Book of Abstract / Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine; S. Korniy, M.O. Danyliak, Yu. Maksishko. – Lviv, 2020. – С. 207–212.

38) **Воробйова В.,** Чигиринець О., Фатєєв Ю., Курмакова І. Бондар О. Формування нанорозмірних шарів на сталі летких органічних сполук для підвищення захисту від атмосферної корозії. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – № 12. – Львів: Фізико-мех. інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2018 – С. 188–193.

39) **Vorobyova V.** Protective Nanolayers on Steel formed by "Green" Volatile Compounds of Peach Pomace Extract and 3-Aminopropyltriethoxysilane from Gas–Vapor Phase. Proceedings “Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021)” is based on the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021). – P. 58–60.

- 40) **Vorobyova V.**, Skiba M., Chygyrynets' O., Fatyeyev Y. Apricot pomace extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution. Proceedings "Materials Science and Surface Engineering (MSSE2019)" is based on the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering. –P. 57–60.
- 41) **V.I. Vorobyova**, O.E. Chygyrynets'a, M.I. Skibab, Y.F. Fatyeyev. Self-assembled phenolic aldehyde as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel. Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали конференції КМН:-2017. – С. 108–110.
- 42) **Воробйова В.І.**, Трус І.М. Компонентний склад та окисно-відновні властивості продуктів переробки персика // XXIV Міжн. наук.-практ. конф. «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта-наука-виробництво-2021»(29–30 квітня 2021 р.), м. Харків, 2021. – С. 21–24.
- 43) **Vorobyova V.I.**, Skiba M.I., Motronyuk T.I. Investigations of the inhibitive effect of the apricot pomaces extract self assembling nanofilms on corrosion of carbon steel. The Intern. research and practice conf. «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019). Abstract book of participants of the Intern. Summer School and Intern. research and practice conference, 27-30 August 2019, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev. 2019. – P. 700.
- 44) **Vorobyova V.I.**, Chygyrynets' O.E., Skiba M.I. Valorization of the apricot pomace extract: phytochemistry, antioxidant and anticorrosive activities. Технологія-2019: XXII матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 26–27 квіт. 2019 р., м. Северодонецьк. Ч. I/[укл.: Тарасов В.Ю.]. – Северодонецьк: [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – P. 153–154.
- 45) Chygyrynets O., **Vorobyova V.**, Shakun A. Chemical Characterization of Apricot Pomace: A Possible Use of an Agricultural Waste // EastWest Chemistry Conference (EWCC2019, 13–15 November). Abstract book. – P-19. – P. 63–65.
- 46) **Vorobyova V.I.**, Motronyuk T.I., Fatyeyev Y.F., Trusoborodska O.M. Phytochemical screening and corrosion inhibitive behavior of ethanolic apricot pomace. Current chemical problems (CCP-2019): book of abstracts of the II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 19–21, 2019, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2019. – P. 155.
- 47) **Vorobyova V.** Chygyrynets' O., Zhuk T., Skiba M., Lopatina Y, Shakun A. Self-assembly on steel surface by using apricot pomace extract for corrosion protection. (EWCC2018, 10–12 October). Abstract book. – P-096. – P. 177.
- 48) **Vorobyova V.** Conversion of steel by monoterpene phenol model molecules: corrosion inhibition mechanism by thymol and carvacrol. Майбутній науковець – 2018 : матеріали всеукр. наук.-практ. конф. 14 груд. 2018 р., м. Северодонецьк. Ч. I / укладач В. Ю. Тарасов – Северодонецьк : Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2018. – С. 113.

49) **Vorobyova V.I.**, Chygyrynets O.E., Fateev Yu.F., Skiba M.I., Korzh M.N. Anti-Corrosion Film Formed on Carbon Steel Surface by Organosilanes from Gas-Vapor Phase / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра [Електрон. ресурс]: матеріали XV Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 11 квітня 2017 р./[редкол.: К. В. Михаленков (відпов. ред.) та ін.]. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017.

50) **Воробйова В.І.**, Чигиринець О.Е., Котляренко А.О. Синергетичний вплив силанів на протикорозійні властивості рослинного екстракту // II том збірника тез доповідей VIII Міжн. наук.-технічної конф. студентів, асп. та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпро, 2017. Т. II. – С. 85.

## АНОТОЦІЯ

Воробйова В.І. Інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2023.

Робота направлена на вирішення важливої науково-практичної проблеми підвищення корозійної стійкості металів в атмосферних умовах та водних нейтральних середовищах, за рахунок використання екологічно безпечних, багатокомпонентних за складом рослинних екстрактів та комбінаційних сумішей на їх основі із синергетичною сполукою — триалкоксисиланом.

Уперше розроблено обґрунтований підхід до створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук жовіт плодово-ягідних культур і прогнозування їх інгібувальних властивостей, який базується на використанні системи екстрагентів  $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}/0\text{--}40\%:25\text{--}30\%:15\text{--}25\%$  для вилучення широкого спектра органічних сполук з рослинної сировини, з урахуванням компонентного складу та антиоксидантної активності, закономірностей адсорбційної поведінки та механізму дії, зв'язку їх захисних властивостей з хімічними перетвореннями складових сполук у корозійних середовищах та поверхні металу. Продемонстровано зв'язок між антиоксидантною дією та інгібуючою здатністю рослинних екстрактів та запропоновано використання антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої ефективності рослинних екстрактів.

Уперше встановлено, що при використанні рослинних екстрактів як інгібіторів атмосферної корозії, пролонгований процес обумовлений сповільненою кінетикою випаровування летких сполук, утворенням адсорбованих шарів, їхніми хімічними та структурними перетвореннями на поверхні сталі. У нейтральному водному середовищі закономірністю формування захисної плівки є пролонгований процес формування продуктів реакції конденсації, а саме флаванол-антоціанових та флаванол-

альдегідних аддуктів, що, як наслідок, і викликає вторинне інгібування корозійного процесу та обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів. Встановлено ефективність використання екстрактів жомів плодово-ягідних культур як інгібіторів корозії вуглецевих сталей, міді та її сплавів в атмосферному середовищі при постійній вологості повітря і температурі без конденсації вологи на зразках і водних нейтральних корозійно-агресивних середовищах (98–99%) в інтервалі 20–50 °С у статичних умовах і у потоці рідини.

Розроблені комбінаційні інгібітори корозії на основі екстрактів жомів плодово-ягідних культур та 3-амінопропілтриетоксисилану, що забезпечують синергетичний ефект протикорозійної дії як чорних, так і кольорових металів. Доведена практична доцільність застосування нових інгібіторів корозії як присадки до змащувально-охолоджуючих рідин та лакофарбового покриття.

### ABSTRACT

Vorobiova V.I. Inhibitors corrosion of the metals of complex action based on natural organic compounds. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript. The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.17.14 "Chemical resistance of materials and protection against corrosion". - National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation work is aimed at solving the important scientific and practical problem of increasing the corrosion resistance of metals in atmospheric conditions and aqueous neutral environments, due to the use of environmentally safe, multi-component plant extracts and combination mixtures based on them with a synergistic compound - trialkoxysilane.

For the first time, a reasoned approach to the creation of corrosion inhibitors of complex action based on natural organic compounds of pulps of fruit and berry cultures and prediction of their inhibitory properties was developed, which is based on the use of the solvent system *i*-PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O/0–40%:25–30%:15–25% for the extraction of a wide range of organic compounds from plant raw materials, taking into account the component composition and antioxidant activity, patterns of adsorption behavior and mechanism of action, the connection of their protective properties with chemical transformations of constituent compounds in corrosive environments and metal surfaces. The connection between the antioxidant effect and the inhibitory capacity of plant extracts was demonstrated and the use of antioxidant activity as a prognostic parameter of the inhibitory efficiency of plant extracts was proposed.

For the first time the qualitative composition and quantitative content of the main classes of compounds extracted from plant raw materials by the solvent system *i*-PrOH:EtOH:H<sub>2</sub>O/45:30:25 (aldehydes (14,34–9,19%), ketones 1,07–7,7%), alcohols (1,5–8,4%), terpenes/ monoterpene phenols (8,06–12,34%) of

polyphenolic compounds are flavonoids, phenolic acids (16,59–21,12%), anthocyanins (10,7–17,75%), flavonols (9,9–14,75%). For the first time it was found that the volatile compounds of the obtained extracts of grape, apricot, peach and tomato cakes are 10 aldehydes (hexanal, heptanal, butanal, (*E,E*)-2,4-hexadienal, octanal, benzaldehyde, 2-phenylacetaldehyde, furfuraldehyde, vanillin), hexylacetate, alcohols, 2 ketones ( $\beta$ -ionone, 6-methyl-5-hepten-2-one) and 7 terpene compounds (linalool, limonene,  $\beta$ -cyclocitral, thymol, carvacrol, geraniol,  $\alpha$ -terpenyol).

For the first time, it was established that when plant extracts are used as atmospheric corrosion inhibitors, the prolonged process is caused by the slowed down kinetics of evaporation of volatile compounds, the formation of adsorbed layers, and their chemical and structural transformations on the steel surface. In a neutral water environment, the regularity of the formation of a protective film is a prolonged process of formation of condensation reaction products, namely flavanol-anthocyanin and flavanol-aldehyde adducts which, as a result, causes secondary inhibition of the corrosion process and determines the pro-inhibitory effect of plant extracts. The effectiveness of the use of fruit and berry pulp extracts as corrosion inhibitors of carbon steels, copper and its alloys in the atmospheric environment at constant air humidity and temperature without moisture condensation on samples and aqueous neutral corrosive environments (98–99%) in the range 20–50 °C in static conditions and in a liquid flow.

Combined corrosion inhibitors based on extracts of pulp of fruit and berry crops and 3-aminopropyltriethoxysilane have been developed, which provide a synergistic anti-corrosion effect of both ferrous and non-ferrous metals. The practical expediency of using new corrosion inhibitors as additives to lubricating and cooling fluids and paint coatings has been proven. It is established that the increase of inhibitory efficiency in the combined action of combinations of plant extracts of grape, apricot, peach and tomato cakes with organosilane is due to chemisorption processes with the formation of siloxane (Si-O-Si), (Si-O-C) and metalsiloxane bonds that promote the formation of a polymeric film on the metal surface, which consists of molecules of plant extract / compounds of their chemical transformation and the products of their copolymerization with organosilane.